

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

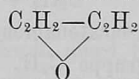
1894

Chimica-fisica. — *Spettrochimica del Cumarone e dell'Indene.*

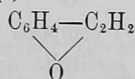
Nota di G. GENNARI, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

« R. Nasini e G. Carrara nella loro Memoria: *Sul potere rifrangente dell'ossigeno dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici* (2) mostrarono come l'ossigeno nel furano e nei suoi derivati ha un potere rifrangente più piccolo di quello che gli spetterebbe per la sua funzione chimica, essendo in definitiva ossigeno in condizioni analoghe a quelle in cui si trova negli alcoli e più esattamente negli eteri propriamente detti (ossidi): essi attribuirono il diminuito poter rifrangente al fatto più generale che allorquando elementi estranei come ossigeno, solfo, azoto, entrano a far parte di un nucleo contenente ancora doppi legami, il valore ottico di questi viene indebolito e così, se nel calcolo ne supponiamo sempre l'esistenza, viene a risultare minore del normale la rifrazione atomica dell'elemento.

« Il cumarone ha una costituzione analoga a quella del furano, come fu fatto rilevare da G. Krämer ed A. Spilker (3)

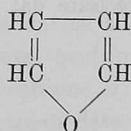


Furano

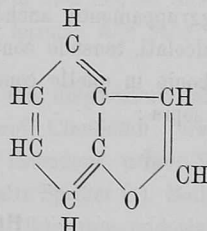


Cumarone

oppure :



Furano



Cumarone

« Se la regolarità scoperta dal Nasini e dal Carrara è vera e se la diminuzione dipende propriamente dall'entrata dell'elemento estraneo nel nucleo, pel cumarone dovremo trovare per l'ossigeno una rifrazione atomica minore di quella che si ammette spetti al così detto ossigeno alcoolico.

« Ma però nasce qui una complicazione, la presenza cioè del nucleo benzolico che di per sè è quasi sempre causa di aumento nel potere rifran-

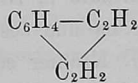
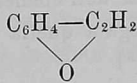
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Gazzetta chimica italiana. T. XXIV, Vol. I, pag. 256. Anno 1894.

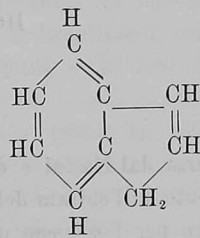
(3) G. Krämer und A. Spilker, *Ueber das Cumarone in Steinkohlentheer*. Berl. Ber. XXIII, pag. 78. Anno 1890.

gente degli elementi o gruppi ai quali si unisce e di più ancora la presenza di un atomo di carbonio impegnato per tutte le sue valenze con atomi di carbonio doppiamente legati. Ora questi atomi di carbonio in tali condizioni sono sempre causa di forte aumento nel potere rifrangente, come già fu dimostrato dal Gladstone e dal Nasini e come è ora generalmente ammesso da tutti: è per la presenza di questo atomo di carbonio che lo stirolo, l'anelolo, l'alcool cinammico, la naftalina, hanno un potere rifrangente molecolare tanto maggiore di quello che si calcola, anche tenendo conto dei doppi legami. Se l'ossigeno non avesse influenza, noi dovremmo trovare il potere rifrangente molecolare del cumarone circa di due unità più grande di quello calcolato; se troviamo il valore normale, ciò vuol dire che anche in questo caso l'ossigeno spiega la sua influenza sul valore ottico dei doppi legami.

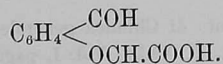
« Mi sembrò questo studio di un certo interesse e perciò preparai ed esaminai il cumarone; pensai poi di esaminare anche l'indene che è analogo al cumarone, e quindi al furano, come egualmente fecero rilevare il Kramer e lo Spilker



« In ambedue i composti c'è lo stesso concatenamento speciale; all'ossigeno bivalente è sostituito nell'indene il gruppo C_2H_2 pure bivalente. Se dunque la diminuzione nel poter rifrangente osservata dal Nasini e dal Carrara non dipende dall'elemento estraneo che chiude il nucleo, ma dalla forma speciale di aggruppamento, anche per l'indene dovremmo trovare dei valori minori dei calcolati, tenendo conto ben inteso che anche nell'indene c'è un atomo di carbonio in quelle condizioni speciali precisate dal Gladstone e di cui ho detto sopra :



« Il cumarone lo preparai sinteticamente secondo le prescrizioni date da A. Rössing ⁽¹⁾ fondendo insieme aldeide salicilica ed acido monocloroacetico e, trattando la massa fusa con acqua e acidificando poi la soluzione con acido cloridrico, ebbi l'acido o.aldeidofenossiacetico :



(1) Berl. Ber. XVII, pag. 2990 e 3000. Anno 1884.

« Da questo per azione dell'anidride acetica ed acetato di soda ottenni il cumarone che distillai nel vapor d'acqua, seccai e frazionai. È un liquido incolore, di odore benzolico caratteristico che bolle alla temperatura di 171°-172° (corr) alla pressione di mm. 752.6 (ridotta a 0). Le misure ottiche furono eseguite col metodo delle minime deviazioni prismatiche con uno spettrometro della fabbrica Hildebrand e Schramm di Freiberg di proprietà del prof. Nasini e che permette la approssimazione di 5''-10''.

« Ecco i risultati alla temperatura di 16°3,

$$d_4^{16.3} = 1.09714 \text{ (pesate ridotte al vuoto)}$$

$$\mu_{H_\alpha} = 1.56259, \quad \mu_D = 1.56897; \quad \mu_{H_\beta} = 1.58544; \quad \mu_{H_\gamma} = 1.60108$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.51377 \quad \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 0.29575$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 60.6. \text{ Rifrazione molecolare calcolata } 60.2$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 34.89. \text{ Rifrazione molecolare calcolata } 34.78.$$

« Abbiamo accordo quasi perfetto tra i valori trovati e i calcolati: il che dimostra, riferendoci a quanto abbiamo detto più sopra, che l'ossigeno nel cumarone esercita la stessa azione sul valore ottico dei doppi legami di quello che esercita l'ossigeno nel furano, porta cioè con sé una diminuzione che riferita all'ossigeno è di circa 2 per la formola n e poco più di 1 per la formola n^2 .

« L'indene da me adoperato fu messo a mia disposizione dal prof. Nasini, al quale lo aveva gentilmente fornito il prof. Ciamician: era indene che proveniva dal catrame e che io purificai facendone primo il pierato secondo le prescrizioni date dal Kraemer e dallo Spilker (1). Bolliva a 179°-180°5 (colonna nel vapore) alla pressione di 760.4 mm. (ridotta a 0°). Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer e ottenni:

I. gr. 0.0716 di sostanza spostarono cc. 13 d'aria a 3° B₀ = 764.4

II. gr. 0.0742 " " " " 13.5 " a 5° B₀ = 770.3

III. gr. 0.0866 " " " " 16.5 " a 3° B₀ = 770

da cui

Densità trovata rispetto all'aria

Densità calcolata per C₈H₈O

I 4.31

4.01

II 4.25

III 4.11.

(1) Berl. Ber. XXIII, pag. 3276

I risultati delle determinazioni del peso specifico e degli indici di rifrazione sono i seguenti alla temperatura di 8°.2

$$d_4^{82} = 1.04252 \quad (\text{Spilker a } 15^\circ \text{ trovò } 1.040)$$

$$\mu_{H_\alpha} = 1.57052; \mu_D = 1.57709; \mu_{H_\beta} = 1.59408; \mu_{H_\gamma} = 1.60093$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.54723; \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 0.31493$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 63.47. \text{ Rifrazione molecolare calcolata } 65.00$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 36.53. \text{ Rifrazione molecolare calcolata } 37.76.$$

« Tali risultati starebbero ad indicare che si hanno qui, ed in modo molto più evidente, le anomalie osservate dal Nasini e dal Carrara per i composti eterociclici, non sarebbe dunque l'elemento estraneo che è causa del diminuito potere rifrangente, ma invece il concatenamento ciclico speciale. Nondimeno sembrandomi ciò molto strano, in considerazione specialmente della presenza del gruppo benzolico e di quel tale atomo di carbonio, ebbi dei dubbi sulla purezza del composto malgrado che bollisse bene e che desse risultati soddisfacenti alla densità di vapore. Due combustioni mi dettero i seguenti risultati :

I. gr. 0.1992 di sostanza dettero gr. 0.6482 di CO₂ e gr. 0.1128 di H₂O
 II. gr. 0.1970 " " " gr. 0.6424 di CO₂ e gr. 0.1098 di H₂O

	trovato		calcolato per C ₉ H ₈
	I	II	
C %	88.74	88.93	93.10
H	6.29	6.19	6.89.

Non vi è dubbio quindi che il composto era impuro e che conteneva dell'ossigeno: io credo che contenga del cumarone, che naturalmente farebbe molto diminuire il potere rifrangente mentre non può far variare molto la densità di vapore: la presenza del cumarone non è improbabile, visto che la separazione di questa sostanza dall'indene riesce assai difficile, assai vicine essendo le loro proprietà fisiche ed anche le proprietà fisiche dei derivati a cui danno luogo.

« Non avendo a mia disposizione che una piccola quantità di indene non mi era possibile di tentare un'ulteriore depurazione, e mi era proposto di preparare ed esaminare quello sintetico, quando, mentre questa Nota era in corso di stampa, comparve un lavoro di W. H. Perkin, Jun. e G. Revay (1) nel quale si trovano delle determinazioni fatte da W. H. Perkin Sen. sul poter rifrangente dell'indene sintetico e di quello derivato dal catrame.

(1) Journ. Chem. Soc. Marzo 1894.

« Per l'indene sintetico ottenne :

$d_4^{20} = 1.0059$. Rotazione magnetica molecolare 16.200.

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.57224 ; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 66.38. \text{ (Valore calcolato } 65.00).$$

Abbiamo, come si vede un valore normale per l'indene sintetico, cioè un aumento di 1.4 sul valore calcolato.

« Dell' indene ottenuto dal catrame furono esaminati diversi campioni, ma di uno solo fu determinato il poter rifrangente ; degli altri il Perkin si limitò a determinare il peso specifico e la rotazione magnetica.

« Il campione (A) era distillato sul sodio ; bolliva a $179^{\circ}.5-180^{\circ}.5$; $d_4^{20} = 1.0277$. Rotazione magnetica molecolare 13.352

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.55349. P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 64.205.$$

Come si vede i numeri si accostano a quelli trovati da me e differiscono molto da quelli relativi all' indene sintetico.

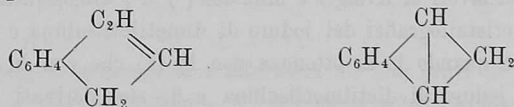
« Il campione (B) fu frazionato su potassa caustica e fu tenuto conto della porzione che bolliva a $178^{\circ}-179^{\circ}$

$d_4^{20} = 1.06001$. Rotazione molecolare magnetica 14.944.

« Un altro campione proveniva dal campione (A) purificato passando a traverso il picrato ; bolliva a $178^{\circ}.-179^{\circ}.5$

$d_4^{20} = 1.0479$. Rotazione molecolare magnetica 15.255.

« È evidente che ad ogni nuova purificazione le costanti fisiche variavano e si avvicinano a quelle dell' indene sintetico. Il Perkin jun. ed il Revay da questi numeri vorrebbero dedurre che indene sintetico e indene dal catrame non sono la stessa cosa, e credono che si possa trattare di un caso di isomeria espresso dalle formole :



senza però precisare a quale dei due indeni spetti l'una o l'altra delle due formole.

« A me sembra che a queste conclusioni non si sia in nessun modo autorizzati : primo perchè non risulta che gli autori abbiano analizzato il composto, e nulla ci prova che ad una nuova purificazione non avrebbero ottenuto valori diversi ; secondo, perchè l'indene da me studiato e che senza dubbio era impuro, aveva presso a poco le stesse costanti fisiche trovate dal Perkin.

« In conclusione credo si possa dire che il cumarone presenta le stesse anomalie ottiche degli altri nuclei eterociclici, mentre l' indene si comporta normalmente ».