

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. — *Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni* ⁽¹⁾.

Nota di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I risultati ottenuti da Ciamician e Silber nello studio dei fenomeni di autossidazione che molte sostanze presentano alla luce, mi invogliarono ad esaminare il comportamento di qualcuno dei composti appartenenti alla serie dei terpeni, sotto l'azione diretta della luce solare, in presenza di ossigeno.

Autossidazione del citronellale.

In 10 palloni, della capacità di 3 litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce in ciascuno gr. 5 di citronellale, purificato attraverso al suo derivato bisolfidico, con 100 cc. di acqua, dal giugno all'ottobre. Il citronellale scomparve quasi completamente ed il liquido assunse una colorazione giallognola.

All'apertura dei palloni si nota forte aspirazione; il liquido è fortemente acido (per neutralizzare il contenuto di uno di essi, occorrono 33 cc. di carbonato sodico normale). Tutto il prodotto dell'ossidazione venne distillato in corrente di vapore, fino a reazione debolmente acida del distillato, dividendolo così in due parti.

Parte volatile. Il distillato, che ha reazione acida ed odora di pulegone, viene neutralizzato con carbonato sodico; indi, nuovamente sottoposta a distillazione, per separare gli acidi dalle sostanze neutre.

Il residuo della distillazione, che contiene i sali sodici degli acidi volatili, concentrato a piccolo volume e precipitato frazionatamente con nitrato di argento, dà una serie di sali la cui composizione varia tra quelle dei sali argentici degli *acidi acetico* ed *epitilico*.

Le ultime frazioni contenevano molto formiato sodico, che fu distrutto facendolo bollire fino al cessare dell'annerimento.

Analisi:

Sostanza	4,438	mgr.	danno:	argento	2,001	mgr.
"	5,721	mgr.	"	"	2,714	mgr.
"	4,096	mgr.	"	"	2,169	mgr.
"	3,944	mgr.	"	"	2,368	mgr.
"	4,291	mgr.	"	"	2,783	mgr.
Trovato					Calcolato per	
I	II	III	IV	V	$C_7H_{13}O_2 Ag$	$C_8H_{15}O_2 Ag$
Ag. 45,09	47,44	52,94	60,04	64,86	45,09	64,60

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale di Bologna.

La parte acquosa volatile, contenente le sostanze neutre, venne concentrata a piccolo volume per distillazioni successive; alle ultime operazioni si separò, nel liquido condensato, un olio giallognolo, più leggero dell'acqua, di odore fortemente aromatico (gr. 3) che distillò fra 190 e 220°, a pressione ordinaria. Trattato, in soluzione idroalcolica, con un eccesso di cloridrato di semicarbazide ed acetato potassico, si combinò per la maggior parte in una massa cristallina, bianca, la quale, separata alla pompa e cristallizzata molte volte dall'alcool metilico, si scisse in due corpi, diversi fra loro per solubilità. Il composto predominante, che è il meno solubile, cristallizza in aghi, i quali fondono a 184-85° e corrispondono al semicarbazone del *mentone* ⁽¹⁾.

Analisi:

Sostanza	4,667 mgr.;	CO ₂	10,49 mgr.;	H ₂ O	4,30;
"	5,964 mgr.;	azoto,	misurato a 9° e 765 mm. 0,975 cc.		
	Trovato		Calcolato per	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	
C	62,47			62,50	
H	10,31			10,02	
N	19,84			19,90	

In quantità minore si ottiene un semicarbazone, notevolmente più solubile, il quale cristallizza dall'alcool metilico diluito in prismetti, fondenti a 206-07° e che è, per la sua composizione, corrispondente ad un chetone C₁₀H₁₈O, isomero quindi del *mentone* e del *citronellale*, ma non coincidente, a quanto mi consta, con alcuno dei chetoni di tale formola, conosciuti finora in questa serie.

Analisi:

Sostanza	4,725 mgr.;	CO ₂	10,85 mgr.;	H ₂ O	4,34 mgr.;
"	3,522 mgr.;	azoto,	misurato a 10° e 761 mm. 0,581 cc.		
	Trovato		Calcolato per	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	
C	62,62			62,50	
H	10,28			10,02	
N	19,95			19,90	

Non tutto l'olio, messo a reagire colla semicarbazide, si combinò con questa; rimase inalterata una parte (gr. 0,5) che, recuperata col vapor d'acqua, non si combinò affatto, rimettendola ancora collo stesso reattivo e lasciandola per 8 giorni. Nella supposizione che si trattasse dell'*isopulegolo*, il quale può originarsi, per isomerizzazione, dal *citronellale* ⁽²⁾ l'olio fu, per essere meglio identificato, ossidato con acido cromico, in soluzione acetica ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Wallach. Berichte, 28 (1895), pag. 1963 e Beckmann, Ann. 229 (1896), pag. 366.

⁽²⁾ Tiemann. Berichte, 29 (1896), pag. 913.

⁽³⁾ loc. cit.

Il prodotto dell'ossidazione, distillato in corrente di vapore, è l'*isopulegone* e dà un semicarbazone il quale, purificato dall'alcool metilico diluito, fonde, come quello dell'isopulegone, a 173° (¹).

Analisi:

Sostanza	4,799 mgr.;	CO ₂	11,14 mgr.;	H ₂ O	4,08 mgr.;
"	2,920 mgr.;	azoto,	misurato a 9° e 766 mm. 0,482 cc.		
	Trovato		Calcolato per C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O		
C	63,31		63,13		
H	9,51		9,15		
N	20,14		20,10		

L'acqua, distillata con l'olio sopradescritto, dava fortemente la reazione di Lieben, dimostrando la presenza di una notevole quantità di *acetone*; questo fu poi identificato meglio, combinandolo con la *p*-bromofenilidrazina, con cui esso diede il caratteristico *p*-bromofenilidrazone, che si ebbe, dall'etere petrolico, in laminette gialle, lucenti, fondenti a 93-94° (²).

Analisi:

Sostanza	0,1344 gr.;	azoto,	misurato a 16° e 760 mm. ; 14,44 cc.	
	Trovato		Calcolato per C ₉ H ₁₁ BrN ₂	
N	12,47		12,34.	

Parte non volatile. La parte non volatile, residuo della distillazione col vapor d'acqua, del prodotto totale dell'autossidazione, reagiva fortemente acida. Filtrata dalla piccola quantità di resina formatasi e scolorata con nero animale, diede, per evaporazione a bagno-maria, un olio denso, il quale si rapprese, lentamente, in piccola parte, in cristalli, che, separati alla pompa, dopo purificazione dall'acqua, fondevano a 84° ed avevano la composizione dell'*acido β-metiladipico*.

Analisi:

Sostanza	6,676 mgr.;	CO ₂	12,88 mgr.	H ₂ O	4,52 mgr.
	Trovato		Calcolato per C ₇ H ₁₂ O ₄		
C	52,62		52,47		
H	7,57		7,55.		

La parte rimasta liquida venne ripresa con acqua, in cui non si scioglieva però completamente e la soluzione acida, filtrata dall'olio rimasto indisciolti, fu precipitata, frazionando, con nitrato di argento. Dalla frazione mediana, presumibilmente la più pura, venne messo in libertà, con idrogeno solforato, l'acido, il quale è un olio giallognolo non cristallizzabile, e che

(¹) loc. cit., pag. 925.

(²) Neufeld, ann. 248, pag. 95.

dà un sale argentino bianco, poco solubile in acqua, stabile alla luce, corrispondente, per tali proprietà e per la composizione, a quello dell'*acido diossicitronellico* (1).

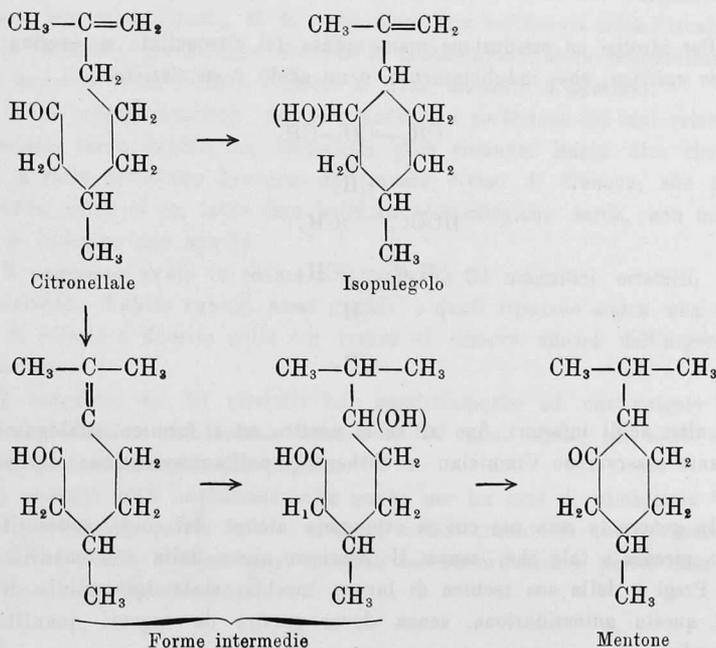
Analisi:

Sostanza 4,954 mgr.; CO₂ 7,05 mgr.; H₂O 2,73 mgr.; Ag 1,725 mgr.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Ag.
C	38,81	38,59
H	6,16	6,15
Ag	34,82	34,69

I sali argentici, ottenuti dalle altre frazioni, hanno composizione analoga. L'olio non solubile in acqua bolle tra 122 e 158° alla pressione di 32 mm. e dà intensamente la reazione di Lieben. Non fu, per la sua piccola quantità, studiato ulteriormente.

Il comportamento del citronellale nell'autossidazione alla luce è dunque piuttosto complesso. Da una parte si formano prodotti di isomerizzazione, che questa aldeide dà pure o per azione di alcuni acidi e dell'anidride acetica, come l'*isopulegolo* (2), o durante l'ossidazione con acido cromico, come il *mentone* (3).

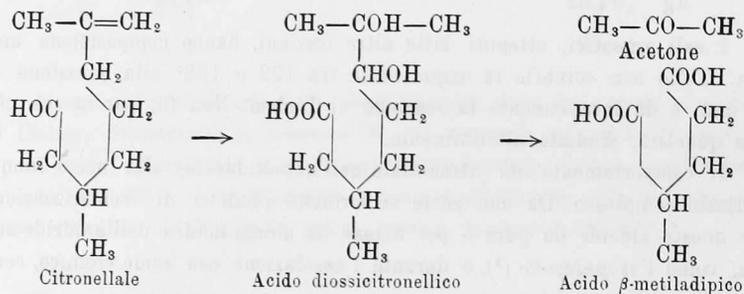


(1) Semmler, Berichte, 26, pag. 2257.

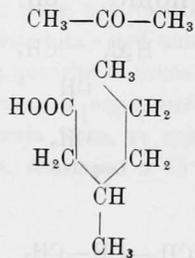
(2) Tiemann e Schmidt. Berichte, 29 (1896), pag. 913.

(3) Gli stessi; Barbier e Bouveault, Compt. Rend., 122, pag. 737; Bouveault, Bl. III, 23 (1900), pag. 463.

Fra i prodotti di isomerizzazione è pure presente, in piccola quantità, un altro corpo di formula $C_{10}H_{18}O$, non identificato per alcuno di quelli conosciuti. D'altra parte si producono i veri derivati di ossidazione, come l'*acido diossicitronellico*, preparato per la prima volta da Semmler, dall'aldeide, per azione del permanganato diluito e freddo ⁽¹⁾, l'*acetone* e l'*acido β-metiladipico*, che furono ottenuti dallo stesso autore per ossidazione dell'ossiacido, col miscuglio cromatico in soluzione diluita ⁽²⁾.



Per idrolisi ed ossidazione meno spinta del citronellale si origina poi l'*acido eptilico*, che, indubbiamente, è un acido β-metilesilico.



e gli altri acidi inferiori, fino all'acido acetico ed al formico, analogamente a quanto osservarono Ciamician e Silber ⁽³⁾ nell'autossidazione dell'acido oleico.

In genere la resa con cui si ottengono alcuni dei corpi sudescritti è molto piccola e tale che, senza il prezioso aiuto della microanalisi del prof. Pregl e della sua tecnica di lavoro, sarebbe stato impossibile di seguire questa autossidazione, senza dover partire da ingenti quantità di materiale.

⁽¹⁾ Semmler, Berichte, 26, pag. 2257.

⁽²⁾ Idem.

⁽³⁾ Accad. Lincei, vol. 23, 1° semestre (1904), pag. 118.