

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

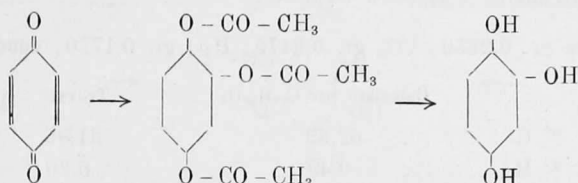
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. — *Ricerche sopra i fenoli derivati del cimene* (1).

Nota di G. BARGELLINI, presentata dal corrisp. N. PARRAVANO.

Quando si fa reagire il chinone con anidride acetica in presenza di piccola quantità di ac. solforico conc., esso si trasforma, come osservò Thiele (2), in ossiidrochinon-triacetato, dal quale poi per saponificazione si ha l'ossiidrochinone:



Questa medesima reazione fu applicata dallo stesso Thiele (3) ad altri chinoni, dimostrando che è una reazione generale per mezzo della quale si riesce ad introdurre un nuovo ossidril fenico nella molecola degli idrochinoni, passando per i chinoni.

Applicando la reazione di Thiele al timochinone, era da prevedersi che la reazione procedesse in modo analogo a quella che avviene con gli altri chinoni: il caso del timochinone offriva però uno speciale interesse perchè, secondo che il nuovo gruppo ossiacetilico che entra nella molecola va ad occupare la posizione orto al — CH₃ in posizione 1, oppure la posizione orto al — C₃H₇ in posizione 4, potevano prendere origine due triacetati isomeri, corrispondenti rispettivamente alle formule 2 e 5.

Facendo infatti reagire il timochinone con anidride acetica in presenza di ac. solforico conc. nelle condizioni indicate da Thiele, per il chinone, potei isolare due triacetil-triossi-cimene differenti, uno poco solubile in alcool freddo, fusibile a 135-137° e l'altro più facilmente solubile, fusibile a 83-85°.

Gr. 20 di timochinone in polvere si versano poco a poco in una mescolanza di 60 c.c. di anidride acetica e 2 c.c. di ac. solforico conc. agitando continuamente e mantenendo la temperatura a circa 30°. Dopo che

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Siena.

(2) Thiele, B., 37, 1247 (1898).

(3) Thiele e Winter, A., 317, 341 (1900); Thiele e Günther, A., 349, 45 (1906).

tutto il timochinone si è disciolto colorando il liquido in giallo, si lascia stare la miscela a temp. ordin. per 12-24 ore. Gettando in acqua il prodotto della reazione, si separa un olio pesante giallastro che poco a poco si raprende in una massa dura e friabile di colore bianco sporco.

Con ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool, potei da questo prodotto greggio isolare i due triacetati sopra rammentati. Da 20 gr. di timochinone si ottiene circa 10 gr. di triacetato fusibile a 135-137° e circa 25 gr. di triacetato fusibile a 83-85°.

Triacetato fusibile a 135-137°. — L'isomero che a freddo si scioglie nell'alcool meno facilmente dell'altro e quindi si deposita per il primo per raffreddamento delle soluzioni alcooliche, si purifica facendolo cristallizzare più volte dall'alcool bollente. È bianco, cristallino, fusibile a 135-137°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2850; CO₂ gr. 0,6475; H₂O gr. 0,1720; donde:

| | Calcolato per C ₁₈ H ₂₀ O ₆ | Trovato |
|---------------|--|---------|
| % C | 62,33 | 61,96 |
| % H | 6,49 | 6,70 |

Triacetato fusibile a 83-85°. — L'isomero che nell'alcool freddo si scioglie più facilmente dell'altro e rimane quindi disciolto nelle ultime acque madri alcooliche quando si separa la miscelanza per cristallizzazione frazionata dall'alcool, fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool (dopo ebollizione con carbone animale). Si può far cristallizzare anche dall'etere di petrolio per lento svaporamento, o dall'acido acetico diluito. Si giunge ad ottenerlo ben cristallizzato in aghetti bianchi fusibili a 83-85°.

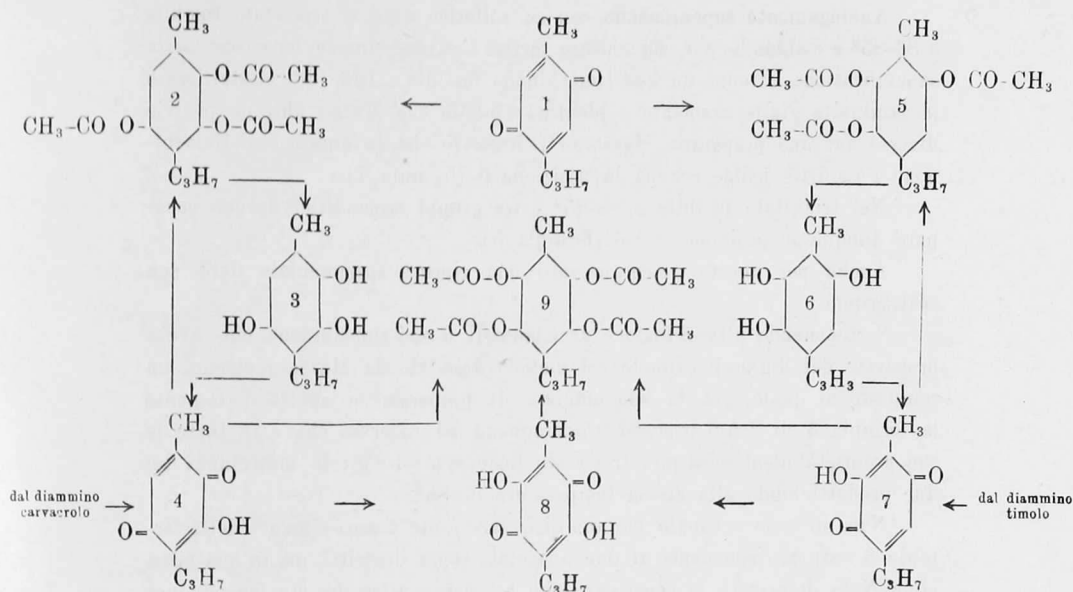
Dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2886; CO₂ gr. 0,6565; H₂O gr. 0,1700; donde:

| | Calcolato per C ₁₈ H ₂₀ O ₆ | Trovato |
|---------------|--|---------|
| % C | 62,33 | 62,04 |
| % H | 6,49 | 6,55 |

Ottenuti questi due composti, bisognava stabilire quale delle due formule possibili doveva essere attribuita all'uno e quale all'altro. Potei risolvere questo problema trasformando i composti ottenuti nei corrispondenti ossitimo-chinoni, che erano già conosciuti, preparati per altra via.

Nello specchio seguente sono riportate le formule dei composti che ho preparati a tale scopo e sono mostrate schematicamente le loro relazioni genetiche:



Sciogliendo in ac. solforico conc. a freddo⁽¹⁾ il triacetato fusibile a 135-137°, i gruppi acetilici vengono saponificati, e quando si getta poi in acqua la soluzione solforica, il triossi-cimene resta disciolto nell'acqua. Non mi sono occupato per il momento di isolare questo triossi-cimene, ma l'ho ossidato subito, aggiungendo al liquido una soluzione conc. di cloruro ferrico. Ho ottenuto così un ossi-timochinone giallo-chiaro, fusibile a 181-183° identico a quello che Mazzara⁽²⁾ aveva ottenuto ossidando con cloruro ferrico il diammino-carvacrolo e per il quale aveva dimostrato che corrisponde alla formula 4 di 3-ossi-timochinone.

Il fatto che dal triacetato fusibile a 135-137° si ottiene il 3-ossi-timochinone della formula 4, dimostra che in questo triacetato i tre gruppi ossiacetilici occupano le posizioni 2-3-5 (formula 2).

Come riprova di questa dimostrazione io preparai di nuovo il 3-ossi-timochinone dal carvacrolo col metodo descritto da Mazzara: riscaldandolo con anidride acetica e polvere di zinco (riduzione acetilante) ottenni un composto che, per la sua maniera di preparazione, deve corrispondere alla formula 2 di 2-3-5-triacetil-trioossi-cimene ed osservai che è perfettamente identico al mio triacetato fusibile a 135-137°: la mescolanza dei due prodotti fonde alla stessa temperatura 135-137°.

(¹) Se si riscalda, si svolge SO₂ e si forma un prodotto differente di cui darò notizie più precise in una prossima Nota.

(²) Mazzara, Gazz. chim. ital., 20, 480 (1890).

Analogamente saponificando con ac. solforico conc. il triacetato fusibile a 83-85° e ossidando poi con cloruro ferrico il triossi-cimene formatosi nella saponificazione, ottenni un ossi-timochinone fusibile a 166-168° cristallizzato in laminette gialle aranciate e identico a quello che diversi chimici per vie diverse avevano preparato. Mazzara (1) dimostrò che in questo ossi-timochinone l'ossidrilico fenico occupa la posizione 6 (formula 7).

Nel triacetato fusibile a 83-85° i tre gruppi ossiacetilici devono occupare dunque le posizioni 2-5-6 (formula 5).

Anche per questo triacetato volli una riprova sperimentale della sua costituzione.

Sottoponendo alla riduzione acetilante il 6-ossi-timochinone che avevo preparato dal diammino-timolo col metodo descritto da Mazzara, ottenni un composto al quale, per la sua maniera di preparazione, spetta certamente la formula 5 di 2-5-6-triacetil-trioossi-cimene ed osservai che è in tutte le sue proprietà identico al mio triacetato fusibile a 83-85°: la mescolanza dei due prodotti fonde alla stessa temperatura 83-85°.

Non mi sono occupato per ora di isolare i due triossi-cimene (delle formule 3 e 6) corrispondenti ai due triacetati sopra descritti, ma in una prossima Nota descriverò le esperienze che ho fatte e altre che sto facendo per isolarli e per imparare a conoscerli, come pure per differenziare meglio i due ossi-timochinoni.

* * *

Avendo a disposizione i due ossi-timochinoni isomeri, volli infine vedere se con la reazione di Thiele potessi ancora introdurre un altro ossidrilico fenico nella loro molecola: trattando infatti i due ossi-timochinoni con anidride acetica e ac. solforico conc., potei ottenere il *tetra-acetil-tetra-ossi-cimene* della formula 9 fusibile a 186-188°. La reazione però non avviene a freddo, e a caldo si forma come prodotto secondario della reazione una sostanza resinosa, in modo che è difficile purificare il tetra-acetato e si ottiene puro con piccola rendita.

Più comodamente e più puro si può ottenere questo composto in altro modo.

Facendo passare per parecchie ore a temp. ord. una corrente di aria attraverso una soluzione di 3 ossi- oppure di 6-ossi-timochinone (o di una mescolanza dei due) nell'idrato sodico al 10 % finchè il colore della soluzione, dapprima rosso violaceo, è divenuto rosso granato scuro, essi vengono trasformati nel *dioossi-timochinone* della formula 8, fusibile a 222-224° identico a quello che con altri metodi era stato preparato prima da diversi chimici.

Riscaldando poi questo dioossi-timochinone con anidride acetica e polvere di zinco (riduzione acetilante), ottenni lo stesso tetra-acetil-tetra-ossi-

(1) Mazzara, Gazz. chim. ital., 19, 340 (1889).

cimene che ho sopra rammentato. Dall'alcool bollente cristallizza in foglie bianche fusibili a 186-188°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1952; CO₂ gr. 0,4208; H₂O gr. 0,1074; d'onde:

| | Calcolato per C ₁₈ H ₂₂ O ₈ | Trovato |
|---------------|--|---------|
| % C | 59,00 | 58,80 |
| % H | 6,00 | 6,12 |

Riducendo il diossi-timochinone in soluzione alcoolica con idrogeno molecolare in presenza di nero di platino, osservai che la soluzione rossa assorbe idrogeno e si decolora completamente: quando però viene in contatto coll'ossigeno dell'aria, si colora di nuovo in rosso sempre più intenso: il *tetra ossi-cimene* che era, molto probabilmente, contenuto nella soluzione incolora si riossida rapidamente a diossi-timochinone. Facendo infatti distillare l'alcool, si riottiene il diossi-timochinone cristallizzato in aghetti appiattiti rossi fusibili a 222-224°.

Nelle ricerche che continuerò intorno ai derivati ossidrilici del cimene mi occuperò anche di stabilire se il composto incolore contenuto nelle soluzioni di diossi-timochinone idrogenato è veramente tetra-ossi cimene e se questo è identico al composto fusibile a 168° che Henderson e Boyd (1) dissero di aver ottenuto per azione del peridrola sul timolo e sul carvacrolo in soluzione acetica, composto al quale avevano attribuito appunto la formula di 2-3-5-6-tetra-ossi-cimene.

Chimica. — *Azione dei raggi ultravioletti nella fermentazione alcoolica da Botrytis Cinerea.* Nota di ROMOLO DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le esperienze vennero da me eseguite su dell'uva (2) colpita da *Botrytis Cinerea*.

Venti chilogrammi di detta uva diraspata e pigiata fornirono 12 litri di mosto della seguente composizione:

| | |
|--|---------|
| Sostanze zuccherine | 23,18 % |
| Acidità calcolata come acido tartarico | 0,48 " |
| Sostanze azotate solubili | 0,37 " |
| Sostanze azotate insolubili | 0,45 " |

Dieci litri di mosto vennero sterilizzati col calore e lasciati per le esperienze in corso.

(1) Henderson e Boyd, Soc., 97, 1663 (1910).

(2) Uva dei Castelli Romani, presa in località « Cioia » (Grottaferrata).