

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

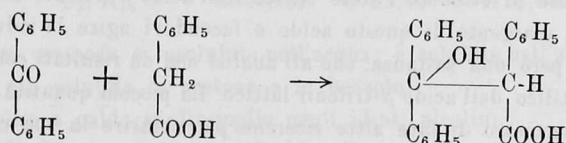
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'acido β-trifenil-lattico* (1). Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Per azione della luce, sopra una mescolanza di benzofenone ed acido fenil-acetico, il prof. Paternò e G. Chieffi (2) avevano ottenuto un composto dalla formula C₂₁H₁₈O₃, al quale attribuirono la costituzione di acido β-trifenil-lattico.

Ammisero cioè che il benzofenone e l'acido fenil-acetico si fossero combinati secondo lo schema seguente:



per analogia con altre simili condensazioni che avvengono fra composti che contengono il gruppo CO e quelli che contengono il gruppo CH₂.

Dal prof. Paternò ebbi un poco di questo acido, da lui ottenuto per la prima volta, per cercare di prepararne alcuni derivati, e per vedere se il suo comportamento chimico fosse in accordo con la formula di costituzione attribuitagli.

A questo scopo cercai dapprima di disidratare questo acido nella speranza di ottenere l'acido β-trifenil-acrilico, per confrontarlo con quello che era stato preparato da Heyl e Meyer (3).

Questi autori infatti, riscaldando a 220° il dicloro-difenil-metano con il cianuro di benzile, avevano ottenuto il nitrile dell'acido β-trifenil-acrilico, che per saponificazione, trasformarono nell'ammide e poi nell'acido β-trifenil-acrilico. Lo stesso acido ottennero saponificando l'etere metilico dell'acido β-trifenil-acrilico che si forma riscaldando a 220° il dicloro-difenil-metano con l'etere metilico dell'acido fenil-acetico. In questa ultima reazione, come prodotto secondario ottennero una sostanza, in cristalli rossi splendenti, che fonde a 150-151°, e che riconobbero per α-β-difenil-indone.

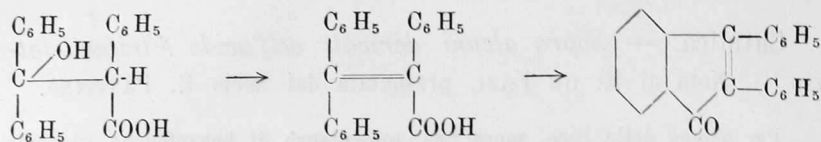
Per azione dell'anidride fosforica, sull'acido del prof. Paternò, ho ottenuto il difenil-indone di Heyl e Meyer. La formazione di questo prodotto conferma la costituzione attribuita all'acido β-trifenil-lattico. L'anidride fosforica avrebbe eliminato prima una molecola di acqua formando l'acido β-tri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Paternò e Ghieffi, Gazz. Chim. Ital., 40 (2) 323 (1910).

(3) Heyl e Meyer, Ber. 28, 2787 (1895).

fenil-acrilico, poi un'altra, dando luogo alla formazione del difenil-indone, secondo lo schema seguente:



Quantunque io non sia riuscito a trasformare l'acido β -trifenil-lattico in acido β -trifenil-acrilico, pur tuttavia ho ottenuto l'etere etilico dell'acido β -trifenil-acrilico, facendo passare una corrente di HCl gassoso attraverso ad una soluzione alcoolica dell'acido β -trifenil-lattico

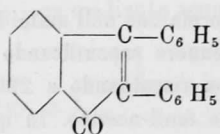
Ho tentato di ottenere l'etere etilico dell'acido β trifenil-lattico, preparando il sale d'argento di questo acido e facendovi agire lo ioduro di etile. Ho ottenuto però una sostanza, che all'analisi non dà risultati corrispondenti per l'etere etilico dell'acido β -trifenil lattico. La piccola quantità di sostanza non mi ha permesso di fare altre ricerche per chiarire la sua costituzione.

Ho anche tentato di fare la sintesi dell'acido β -trifenil-lattico con una reazione analoga a quella con la quale Rupe e Busolt (1) avevano preparato l'acido β -difenil-lattico.

Ho fatto agire, a caldo, il benzofenone e l'etere etilico dell'acido fenil-bromo-acetico in presenza di zinco, per ottenere l'etere etilico dell'acido β -trifenil-lattico; ma ho ottenuto un prodotto, difficile a purificarsi, sul quale, per ora, non ho fatto altre ricerche. Non avendo più acido β -trifenil lattico, sono costretto perciò a interrompere il lavoro finchè non ne avrò preparato dell'altro.

Azione dell'anidride fosforica sull'acido β -trifenil-lattico.

α - β -Difenil-indone.



Ho disciolto gr. 2 di acido β -trifenil-lattico in 800 cc. di xilene, e alla soluzione ho aggiunto poi circa gr. 10 di anidride fosforica. Ho lasciato reagire a b. m. per 5 ore. Dopo pochi minuti, la soluzione, che era incolora, è divenuta di colore giallo arancio-intenso.

Dopo avere distillato in corrente di vapore lo xilene, nel pallone rimane una sostanza semisolida, di colore granato. Estruendo questa con etere e

(1) Rupe e Busolt, Ber. 40, 4537 (1907).

facendo poi distillare il solvente, resta un olio che, per raffreddamento, cristallizza in prismi di colore rosso-granato.

Si discioglie, non molto, nell'alcool etilico bollente, e per raffreddamento non si deposita nulla.

Lasciando svaporare lentamente l'alcool, a temperatura ordinaria, si depositano dei bellissimoi prismi, ben formati, di colore rosso rubino. Fondono a 151-153°.

Da gr. 2 di acido β trifenil-lattico, si ottengono circa gr. 0,50 di questo prodotto.

Si dissecca a 100° e si analizza:

sostanza gr. 0,2283	CO ₂ gr. 0,7453	H ₂ O gr. 0,1064
donde %	trovato	C 89,03
C ₂₁ H ₁₄ O	calcolato	H 5,21
		C 89,40
		H 4,90

Questa sostanza è insolubile nell'acqua; è solubile nell'alcool etilico e metilico; più solubile in acetone e in benzolo.

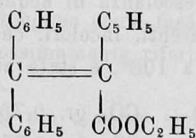
Neppure a caldo si discioglie negli idrati alcalini.

Con H₂SO₄ concentrato, a freddo, dà una bella colorazione verde-smeraldo; a caldo il colore verde passa prima al giallo-arancio, poi al rosso-rubino.

Non si decolora con anidride solforosa.

Ha caratteri identici all' α - β -difetil-indone che Heyl e Meyer (1) avevano ottenuto come prodotto secondario nella saponificazione dell'etere metilico dell'acido β -trifenil-acrilico.

Etere etilico dell'acido β -trifenil-acrilico.



Ho disciolto gr. 3 di acido β -trifenil-lattico in 300 cc. di alcool etilico; ed ho fatto passare attraverso a questa soluzione, una corrente di HCl gassoso, fino a completa saturazione. La reazione avviene con svolgimento di calore, e occorre raffreddare esternamente il recipiente. La soluzione da incolore, diviene di colore giallo-scuro.

Dopo aver lasciato stare per 12 ore, a temperatura ordinaria, ho distillato l'alcool, ed ho ripreso il residuo con una soluzione diluita di bicarbonato di sodio, fino a reazione alcalina. Precipita così una sostanza polverosa, di colore grigio scuro, solubile in acqua bollente, più solubile nell'alcool.

(1) Heyl e Meyer, loc. cit.

Dalla soluzione alcoolica, per aggiunta di acqua, precipita una sostanza fioccosa di colore bianco sporco.

È solubilissima in benzolo e acetone, anche a freddo.

Si cristallizza da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1). Si hanno, così, degli aghetti bianchi, che fondono a 119-120°.

La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

sostanza gr.	0,2081	CO ₂ gr.	0,6404	H ₂ O gr.	0,1136
donde %	trovato	C	83,93	H	6,10
C ₂₃ H ₂₀ O ₂	calcolato	C	84,20	H	6,10

Questo etere dà, con H₂SO₄ concentrato, a freddo, una bella colorazione verde smeraldo, che, per riscaldamento, passa al rosso arancio e poi al rosso rubino.

*Azione dello ioduro di etile
sul sale d'argento dell'acido β-trifenil-lattico.*

Su gr. 5,2 del sale d'argento dell'acido β-trifenil-lattico, ben disseccato, in 20 cc. di alcool, ho fatto agire, a caldo, per 1 ora, cc. 15 di ioduro d'etile.

La soluzione, da incolore, diviene di colore giallo pallido, e al fondo del recipiente si deposita lo ioduro d'argento. Filtro, lavo bene con alcool bollente; poi distillo tutto l'alcool e lo ioduro d'etile, che non ha reagito. Rimane così un olio, denso, di colore rosso scuro, che per raffreddamento cristallizza. Si discioglie molto facilmente in alcool etilico.

Anche questo prodotto, così ottenuto, si colora, a freddo, con H₂SO₄ concentrato, in un bel verde smeraldo; a caldo passa dal colore arancio al rosso rubino.

Si cristallizza da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1). Si hanno, così, dei grossi prismi trasparenti, incolori, che fondono a 116-119°.

La sostanza, disseccata a 100°, è stata analizzata:

I sostanza gr.	0,2419	CO ₂ gr.	0,7318	H ₂ O gr.	0,1339
II sostanza gr.	0,2561	CO ₂ gr.	0,7746	H ₂ O gr.	0,1403
III sostanza gr.	0,2390	CO ₂ gr.	0,7232	H ₂ O gr.	0,1336

donde %	trovato:
	C 82,51 — 82,49 — 82,53
	H 6,19 — 6,13 — 6,25

I risultati analitici ottenuti sono molto differenti dal calcolato per la formula C₂₃H₂₂O₃, dell'etere etilico dell'acido β-trifenil-lattico, per la quale si calcola

C % 79,8 H % 6,3.

Per ora non saprei che formula attribuire a questa sostanza: esperienze che mi propongo di eseguire in seguito, potranno forse chiarirne la costituzione.