

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. — *Azione della luce su benzofenone ed acido butirrico* (1). Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il prof. Paternò, come ha accennato in questi Rendiconti (2), ha dato a me l'incarico di studiare i prodotti che si formano, per azione della luce, su una mescolanza di benzofenone ed acido butirrico normale.

Il 10 febbraio 1915, fu aperto un tubo che era stato esposto alla luce dal 28 giugno 1909 al 10 aprile 1910, contenente 80 gr. di acido butirrico normale e 50 gr. di benzofenone.

Nell'aprire il tubo si è notato svolgimento di gas, che ha continuato per qualche minuto, e che si è riconosciuto per anidride carbonica.

Il liquido è di colore giallo arancio intenso; la sostanza solida depositatasi al fondo del tubo è di colore giallo sporco; filtrata alla pompa e disseccata, pesa gr. 19, e così impura fonde a 170-176°. Dall'alcool bollente si deposita cristallizzata in prismi, che fondono a 184-186°: si tratta quindi di benzopinacone.

Il liquido, dopo aggiunta di una soluzione di carbonato di potassio, fino a reazione alcalina (si è inteso un forte odore di frutta) si è estratto con etere. Distillato il solvente rimane un olio leggero, di odore caratteristico, che il prof. Paternò ha riconosciuto per butirrato di propile (3).

Le acque, dopo estratte con etere, si acidificano con HCl diluito. In fondo al recipiente si deposita una sostanza rossa vischiosa (gr. 11). Le acque madri, dopo un giorno, sono ancora lattiginose, ma estratte con etere lasciano poche gocce di residuo oleoso.

Con una piccola porzione di questo acido così impuro, si fa il sale d'argento, e si analizza:

sostanza gr. 0,0473 Ag gr. 0,0133 Ag % 28,11.

Per il butirrato d'argento ($C_4H_7O_2Ag$) si calcola Ag % 55,38.

Per un composto di 1 mol. di butirrato d'argento + 1 molec. di benzofenone ($C_{17}H_{17}O_3Ag$) si calcola Ag % 28,65.

Circa 5 gr. di questo acido, così oleoso, si fa bollire con acqua di barite, ma non si discioglie che una piccolissima porzione.

La soluzione acidificata con HCl diluito, deposita poche gocce oleose, che hanno odore di acido butirrico.

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

(2) Paternò, questi Rendiconti. 2/ (1), 674 (1915).

(3) Paternò, loc. cit.

La parte indisciolta si fa bollire con pochissimo alcool, ma soltanto una piccola parte si discioglie. La porzione indisciolta in acqua di barite e in alcool, si tratta con carbonato sodico. La soluzione filtrata si acidifica con HCl diluito. Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si raccoglie su filtro e si lava molto bene con acqua. Dopo averla disseccata in essiccatore per due giorni, se ne determina il punto di fusione: a 120° incomincia a diventare rossa e a 130° circa si fonde in una goccia oleosa rossa.

Questo acido si analizza:

Sostanza gr. 0,2044 , CO₂ gr. 0,5531 , H₂O gr. 0,1196

Donde %:

	Trovato	Calcolato per 1 molec. di ac. butirrico + 1 molec. di benzofenone (C ₁₇ H ₁₈ O ₂)
C	73,44	75,6
H	6,66	6,51

Con una porzione dell'acido così purificato si fa il sale d'argento; si fa disseccare e si analizza:

sostanza gr. 0,0955 Ag gr. 0,0276.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₇ O ₂ Ag
Ag	28,90	28,65

Il rimanente degli 11 gr. di acido greggio si discioglie in acqua con qualche goccia d'ammoniaca. Quindi si aggiunge nitrato d'argento. Precipita così il sale d'argento in fiocchi gelatinosi di colore giallo bruno. Si lascia in essiccatore, nel vuoto, per 5 giorni.

Una determinazione d'argento, non avendo dato buoni risultati, si purifica questo sale lasciandolo per 1 giorno in presenza di alcool etilico a freddo. Si filtra e si lava bene con alcool; questo passa colorato in giallo pallido; e distillato rimangono poche gocce di un olio di colore rosso bruno, con odore di acido butirrico.

Il sale d'argento, così purificato, si dissecca nel vuoto, in presenza di acido solforico, poi a 100° fino a peso costante e si analizza:

sostanza gr. 0,1848 Ag gr. 0,0532

sostanza gr. 0,2361 CO₂ gr. 0,4681 H₂O gr. 0,0937

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₇ O ₂ Ag
Ag	28,79	28,65
C	54,07	54,10
H	4,44	4,50

Il medesimo sale d'argento (circa gr. 1,22), si tiene in sospensione in pochi c. c. di alcool e si aggiungono poi c. c. 7 di HCl N/2.

Dopo aver riscaldato a b. m. per 1 ora circa, si deposita il cloruro di argento. Si lascia ancora a b. m. per 1 ora, poi si filtra. Il liquido filtrato è di colore giallo bruno, e per aggiunta di acqua precipita una sostanza del medesimo colore. Le acque madri anche dopo 3 giorni sono lattiginose. Si estrae tutto con etere, e si distilla poi il solvente: rimane allora un olio di colore rosso bruno, che dopo qualche giorno è ancora semi-solido. Si discioglie tutto in poca ammoniacca e si estrae nuovamente con etere. La soluzione ammoniacale, dopo aver scacciato l'etere, si acidifica con HCl diluito. Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si filtra e si lava bene con acqua. Sono dei cristalli non ben definiti e frantumati, che a 75° incominciano a colorarsi in giallo arancio, e a 125-130° fondono in un liquido di colore rosso.

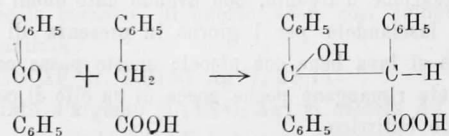
L'acido, così purificato, è solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio. In H₂SO₄ concentrato si discioglie colorando la soluzione in rosso.

Dai risultati analitici ottenuti e dai fatti osservati posso concludere che il benzofenone e l'acido butirrico normale, hanno dato luogo a due reazioni ben distinte:

1°) formazione di butirrato di propile, con la quale si spiega la presenza di anidride carbonica e la formazione di benzopinacone;

2°) sintesi di un acido per addizione di una molecola di benzofenone con una di acido butirrico.

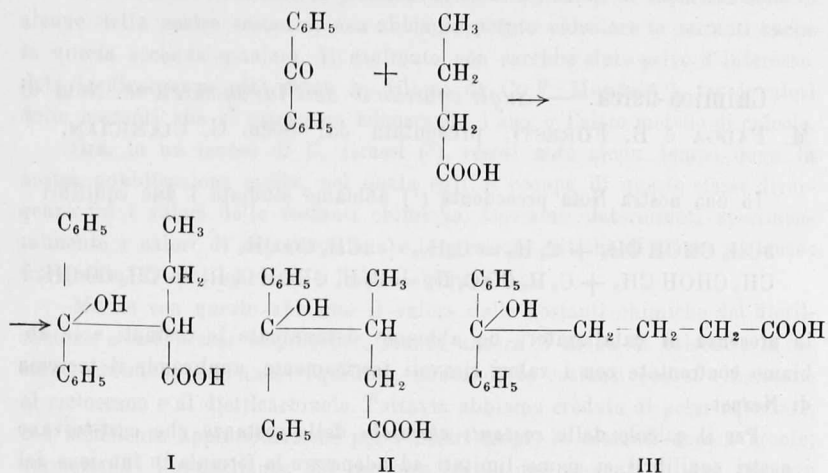
Già Paternò e Chieffi (*) avevano avuto formazione di un ossiacido da una reazione analoga; e cioè da benzofenone ed acido fenil-acetico avevano ottenuto l'acido β-trifenil-lattico, secondo lo schema seguente:



È molto probabile quindi che tra acido butirrico e benzofenone sia avvenuta una reazione simile.

In questo caso però è possibile la formazione di tre composti a seconda che il legame tra il CO del benzofenone ed un carbonio dell'acido butirrico, è in posizione α, β o γ, rispetto al carbossile, secondo lo schema seguente:

(*) Paternò e Chieffi, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 523 (1910).



La formazione del primo poteva sembrare la più probabile, ma essendo riuscito in questi giorni a fare la sintesi appunto dell'acido α etil- β -difenil-lattico, posso affermare fin da ora che non è identico a questo, poichè ha punto di fusione e proprietà diverse: presto renderò noti i risultati di queste esperienze che ho ancora in corso.

La formula terza non è da escludersi completamente, ma è difficile che si sia formato un acido di questo tipo, perchè in queste sintesi il gruppo CH_3 reagisce molto difficilmente, così, per es., se si espongono alla luce benzofenone ed acido acetico, si ottengono i prodotti inalterati (1).

È quindi molto probabile che l'acido che ho descritto, ottenuto per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e acido butirrico normale, abbia la formula II, sia cioè l'acido β -metil- γ -ossi- γ -difenil-butirrico.

(1) Paternò e Chieffi, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 322 (1910).