

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

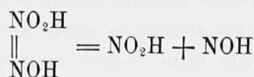
Chimica. — *Sopra una nuova reazione delle aldeidi* (1). Nota del dott. ENRICO RIMINI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Molte delle reazioni che sono proprie delle aldeidi, come è noto, vengono fornite anche da sostanze di altra natura. Così l'idrossilammina e le idrazine reagiscono anche con i chetoni: vi sono chetoni che colorano la soluzione solforosa di fucsina, come pure vi sono molte sostanze organiche, non aldeidiche, che riducono le soluzioni alcaline di rame ed argento. Si può quindi dire che ancora non conosciamo una reazione che permetta, anche operando sopra piccolissima quantità di prodotto, di riconoscere le aldeidi e di stabilire in modo non dubbio che un composto appartenga a questa classe di sostanze.

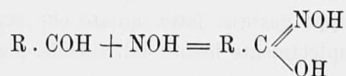
La trasformazione dell'aldeide nel corrispondente acido richiede rilevanti quantità di materiale puro che non sempre si hanno a disposizione; quando poi si tratta di miscugli complicati, molte volte è impossibile ricavare ed identificare le piccole quantità di aldeidi che essi possono contenere.

Per queste ragioni io da molto tempo mi sono occupato per stabilire un metodo che permetta di riconoscere le aldeidi soltanto, e credo di avere risolto il problema giovandomi di una reazione che Angeli ha ultimamente scoperta nel corso dei suoi studi sopra l'*acido nitroidrossilamminico*.

Come è noto i sali di questo acido possono scindersi facilmente in acido nitroso e nel residuo (NOH):



ora se vi sono presenti aldeidi, queste fissano tale residuo per formare *acidi idrossammici*:

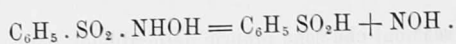


Gli acidi idrossammici si formano nella quantità teoretica e si possono facilmente riconoscere, anche in minime quantità, per intensa colorazione rosso violetta che le loro soluzioni forniscono un cloruro ferrico. In questo caso peraltro si ha lo svantaggio che assieme all'acido idrossammico si forma del nitrito, il quale molte volte può alterare o rendere instabilissima la reazione di tali acidi, per il fatto che queste sostanze, in soluzione acida, vengono facilmente decomposte dall'acido nitroso.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

Non mi è stato difficile togliere questo inconveniente impiegando altre sostanze di struttura analoga all'acido nitroidrossilamminico.

Io ho trovato infatti che anche l'acido scoperto da Piloty $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHOH$ reagisce sulle aldeidi in modo identico, perchè in soluzione alcalina si scinde in acido *benzolsolfonico* e nello stesso residuo (NOH):



Operando in tal modo, le reazioni degli acidi idrossammici sono oltremodo nette e stabilissime.

Io ho già provate molte aldeidi e sempre con risultato positivo.

Fra le altre citerò le aldeidi formica, acetica, valerianica, acrilica, citral, gliossal, aldeide glicerica, benzoica, piperonilica, anisica, salicilica, furfurolo e l'amminoaleraldeide $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot COH$ di Wolfenstein. Anche l'acido formico (che nello stesso tempo è anche aldeide), dà, per tale trattamento, la reazione degli acidi idrossammici.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — Aldeide benzoica.

Si sciolgono, in una bevuta, grammi 3,25 di aldeide benzoica in poco alcool, si aggiungono 30 centimetri cubici di una soluzione doppio normale di potassa caustica, ed agitando si fanno cadere nella miscela 5 grammi dell'acido Piloty (*) e da ultimo si versano altri 15 centimetri cubici della soluzione potassica. Le quantità fatte reagire tanto in questo caso, quanto in quelli che si descrivono in appresso, corrispondono a tre molecole di alcali per ciascuna di acido e di aldeide.

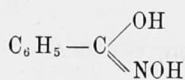
Durante tale operazione si nota un leggero riscaldamento del liquido; ma non si avverte sviluppo gassoso, fatto questo che sta a denotare che il gruppo NOH viene completamente fissato dall'aldeide, man mano viene posto in libertà dall'acido.

Allorquando la soluzione è completa ed il liquido omogeneo, si elimina l'alcool per distillazione. Si raffredda il residuo, lo si neutralizza con acido acetico, si filtra e dal filtrato, per aggiunta di una soluzione di acetato di rame, si ottiene un precipitato celeste chiaro, costituito dal sale di rame dell'*acido benzidrossammico*, mentre l'*acido benzolsolfonico*, che contemporaneamente si forma, rimane in soluzione.

(*) Per brevità d'ora innanzi indicherò l'acido benzolsolfidrossammico col nome del suo scopritore.

Il sale, preparato nel modo su descritto, dopo essere stato ripetutamente lavato sul filtro, viene stemperato in poc'acqua e poscia decomposto con acido cloridrico diluito. Si filtra per separare quel poco di sale sfuggito alla decomposizione e si estrae più volte con etere il liquido filtrato. Per lenta evaporazione del solvente si ottiene una sostanza bianca, che dopo essere stata lavata su filtro con poco etere, viene essicata nel vuoto sino a peso costante.

Tale prodotto fonde a 131-132° ed all'analisi dà numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula dell'acido *benzidrossammico*.



Grammi 0,1850 di sostanza diedero centimetri cubici 16,4 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri.

In cento parti:

Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	Trovato
N = 10,21	10,50

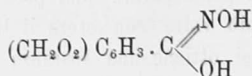
Oltre i risultati analitici, parlano altresì in favore di un acido benzidrossammico, i prodotti della sua scissione. Infatti, bollendo a ricadere per circa mezz'ora un poco dell'acido di cui si tratta, con acido solforico diluito, allorchando si raffredda la soluzione, questa in parte solidifica pel separarsi di *acido benzoico* che agevolmente si riconosce dal suo punto di fusione e perchè sublimabile.

Evaporando poi le acque madri si hanno cristalli di *solfo d'idrossilammina* che vengono identificati coi reattivi di Nessler e di Fehling, coll'acido iodico e colla reazione del nitroprussiato sodico dimostrata dall'Angel, caratteristica per l'idrossilammina.

II. — Aldeide piperonica.

A grammi 4,5 di piperonal sciolti in alcool ed alcalinizzati con 30 centimetri cubici di potassa, vengono addizionati 5 grammi di acido Piloty e poscia altri 15 centimetri cubici dell'alcali. Dopo aver lasciato il liquido in riposo per un poco di tempo, si distilla l'alcool, si raffredda il residuo, lo si filtra per separare piccole quantità di piperonoino che si formano per azione dell'alcali sul piperonal, e si acidifica il filtrato con acido solforico diluito. Precipita in tal modo una bellissima sostanza bianca che disseccata viene purificata cristallizzandola dall'acetone.

Essa fonde con decomposizione a 172-173° ed all'analisi risulta trattarsi dell'acido *piperonalidrossammico* :



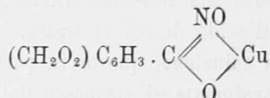
Grammi 0,1646 di sostanza diedero centimetri cubici 10,9 di azoto misurati alla temperatura di 15 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri.

In cento parti:

Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$
N = 7,73

Trovato
7,81

L'acido piperonalidrossammico, analogamente alla maggior parte degli acidi idrossammici, può dare un sale di rame insolubile. Per ottenerlo si scioglie a caldo l'acido in una soluzione di carbonato sodico, e si aggiunge acetato di rame previa acidificazione con acido acetico per decomporre l'eccesso di carbonato. Si ottiene in tal modo un precipitato verde chiaro, che filtrato e seccato viene bollito a ricadere con acetone in cui si disciolgono le tracce di acido che non sono salificate. Secondo risulta dall'analisi, bisogna ammettere per questo sale la seguente formula di costituzione:



Grammi 0,2176 di sostanza diedero centimetri cubici 12 di azoto misurati alla temperatura di 17 centigradi ed alla pressione di 745 millimetri.

In cento parti:

Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cu}$
N = 5,78

Trovato
6,38

Estraendo con etere le acque madri, dalle quali fu in precedenza separato l'acido piperonalidrossammico, ed evaporando il solvente si ottiene un secondo prodotto che cristallizza in magnifici mammelloncini. Questi purificati col benzolo fondono a 83°, precisamente come è richiesto per l'acido *benzolsolfonico* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$. Ciò nonostante, per eliminare ogni dubbio, ho creduto opportuno prepararne il sale argentario.

A tal uopo si scioglie la sostanza in poc'acqua calda e dopo aver filtrata la soluzione a caldo, la si raffredda e si tratta con nitrato d'argento, precipitando così il sale argentario che, filtrato, è sottoposto a replicati lavaggi con

acqua. Per determinare la percentuale di argento contenuta in questo sale, se ne sospende una certa quantità, mantenuta prima nel vuoto sino a costanza di peso, in acqua calda acidulata con acido nitrico e si versa acido cloridrico il leggero eccesso, lasciando il bicchiere in cui si opera, a bagnomaria per circa due ore. Tutto l'argento è così convertito in cloruro e come tale raccolto e pesato.

Grammi 0,5888 di sostanza diedero grammi 0,3208 di cloruro d'argento.

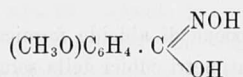
In cento parti:

Calcolato per $C_6H_5SO_2Ag$	Trovato
Ag = 43,37	43,19

III. — Aldeide anisica.

Nella soluzione alcoolica di 4 grammi di aldeide anisica mescolati con 30 centimetri cubici dell'alcali su menzionato, si fanno cadere poco a poco, mantenendo agitata la bevuta in cui avviene la reazione, 5 grammi dell'acido di Piloty, ed allorchè questo si è completamente sciolto, si aggiungono altri 15 centimetri cubici del liquido potassico. Dopo circa mezz'ora si scaccia l'alcool per distillazione, si diluisce il residuo con acqua, si filtra e dopo aver addizionato al filtrato alcune gocce di metilorange, si acidifica con acido solforico diluito.

Per tale trattamento si separa una sostanza che filtrata, seccata e purificata per successive cristallizzazioni dell'acetone, fonde a 166°. I risultati dell'analisi dimostrano trattarsi dell'acido *anisidrossammico*:



Grammi 0,0934 di sostanza diedero centimetri cubici 6,7 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 756 millimetri.

In cento parti:

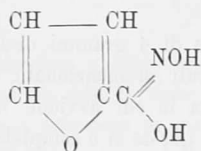
Calcolato per $C_8H_9NO_3$	Trovato
N = 8,38	8,52

IV. — Furfurolo.

Grammi 2,80 di aldeide furfurica vengono trattati, seguendo le prescrizioni ricordate pei casi precedenti, con 45 centimetri cubici della soluzione potassica e 5 grammi dell'acido di Piloty. Computasi la reazione, per aggiunta di acetato di rame si separa un bel precipitato color verde bottiglia corrispondente al sale di rame dell'*acido furfuridrossammico*.

Per porre questo in libertà è necessario stemperare accuratamente il sale in poca acqua ed aggiungere acido cloridrico diluito sino a che tutto il precipitato è quasi completamente disciolto. Allora si filtra, si estrae una volta il filtrato con etere, in cui l'acido furfuridrossammico è insolubile, allo scopo di eliminare buona parte delle impurità.

Dopo questo trattamento bisogna estrarre il liquido ripetutamente (non meno di dodici o quindici volte) con etere acetico. Evaporando lentamente questo solvente, rimane un prodotto che sciolto in acetone viene trattato a freddo con nero animale. In fine dopo avere eliminato l'acetone dal filtrato, si riprende il residuo con etere in cui si sciolgono le ultime tracce di impurità e rimane così la sostanza pura che fonde a 128° e che sottoposta all'analisi dà numeri i quali corrispondono a quelli richiesti dalla formula:

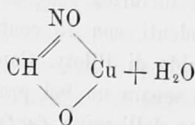


Grammi 0,1180 di sostanza diedero centimetri cubici 11 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri. In cento parti:

Calcolato per $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3$	Trovato
N = 11,02	11,05

V. — Aldeide formica.

Grammi 3 di una soluzione di aldeide formica al 40 % vengono addizionati dapprima con 30 centimetri cubici della soluzione di potassa caustica, poscia con 5 grammi dell'acido di Piloty, mantenendo nel frattempo la bevuta bene agitata, ed allorquando l'acido si è disciolto si aggiungono altri 15 centimetri cubici dell'alcali. Per agevolare la reazione è bene scaldare leggermente a bagnomaria per circa venti minuti, trascorsi i quali si raffredda, si neutralizza con acido acetico diluito, si filtra ed al filtrato si aggiunge acetato di rame con che si ottiene un precipitato costituito dal sale di rame dell'acido *formidossammico*. Questo sale, previ ripetuti lavamenti con acqua, è dapprima disseccato all'aria e poscia nel vuoto fino a costanza di peso. Due determinazioni di azoto diedero numeri i quali conducono alla formula:



I. Grammi 0,1320 di sostanza diedero centimetri cubici 11,5 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 748 millimetri.

II. Grammi 0,1560 di sostanza diedero centimetri cubici 13,3 di azoto misurati alla temperatura di 15 centigradi ed alla pressione di 750 millimetri.

In cento parti:

Calcolato per $\text{CHNO}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	Trovato	
	I	II
N = 10	10,24	10,17

VI. — Aldeide etilica.

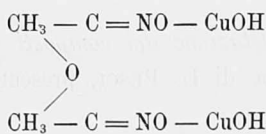
Operando sull'aldeide etilica, diluita con quattro volumi di acqua, in modo pressochè identico a quello descritto per la formaldeide, si ottiene per l'aggiunta dell'acetato di rame un precipitato voluminoso color verde bottiglia, che lavato accuratamente su filtro ed essiccato all'aria, viene posto nel vuoto sino a che non abbia raggiunto un peso costante. I risultati dell'analisi portano ad ammettere per questo sale la formola $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cu}$.

Grammi 0,1906 di sostanza diedero centimetri cubici 17,1 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 757 millimetri.

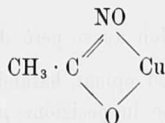
In cento parti:

Calcolato per $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cu}$	Trovato
N = 10,29	10,67

Alcuni anni or sono il Crismer⁽¹⁾, per azione dell'acetato di rame sull'acido acetidrossammico preparato, secondo le prescrizioni di Hoffmann, facendo reagire l'idrossilammina sull'acetamide, ottenne un sale ch'egli ritiene costituito dall'anidride dell'acetidrossamato di rame della formola:



Il sale da me ottenuto deve invece essere rappresentato dal seguente schema:



(1) Bulletin de la Société chimique de Paris. Troisième série, tome III, pag. 121.

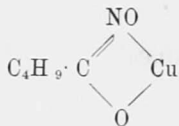
VII. — Aldeide isovalerianica.

Si diluiscono grammi 2,8 di isovaleraldeide con alcool e si trattano, nel modo descritto per le aldeidi aromatiche, colle quantità richieste di alcali ed acido di Piloty. L'acetato di rame determina in questo caso la precipitazione di un sale verde chiaro, che dopo essere stato lavato alla pompa con acqua ed essiccato all'aria, deve essere lavato con etere per asportare le tracce di aldeide che ancora lo inquinano. Questo sale portato nel vuoto a peso costante e sottoposto all'analisi, dà numeri quali sono richiesti della formola $C_5H_9NO_2Cu$.

Grammi 0,1560 di sostanza diedero centimetri cubici 10,5 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 748 millimetri. In cento parti:

Calcolato per $C_5H_9NO_2Cu$	Trovato
N = 7,86	7,90

A questo sale pertanto, analogamente al sale ramico degli acidi piperonalidrossammico ed acetidrossammico, si dovrà attribuire la seguente costituzione.



Mi riservo di estendere lo studio di questa reazione e di applicarla alla ricerca qualitativa e quantitativa delle aldeidi, specialmente negli alcool e bevande spiritose.

Chimica. — *Costituzione dei composti organo-mercurici dell'acido benzoico.* Nota di L. PESCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una mia Nota precedente ⁽¹⁾ descrissi l'anidride ossimercuriobenzoica, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{CO} \end{array} > \text{O}$, ed i prodotti di salificazione del corrispondente acido ossimercuriobenzoico, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{Hg OH} \\ \text{COOH} \end{array}$. Non avevo però determinato il posto occupato in questi prodotti dal mercurio, ed opinai, basandomi sui fatti più volte osservati, che il metallo si trovasse in posizione *para*.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, serie 5^a, vol. IX, 1^o sem., fasc. 7^o.

Nuove ricerche mi hanno messo in grado di stabilire in modo preciso quale sia questa posizione.

Studiando infatti l'azione che l'acetato mercurico esercita sopra l'acido ftalico, ho rilevato che si svolge anidride carbonica, e si produce precisamente l'anidride ossimercuriobenzoica che si ottiene tra l'acido benzoico e l'acetato mercurico.

Non vi ha quindi dubbio che il mercurio occupa in questo prodotto il posto *orto*.

Ad una soluzione di 42 gr. di ftalato di sodio in 200 c. c. di acqua si aggiunsero, scaldando, gr. 64 di acetato mercurico sciolti in 250 c. c. di acqua, si addizionò la massa di poco acido acetico, e si portò all'ebollizione in apparecchio a ricadere. Si ebbe uno svolgimento regolare di anidride carbonica e la massa non tardò ad intorbidarsi e a produrre l'anidride ortossimercuriobenzoica sotto forma di polvere bianca pesante, che poi fu raccolta, lavata, sciolta in liscivia di soda caustica diluita, e da questa precipitata mediante corrente di anidride carbonica. Il prodotto fu precipitato trasformandolo in ossimercuriobenzoato d'ammonio e decomponendo questo sale per mezzo dell'acido acetico.

L'identità dell'anidride ossimercuriobenzoica preparata dall'acido benzoico con quella così ottenuta dall'acido ftalico, oltre che dallo stadio delle sue proprietà, fu constatata mediante la preparazione e l'esame dei composti che la medesima potè fornire, i quali erano esattamente uguali a quelli descritti nella Nota citata.

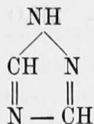
Chimica. — *Acido ortomercuriodibenzoico*. Nota di L. PESCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLIZZARI e C. MASSA, presentata dal Socio PATERNÒ.

Il primo dei nuclei a due atomi di carbonio e tre d'azoto conosciuti, ebbe il nome di triazolo e siccome dei triazoli isomerici ne possono esistere quattro, così per distinguerli s'indica, come è noto, con dei numeri la posizione relativa degli atomi d'azoto cominciando da quello che forma il gruppo iminico. Se nella formula del

triazolo 1.2.4 o asimetrico



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.