

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. FIO BEFANI

1919

Chimica. — *Azioni chimiche della luce* (1). Nota di E. SER-
NAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per invito di Ciamician e Silber, ho compiute alcune ricerche sull'azione chimica della luce, a complemento di studii fatti per il passato da questi autori, e ne espongo i risultati.

AUTOSSIDAZIONI.

Data la facilità con la quale l'acido ossalico si autossida alla luce, in presenza di ossigeno (2), interessava vedere se questa sostanza potesse servire a provocare l'ossidazione di sostanze per se stesse non autossidabili, in analogia con quanto fanno alcuni idrocarburi aromatici facilmente attaccabili dall'ossigeno, sotto l'azione della luce (3).

Alcool etilico ed acido ossalico. — L'esposizione venne fatta entro fiaschi da due litri, riempiti con ossigeno e contenenti ciascuno 2,5 gr. di alcool etilico, 4 gr. di acido ossalico e 100 di acqua, dal gennaio al novembre.

All'apertura dei recipienti, si notò una forte pressione nell'interno e la presenza di notevole quantità di anidride carbonica. Il liquido, che odorava di aldeide acetica, venne distillato fino a separazione completa della parte volatile, che venne neutralizzata con carbonato sodico normale, del quale vennero impiegati, per il contenuto di due palloni, 29 cmc. corrispondenti a gr. 1,74 di acido acetico. Il liquido neutralizzato e trattato con nitrato di argento, dà indizio di *acido formico* per l'annerimento che si produce nell'ebullizione, ed inoltre il sale dell'*acido acetico*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
Ag %	64,48	64,66

Questa autossidazione indiretta dell'alcool etilico è analoga a quella che si produce in presenza di paraxilolo, che funziona da induttore di ossigeno (4).

Glicerina ed acido ossalico. — Si esposero in palloni da 2 litri. 4 gr. di glicerina con 4 gr. di acido ossalico e 100 di acqua, dal gennaio al novembre. Aprendo i palloni si nota forte pressione e la presenza di anidride carbonica in quantità. Il liquido venne trattato con acqua di calce fino a

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) *Zeitsch. für phys. chem.*, vol. 31, pag. 142. Ciamician e Silber, questi Rendiconti, vol. XXIII, 1° sem. pag. 142 (1913).

(3) Ciamician e Silber, questi Rendiconti, vol. XXII, 2° sem. pag. 470 (1913).

(4) *Loc. cit.*

reazione leggermente alcalina, per eliminare l'acido ossalico ancora presente, poi, dopo precipitazione della calce con anidride carbonica, a caldo, filtrato e ridotto al volume di 500 cmc. Esso riduceva fortemente il Fehling, 5 cmc. del quale ne richiesero 33,8. Da 8 grammi di glicerina si erano quindi formati i composti di ossidazione corrispondenti complessivamente a gr. 0,351 di glucosio. La glicerina da sola non si ossida, ma lo fa invece anche in presenza di metaxilolo (1).

Tiofene. — L'interessante comportamento del pirrolo alla luce (2), in presenza di ossigeno, invitava a vedere come si autossidasse il tiofene in condizioni analoghe. Si esposero alla luce 5 gr. di questa sostanza, in palloni da 3 litri, pieni di ossigeno e contenenti 100 cmc. di acqua, dal maggio al novembre.

Il liquido si ricoperse di pellicole brune. All'apertura, si notò una forte depressione interna e la presenza di molta anidride carbonica. Distillando il liquido, si ottennero alcune goccioline oleose, identificabili per tiofene inalterato ed una parte acquosa acida, che richiese (due palloni) 20,5 cmc. di carbonato sodico normale per la neutralizzazione e che, bollita con nitrato di argento, annerì completamente, senza che si potesse ottenere indizio di altri acidi grassi, oltre al *formico*. Il residuo della distillazione conteneva una piccola quantità di *acido solforico* oltre ad una sostanza cristallina, facilmente identificabile per *acido ossalico*.

È notevole e degno di considerazione il fatto che mentre il pirrolo si trasforma alla luce, in presenza di ossigeno, nell'imide succinica ed in probabili derivati di polimerizzazione e di ossidazione blanda, il tiofene si distrugge completamente, alterandosi fino agli ultimi gradi di ossidazione.

CONDENSAZIONI.

Dibenzile e benzofenone. — Una soluzione di gr. 12,5 di benzofenone e di egual peso di dibenzile, in 20 cmc.; di benzolo, dopo l'insolazione, si rapprese parzialmente in una massa cristallina che fu succhiata alla pompa e lavata con benzolo (9 gr.). I cristalli, purificati dall'alcool, fondevano a 185-186° (3) ed avevano tutti i caratteri del *benzofenonpinacone*, col quale si dimostrarono identici, che è prodotto costante della riduzione del benzofenone nelle molteplici mescolanze che lo contengono e che da vari autori furono sottoposte all'azione della luce. La parte liquida, dalla quale venne eliminato il benzolo mediante distillazione a b. m., si rapprese a poco a poco in una massa cristallina che venne accuratamente frazionata.

(1) Loc. cit.

(2) Ciamician e Silber, questi Rendiconti, vol. XXI, 1° sem. pag. 619 (1912).

(3) Ciamician e Silber, questi Rendiconti, vol. X, 1° sem. pag. 98 (1901) e Note seguenti; Paternò e Chieffi, Gazzetta chimica, vol. XXXIX, pag. 357 e Note seguenti.

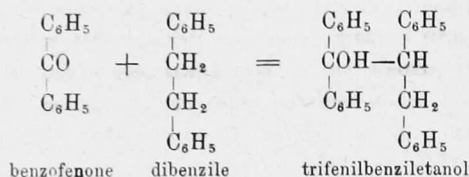
per cristallizzazione dall'alcool, e dall'etere di petrolio, con che venne separata un'altra piccola quantità del pinacone ed inoltre un'altra sostanza pure cristallina, in lunghi aghi fondenti, dall'alcool a 165° e della formola C₂₇H₂₄O.

Analisi:

Sost. mgr. 3.692; HO mgr. 2,09; CO mgr. 12,07

	Trovato	Calcolato per C ₂₇ H ₂₄ O
H %	6,48	6,64
C %	89,25	89,01

La formola greggia e la genesi di questo composto lo fanno ritenere un prodotto di condensazione derivante da una molecola di benzofenone ed una di dibenzile, e che, per la sua costituzione, si potrebbe chiamare *trifenilbenziletanol*.



analogo ai composti di addizione che si originano da un miscuglio di benzofenone e di un idrocarburo (1). Non fu possibile rintracciare, fra il dibenzile inalterato, il composto derivante dall'ossidazione dell'idrocarburo, che venne invece isolato in vari casi analoghi.

Chinone e toluolo. — Il chinone, come molti chetoni, reagisce sul toluolo, sotto l'azione della luce (2) ma, in modo alquanto diverso e non bene chiaro.

Sottoposti all'insolazione gr. 7 di chinone e 100 cmc. di toluolo, mentre il primo si trasformò quasi totalmente in una massa bruna costituita da resina e da cristalli di *idrochinone* e *chinidrone*, il toluolo rimase in gran parte inalterato, così che si poté eliminarlo per distillazione a pressione ridotta. Dal residuo della distillazione si ebbero, con vapore di acqua, piccole quantità di aldeide benzoica. Nessuna traccia invece del dibenzile che si forma per azione di vari chetoni sul toluolo.

Acetone ed alcool isoamilico. — Anche dal miscuglio dell'alcool isoamilico, come da altri alcool con acetone, si ha una interessante serie di prodotti di condensazione e di ossidazione. Vennero esposti alla luce dal

(1) Loc. cit.

(2) Ciamician e Silber, questi Rendiconti, vol. XIX, 1° sem., pp. 646-649; Paternò, Gazz. chim., vol. XXXIX, pag. 357 e Note seg.

marzo al novembre, 400 gr. di acetone e 600 gr. di alcool amilico, diviso in 6 lunghi tubi.

Trascorso il tempo indicato, il contenuto dei tubi, che era leggermente colorato in giallo, venne distillato su bagno maria per separare l'acetone (gr. 250), quindi a fiamma diretta, ottenendo una frazione che bolliva tra 70° e 115°.

Questa, privata dall'acetone a mezzo del bisolfito sodico e distillata con un apparecchio munito di deflemmatore Linnemann, passò per la maggior parte attorno agli 80-82°, dando indizio di alcool isopropilico tra i prodotti dell'insolazione, confermata successivamente dal fatto che, scaldando con iodio e fosforo rosso la sopracitata porzione, se ne ottenne l'*ioduro di isopropile*, bollente a 89°,5.

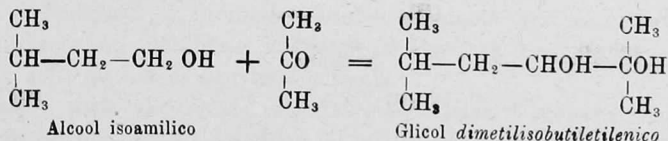
Proseguendo nel frazionamento del liquido, venne eliminata la maggior parte dell'alcool isoamilico non combinato, che passò sotto i 132°. La parte meno volatile fu invece frazionata a pressione ridotta e le varie porzioni ottenute furono rettificate accuratamente fino ad averne alcune, bollenti entro pochi gradi. Una buona parte che passò fra i 136° e 137°, ad una pressione di 81 mm. diede all'analisi risultati corrispondenti alla formola $C_8H_{18}O_2$.

Analisi:

Sost. gr. 0,3084; H O, gr. 0,3464; CO, gr. 0,7440

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{18}O_2$
H %	12,56	12,33
D %	65,79	65,73

È verosimile che si tratti di un glicole formatosi per reazione tra una molecola di alcool isoamilico ed una di acetone



Infatti scaldando questa sostanza in tubo chiuso con acido solforico diluito, se ne ottenne un olio di odore chetonico (ricordante il mentone) che bolle tra 146° e 148° e si combina per la massima parte con la semicarbazide dando un semicarbazone che, dall'alcool diluito, fonde a 142° e corrisponde alla formola $C_8H_{16}N_3H_3CO$.

Analisi:

Sost. mgr. 4,814; N cmc. 0,038 (= 754,5 mm., T = 16°)

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{16}ON_3$
N %	22,75	22,71

Questa sostanza cui spetterebbe la formela $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ sarebbe

identico all'*isopropilisobutilchetone* ottenuto per sintesi dal Ponzio (1).

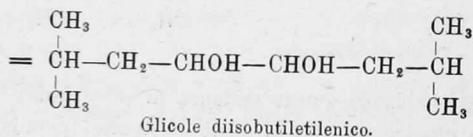
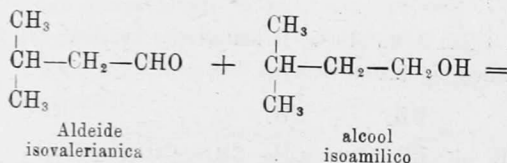
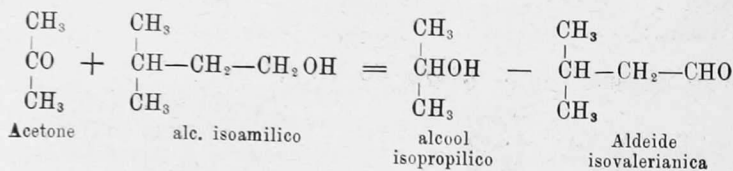
Le frazioni bollenti oltre i 137°, alla pressione indicata, si rapprendono parzialmente in una massa cristallina che, succhiata alla pompa e purificata dall'etere di petrolio, fondeva a 92° in liquido incolore, e che ha una composizione che la fa corrispondere alla formola $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

Analisi:

Sost. mgr. 3,482; H O mgr. 3,95; CO mgr. 8,82

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$
H %	12,69	12,65
C %	69,07	68,96

È probabile che questo composto sia analogo, come genesi, al glicole dimetil-etilenico, che si origina nell'insolazione di un miscuglio di alcool etilico ed acetone (2). Per analogia con questo, il processo per il quale esso si forma, può esprimersi come segue:



Oltre a questi prodotti isolati, rimane una certa quantità di resina che non fu possibile decifrare.

Come appare dai fatti sopraesposti, l'analogia che presenta questa serie di reazioni con quelle date dal miscuglio di alcool etilico ed acetone è completa; ed illustra ancora una volta il modo di comportarsi, sotto l'azione della luce, di un miscuglio di alcoli e chetoni.

(1) Ponzio, *Gazz. chim.*, vol. XXX, pag. 24.

(2) Ciamician e Silber, questi *Rendiconti*, vol. XX. sem. 1°, pag. 720.