

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

Chimica. — *Alcuni derivati dell'acido cinnamico: Sintesi dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico e dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico.*  
Nota di R. DE FAZI (1), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La sintesi degli acidi cinnamici, contenenti gruppi diversi nelle posizioni  $\alpha$  e  $\beta$ , è interessante, non soltanto perchè da questi si possono ottenere gli indoni, ma ancora più per i notevoli casi di stereoisomeria che essi presentano (2).

Molti di questi acidi sono conosciuti: Schroeter (3), per azione dello iodoacetato di etile ed ossido di magnesio sull'acetofenone, ha ottenuto l'etere etilico dell'acido  $\beta$ -metil- $\beta$ -fenil-lattico; e da questo l'acido corrispondente e quindi l'acido  $\beta$ -metil-cinnamico.

Rupe e Busolt (4) ottennero lo stesso acido per azione del bromo acetato di etile sull'acetofenone, in presenza di polvere di zinco.

Questi Autori inoltre, facendo reagire il bromoacetato di etile sul benzofenone, hanno ottenuto l'etere etilico dell'acido  $\beta$ -difetil-lattico, e da questo l'acido corrispondente e poi l'acido  $\beta$ -fenil-cinnamico.

Con reazioni analoghe, più tardi, Rupe, Steiger e Fiedler (5) fecero la sintesi dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico e dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -metil-cinnamico.

Io, come ho già descritto in altra Nota (6), per azione dell' $\alpha$ -bromobutirrato di etile sul benzofenone, in presenza di polvere di zinco, ho ottenuto l'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico.

Per saponificazione di questo etere sono ora passato all'acido corrispondente. Era interessante, per me, di conoscere l'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico perchè volevo confrontarlo con il composto ottenuto per azione della luce sul benzofenone ed acido butirrico. Il punto di fusione diverso ed altre proprietà hanno confermato quanto già esponevo nella mia Nota (7).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità.

(2) Rupe, Steiger e Fiedler, Ber. 47, (1), 66 (1914); Stoermer e Voht, Lieb. Ann. 409, 37 (1915).

(3) Schroeter G., Ber. 37 (1), 1091, (1914); ibidem. 40 (2), 1589, (1907).

(4) Rupe e Busolt, Ber. 40 (4), 4538, (1907).

(5) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

(6) Rend. Acc. Lincei, 24 (2), 150 (1915); Gazz. Chim. It. 45 (2), 143 (1915).

(7) Rend. Acc. Lincei, 24 (1), 942, (1915); Gazz. Chim. It. 45 (1), 6 (1915).

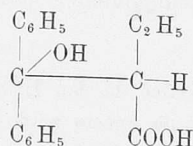
La saponificazione dell'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico, con KOH in alcool metilico, non dà buoni risultati, poichè decompone l'etere e si ottengono soltanto piccole quantità di acido. Perciò, per passare dall'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico all'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico, ho preferito seguire altra via.

Per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico ho avuto con ottimo rendimento l'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico; e saponificando poi questo con KOH, sono passato all'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico.

L'anidride fosforica sull'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico ha reagito in modo analogo: ho così ottenuto l'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico. E saponificando poi questo etere con KOH, sono passato all'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico, identico a quello che Rupe Steiger e Fiedler <sup>(1)</sup> ebbero per altra via.

Per riduzione poi, con amalgama di sodio, dei due acidi  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico, ed  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico ho ottenuto gli acidi  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico (acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-propionico) e  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico (acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-propionico).

*Acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico*



L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico è stato preparato secondo le indicazioni già date in altra mia Nota <sup>(2)</sup>.

Si è prima provato a saponificare questo etere con HCl (peso spec. 1,19), in tubo chiuso, a 150°, poichè Rupe Steiger e Fiedler <sup>(3)</sup> sono riusciti a saponificare l'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico, in questo modo.

Gr. 10 di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico e cc. 10 di HCl conc. sono stati messi in un tubo chiuso, a 150°, per 3 ore. Però l'etere si è decomposto e si è riusciti a separare soltanto piccole quantità di acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico. Quindi l'acido cloridrico in queste condizioni decompone in parte l'etere ed in parte lo saponifica, eliminando poi una molecola di acqua per formare l'acido cinnamico.

(1) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

(2) Acc. Lincei, 24, (2), 150 (1915); Gazz. Chim. It. 45 (2), 143 (1915).

(3) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

La saponificazione dell'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico con KOH in alcool metilico ha dato non buoni risultati ma migliori.

Con differenti soluzioni di KOH in alcool metilico (5 %, 8 %, 10 %, 12 %) sono state ottenute soltanto piccole quantità di acido.

Il maggiore rendimento si ha nel seguente modo:

Si disciolgono 10 gr. di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bollire per 3 ore. La soluzione, dal colore giallo, passa al giallo intenso, poi al colore arancio.

Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl diluito. Precipita così una sostanza in fiocchi bianchi. Si cristallizza da una mescolanza in parti eguali di alcool e acqua. Si ottengono allora piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 179-180°.

La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1878: CO<sub>2</sub> gr. 0,5196; H<sub>2</sub>O gr. 0,1148.

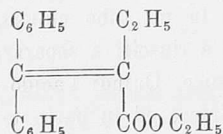
Dnnde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C	75,46	75,60
H	6,84	6,60

L'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico dà con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone per azione dell'acido solforico, allo stesso modo con cui ho ottenuto questo indone dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil lattico.

L'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo, cloroformio ed etere acetico.

*Etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico*



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico in 100 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. di anidride fosforica.

La reazione si fa in un pallone da 300 cc., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a CaCl<sub>2</sub>. Già a freddo, la soluzione si colora in giallo verde. Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta poi la soluzione benzenica e si distilla il solvente. Rimane un olio colorato in giallo, che dopo qualche giorno cristallizza. La sostanza così ottenuta, disciolta in molto alcool, cristallizza, dopo parecchi giorni, in grossi prismi, ben formati, incolori e lucenti, che fondono a 88-89°.

La sostanza, dopo averla lasciata in essiccatore, nel vuoto, si analizza: Sostanza gr. 0,1928: CO<sub>2</sub> gr. 0,5742; H<sub>2</sub>O gr. 0,1284.

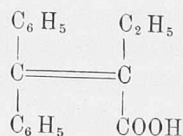
Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C	81,22	81,40
H	7,45	7,14

L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico dà, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. a freddo, una bella colorazione verde-smeraldo. E da questo etere, per azione dell'acido solforico, si può ottenere l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone, allo stesso modo con cui è stato ottenuto dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico.

L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

*Acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico*



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH.

Si fa bollire per 4 ore. La soluzione, dal colore giallo, passa al giallo intenso e poi al colore arancio. Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto.

Si raffredda e si acidifica con HCl diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi.

Si cristallizza da una mescolanza in parti uguali di alcool ed acqua. Si ottengono così dei piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 159-160°. La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1808: CO<sub>2</sub> gr. 0,5352; H<sub>2</sub>O gr. 0,1082.

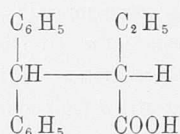
Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	80,73	80,95
H	6,69	6,34

L'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico dà, con H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. Da questo acido si può ottenere l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico, dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico e dall'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico.

L'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio; meno in etere acetico.

*Acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico*  
(acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-propionico)



Si disciolgono 2 gr. di acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico in 50 cc. di una soluzione acquosa di NaOH (al 10 %), e si aggiungono poi 20 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa reagire a b. m. per 2 ore. Si aggiunge quindi HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica poi con HCl diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi, che fondono a 165-166°.

Questo acido cristallizzato da una mescolanza di alcool ed acqua, in parti eguali, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 167-168°. La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2048: CO<sub>2</sub> gr. 0,6024; H<sub>2</sub>O gr. 0,1348.

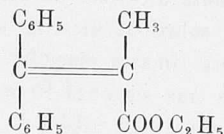
Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	80,22	80,30
H	7,37	7,10

L'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difetil-lattico e  $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-cinnamico, non si colora, a freddo, con H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> concentrato.

È una sostanza molto solubile in alcool metilico ed etilico, in benzolo e cloroformio.

*Etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico*



L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico è stato preparato secondo le istruzioni di Rupe, Steiger e Fiedler (1).

Si disciolgono 10 gr. di questo etere in 100 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. d'anidride fosforica. La reazione si fa, in un pallone da 300 cc., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a CaCl<sub>2</sub>. Già a freddo la soluzione si colora in giallo-verde. Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta la soluzione benzenica e si distilla poi il solvente. Rimane un olio colorato in giallo, che per raffreddamento cristallizza in ciuffi di aghi, che fondono, così impuri, a 85-86°. Ricristallizzati dall'alcool, si ottengono prismi ben formati incolori e lucenti, che fondono a 87-88°.

La sostanza, lasciata in essiccatore, nel vuoto, si analizza:

Sostanza gr. 0,2104; CO<sub>2</sub> gr. 0,6264; H<sub>2</sub>O gr. 0,1312.

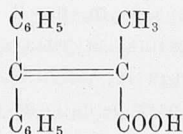
Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C	81,19	81,20
H	6,98	6,70

L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico dà, a freddo, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., una bella colorazione verde smeraldo. E da questo etere, per azione dell'acido solforico, si può ottenere l' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto (2) dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico.

L'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico. benzolo e cloroformio; meno in etere acetico.

*Acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico*



Si disciolgono 10 gr. di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bol-

(1) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

(2) Rend. Acc. dei Lincei, 24 (2), 343 (1915).

lire per 3 ore. Si raffredda poi la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl dil., sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi. Si cristallizza da una mescolanza, in parti eguali, di alcool e acqua. Si ottengono così dei prismi bianchi, che fondono a 162-163°.

La sostanza, dissecata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2246: CO<sub>2</sub> gr. 0,6628; H<sub>2</sub>O gr. 0,1204.

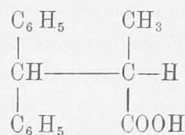
Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C	80,49	80,64
H	6,00	5,92

L'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico, dà a freddo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone, per azione dell'acido solforico, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difetil-lattico e dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico (1).

Questo acido è identico a quello che Rupe Steiger e Fiedler (2) ottennero per altra via.

*Acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico*  
(acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difetil-propionico)



Si disciolgono 2 gr. di acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico in 50 cc. di una soluzione di Na OH (al 10 %) e si aggiungono 20 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa reagire a b. m. per 2 ore. Si aggiunge HCl dil., fino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica quindi con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi. Questo acido, cristallizzato da una mescolanza, in parti eguali, di alcool ed acqua, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 164-165°.

(1) Rend. Acc. dei Lincei, 24 (2), 343 (1915).

(2) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.



La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2102; CO<sub>2</sub> gr. 0,6152; H<sub>2</sub>O gr. 0,1308.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	79,82	80,00
H	6,96	6,70

L'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico e  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico, non si colora in verde smeraldo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato.

È una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

Chimica. — *I composti molecolari di addizione in chimica organica* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La descrizione del comportamento degli elementi chimici, che forma il tema precipuo della chimica generale, presenta oggidì tre lacune che saranno col tempo colmate in seguito ai tentativi tendenti ad estendere le nostre conoscenze. Esse sono: i complessi inorganici, i composti intermetallici e i composti molecolari organici di addizione. Sui complessi inorganici, i numeri di coordinazione del Werner, illustrati da numerose e profonde ricerche sperimentali, hanno portato molta luce, tanto che, senza tema di errore, si può affermare costituire essi il più ardito tentativo di sistematica scientifica, dopo la legge periodica di Mendelejeff e Lothar Meyer. Lo stesso non si può dire dei composti intermetallici o di quelli molecolari organici. Le comuni opinioni sulla valenza sono insufficienti nel più dei casi. È noto come alcuni composti intermetallici sfuggano anche alla legge delle proporzioni multiple, rendendo così di attualità la celebre polemica fra Berthollet o Proust sui limiti nelle proporzioni delle combinazioni chimiche.

Come afferma Tamman (2), il concetto di valenza ha dato frutti abbondanti in due grandi gruppi di composti chimici, quelli del carbonio e dei sali inorganici. Questi ultimi, soprattutto, sono vincolati da regole molto semplici, in cui ha un'importanza relativa il carattere chimico dell'elemento. Confrontando, invece, l'elenco dei composti intermetallici, riportato nelle pp. 222 e 223 dell'opera del Tamman, testè nominata, si vede che, dei 150 composti circa ivi contenuti, solo 35 si possono chiarire in base alla valenza

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità Pubblica, Roma.

(2) Cfr. *Lehrbuch der Metallographie*: Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen, pag. 229. Leipzig 1914.