

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Fra i tre alogenuri considerati, lo jodio è meno fortemente ed il cloro più fortemente legato nei rispettivi composti. Gli joduri hanno il calore di formazione minore e i cloruri maggiore; e dei tre idracidi, a 600° assoluti, l'acido jodidrico è scomposto per il 20% mentre il bromidrico per il 0,003% ed il cloridrico per il 0,000001%.

D'accordo con ciò, in tutti i casi studiati i cloruri si riducono meno, i bromuri più dei cloruri e gli joduri più dei bromuri.

Inoltre risulta che la tendenza a separare l'alogeno, negli elementi che posseggono diversi gradi di valenza, cresce con il crescere della valenza. Infatti il cloruro rameico, a 400°, si scompone per il 42,59% mentre il cloruro rameoso, alla stessa temperatura, si riduce nella proporzione dell'11,32%.

Questo può essere riavvicinato a fenomeni ben noti: come ad es. il cloruro rameico che con joduro di potassio forma joduro rameoso, ed il cloruro ferrico che, pure con joduro di potassio, forma Fe_2J_3 : da cloruri a valenza elevata si ottengono cioè joduri ad un grado di valenza più basso.

I fenomeni da me osservati sono della stessa natura e dovuti alla facile separabilità dello jodio dai suoi composti ed alla maggiore tendenza che hanno ad abbandonare l'alogeno i composti corrispondenti ai gradi più elevati di valenza.

Chimica. — *Una nuova reazione delle aldeidi* ⁽¹⁾. Nota di REMO DE FAZI, presentata dal Socio PATERNÒ ⁽²⁾.

L'acenaftene o il fluorene, come hanno dimostrato le mie ricerche ⁽³⁾; sono dei reattivi capaci di svelare anche tracce di aldeidi cicliche. La reazione colorata che si ha tra l'acenaftene o il fluorene con tali aldeidi in presenza di acido solforico concentrato è stata oggetto di studi anche di altri autori ⁽⁴⁾, ma senza alcun risultato.

Per quanto questi due idrocarburi siano capaci di dare la stessa reazione colorata, data la loro differente costituzione chimica, non mi sembra probabile che essa sia dovuta alla formazione di composti analoghi ⁽⁵⁾.

Poichè il fluorene dà, con etilato sodico, dei prodotti di condensazione con le aldeidi cicliche, preparai alcuni di questi composti, allo scopo di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola d'ingegneria di Roma.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 13 aprile 1924.

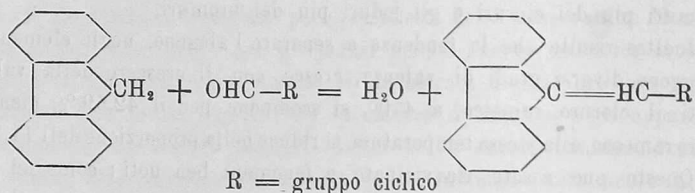
⁽³⁾ Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., 46 (I), 334 (1916); 51 (I), 328 (1921).

⁽⁴⁾ Guglielmelli L. e Delmon A., Ann. soc. quim. Argentina, 5 (n. 19), 124 (1917) e 5 (n. 20), 169 (1917).

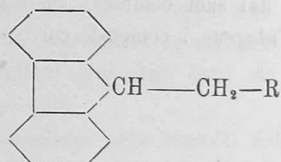
⁽⁵⁾ Guglielmelli L. e Delmon A., loc. cit.

provare se sono capaci di dare la caratteristica colorazione con l'acido solforico concentrato.

L'aldeide piperonica, cuminica, m-toluica, cinnamica, p-dimetil-amino-benzoica e furfurica danno, con il fluorene, dei composti non saturi secondo la reazione generale seguente :



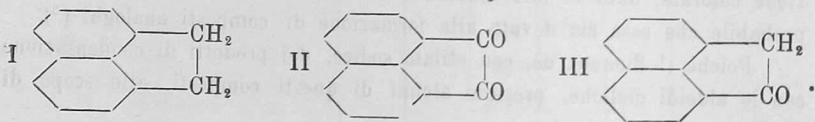
I composti che si ottengono si colorano diversamente con acido solforico concentrato, mentre i prodotti di riduzione :



non danno alcuna reazione colorata (1).

In tutte le mie precedenti esperienze non sono riuscito ad ottenere dei composti analoghi con l'acenaftene, poichè questo, a differenza del fluorene, nelle stesse condizioni non reagisce con le aldeidi cicliche.

Poichè desideravo ottenere composti tra l'acenaftene e tali aldeidi, all'intento di conoscere il loro comportamento con l'acido solforico concentrato, ho trasformato l'acenaftene (I) in acenaften-chinone (II) e questo in acenaftenone (III) :

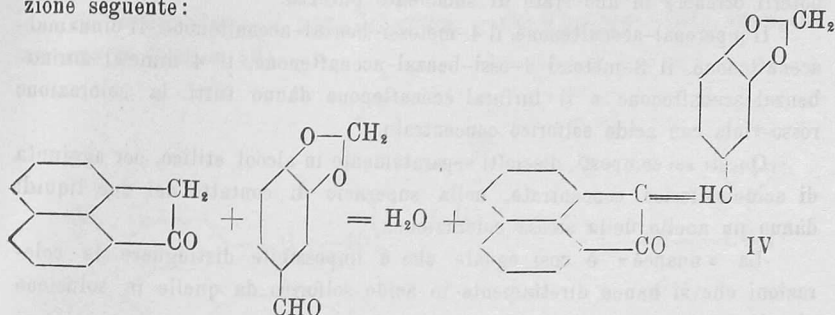


Questo chetone reagisce con le aldeidi cicliche (2) in presenza di idrato sodico.

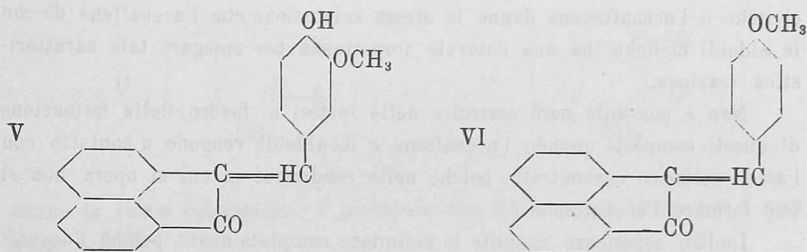
(1) R. de Fazi, Gazz. chim. ital., 51 (I), 328 (1921).

(2) Graebe e Jequier, Ann., 290, 204.

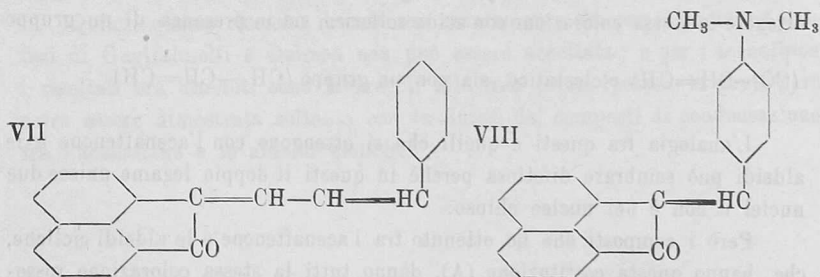
L'aldeide piperonica dà il piperonal-acenaftenone (IV), secondo la reazione seguente:



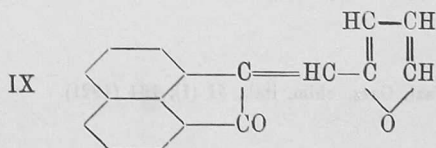
Analogamente l'aldeide vanillica dà il 3-metossi-4-ossi-benzal-acenaftenone (V), e l'aldeide anisica il 4-metossi-benzal-acenaftenone (VI):



Con l'aldeide cinnamica si ottiene il cinnamal-acenaftenone (VII), e con l'aldeide p-dimetil-amino-benzoica il p-dimetil-amino-benzal-acenaftenone (VIII):



Infine l'aldeide furfurica dà origine, con l'acenaftenone, al furfural-acenaftenone (IX):



Questi composti sono stati più volte cristallizzati dall'alcool etilico per poterli ottenere in uno stato di sufficiente purezza.

Il piperonal-acenaftene, il 4-metossi-benzal-acenaftene, il cinnamal-acenaftene, il 3-metossi-4-ossi-benzal-acenaftene, il 4-dimetil-amino-benzal-acenaftene e il furfural-acenaftene danno tutti la colorazione rosso-viola con acido solforico concentrato.

Questi sei composti, disciolti separatamente in alcool etilico, per aggiunta di acido-solforico concentrato, nella superficie di contatto dei due liquidi danno un anello della stessa colorazione.

La « nuance » è così eguale che è impossibile distinguere le colorazioni che si hanno direttamente in acido solforico da quelle in soluzione alcoolica.

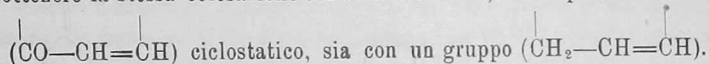
E questa colorazione con acido solforico nei due casi è simile a quella che si osserva tra l'aldeide ciclica e l'acenaftene.

L'aver rilevato e dimostrato che i composti ottenuti tra le aldeidi cicliche e l'acenaftene danno la stessa colorazione che l'acenaftene dà con le aldeidi cicliche ha una notevole importanza per spiegare tale caratteristica reazione.

Non è possibile però costruire delle ipotesi a favore della formazione di questi composti quando l'acenaftene e le aldeidi vengono a contatto con l'acido solforico concentrato, poichè nelle condizioni in cui si opera non si può formare l'acenaftene.

Inoltre esperienze eseguite lo escludono completamente, poichè l'acenaftene e le aldeidi cicliche, con acido solforico concentrato, non danno nè i composti di condensazione, nè la caratteristica colorazione.

Però dalle mie ricerche sulla reazione colorata degli indoni⁽²⁾ ho dimostrato che con alcuni composti organici contenenti nuclei chiusi si può ottenere la stessa colorazione con acido solforico, sia in presenza di un gruppo

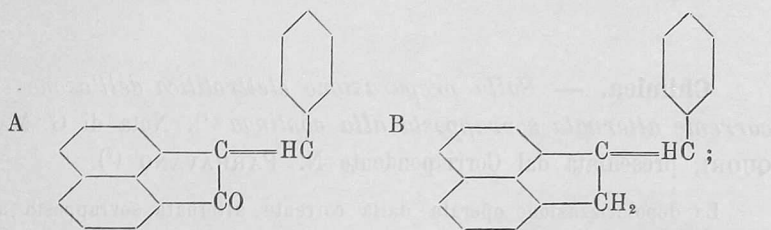


L' analogia fra questi e quelli che si ottengono con l'acenaftene e le aldeidi può sembrare difettosa perchè in questi il doppio legame unisce due nuclei e non è nel nucleo chiuso.

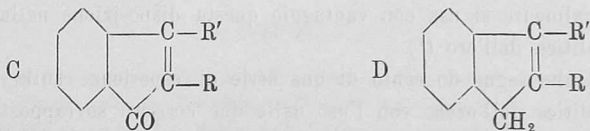
Però i composti che ho ottenuto tra l'acenaftene e le aldeidi cicliche, che hanno questa costituzione (A), danno tutti la stessa colorazione rosso-viola.

(¹) Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., 51 (I), 164 (1921).

Se immaginiamo al posto del gruppo —CO il gruppo —CH_2 , i composti avranno la formula (B)



e, poichè molti indoni (C) e molti indeni (D)



danno la stessa colorazione, è probabile che ciò avvenga anche per i composti A e B.

I primi (A) sono quelli che io ho già ottenuto, e i secondi (B) sono i prodotti di condensazione tra l'acenaftene e le aldeidi cicliche, che si formerebbero in presenza di acido solforico concentrato quando si eseguisce la reazione.

Quindi queste ricerche dimostrano chiaramente che per il fluorene l'ipotesi di Guglielmelli e Delmon non può essere accettata; e per l'acenaftene i risultati ora ottenuti sono favorevoli alla mia prima ipotesi, la quale però potrà essere dimostrata soltanto con la sintesi dei composti di condensazione fra l'acenaftene e le aldeidi cicliche.