

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

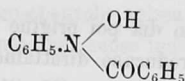
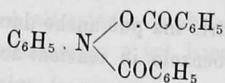
Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota VII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Il contegno dell'aldeide o-nitrobenzoica che, come noi abbiamo trovato alcuni anni or sono (1), si trasforma alla luce in acido o-nitrosobenzoico, ha dato origine ad una serie di analoghe osservazioni che si riferiscono ad altri derivati aromatici ortonitrici (2), dovute segnatamente alle interessanti esperienze di F. Sachs (3). Alla completa conoscenza di questo ordine di fatti fotochimici mancava però ancora una fondamentale esperienza, cioè quella intorno al comportamento del miscuglio di

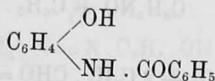
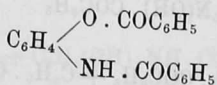
Aldeide benzoica e nitrobenzolo. — Le nostre ricerche su questo argomento erano in corso già da qualche anno, ma le singole prove dovettero essere più volte ripetute, per la complicata natura del processo chimico che in esse si svolge, il di cui esauriente studio richiedeva di operare su quantità sempre maggiori di materia prima. Nella sua parte essenziale il tipo del fenomeno è assai semplice e consiste, come era prevedibile, nell'ossidazione dell'aldeide e nella corrispondente riduzione del nitrobenzolo, ma nei suoi particolari la reazione si presenta tutt'altro che facile ad uno studio analitico per il grande numero di sostanze che in essa si formano. Il nostro compito fu assai agevolato dalla conoscenza dei bellissimi ed esaurienti lavori di Bamberger intorno ai prodotti di scomposizione del nitrosobenzolo, e di quelli di Beckmann sui derivati benzoilati della fenilidrossilammina.

I prodotti che noi abbiamo potuto separare e riconoscere sono i seguenti:

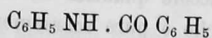
Acido benzoico



Dibenzoilfenilidrossilammina e Benzoilfenilidrossilammina



Dibenzoil-para-amidofenolo e Benzoil-orto-amidofenolo

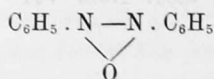


(1) Questi Rendiconti. Nota II, vol. X, I, pag. 228.

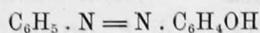
(2) P. Cohn und P. Friedländer, Berichte vol. 35, pag. 1265.

(3) F. Sachs und R. Kempf., Berichte 35, 2704; F. Sachs und E. Sichel, ibid. 36, 962, 3302 e 4373; 37, 1870; F. Sachs und S. Hilpert, ibid. 37, 3425.

Benzanilide



Azossibenzolo

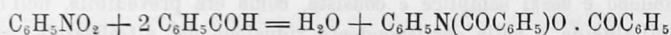


e *Orto-ossiazobenzolo*

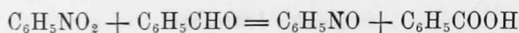
Con ciò noi non intendiamo di avere descritto tutte le sostanze che si formano nella reazione, anzi è probabile che ripetendo l'esame sopra una quantità maggiore di prodotto si possa scoprirne delle altre ancora; noi crediamo però che il nostro studio sia sufficiente a dare un quadro abbastanza completo del modo come essa si compie nella sua parte principale.

In base ai fatti accertati dal Bamberger nella scomposizione del nitrosobenzolo (1), crediamo che la riduzione del nitrosobenzolo per azione dell'aldeide benzoica possa essere intesa nel seguente modo.

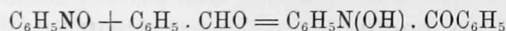
In prima linea, quale prodotto principale, dopo l'acido benzoico, si forma la dibenzoilfenilidrossilammina



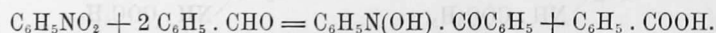
ed è probabile che, per una trasposizione diretta od indiretta, assieme a questa si producano le piccole quantità di dibenzoil-para-amidofenolo da noi riscontrate fra i prodotti della reazione. In questo caso la riduzione del nitrosobenzolo si compirebbe senza la formazione d'acido benzoico che, evidentemente, deve invece originarsi in quella delle altre sostanze suaccennate. Si può anzitutto ammettere che quale prodotto intermedio si formi il nitrosobenzolo,



e che questo dia poi origine a tutti gli altri, ma può anche darsi che questi ultimi si producano direttamente dal nitrosobenzolo in reazioni accoppiate. La formazione della benzoilfenilidrossilammina può essere però spiegata nei seguenti modi:



oppure

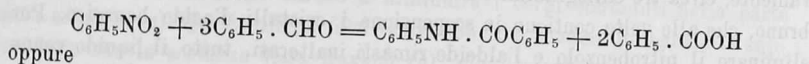


Essa non si forma che in piccole quantità ed in parte passa probabilmente al benzoil-orto-amidofenolo, che è pure scarsamente rappresentato.

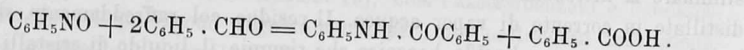
La benzanilide segna il limite della riduzione del nitrosobenzolo; fu rinvenuta in quantità rilevante, sebbene minore di quella della dibenzoilfenili-

(1) Berichte 33, 1939 (1900) e 35, 1606 (1902).

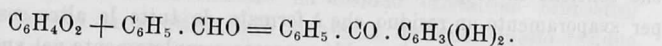
drossilammina. Essa può essersi formata dal nitrobenzolo o del nitrosobenzolo in reazioni accoppiate:



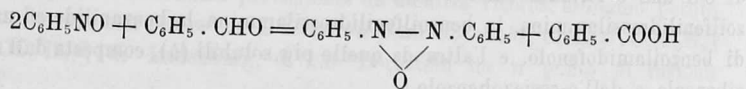
oppure



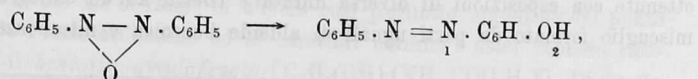
Come si vede, in queste reazioni l'aldeide benzoica agisce analogamente alla sua trasformazione in benzoino, in quanto che avviene uno stacco dell'idrogeno aldeidico che va compiendo la riduzione. Che simili processi vengano favoriti dalla luce lo hanno provato per la prima volta le interessanti esperienze di Klinger (¹), il quale, come è noto, osservò che la benzaldeide trasforma il chinone in diossibenzofenone:



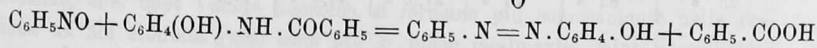
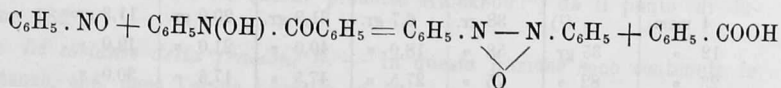
Finalmente l'azoossibenzolo e o-ossiazobenzolo sono i prodotti più volte ottenuti dal Bamberger nella scomposizione del nitrosobenzolo. Essi si formano nella nostra reazione in quantità rilevanti, in cui predomina in ragione del doppio l'o-ossiazobenzolo; come si vedrà più avanti, la quantità di queste due sostanze cresce colla durata dell'insolazione. Non è da escludersi che esse prendano origine dalla diretta riduzione del nitrosobenzolo



e da una successiva trasposizione parziale



ma forse è altrettanto probabile che il nitrosobenzolo agisca sulla benzoilfenilidrossilammina e sul benzoil-o-amidofenolo nel senso indicato dal Bamberger



ed in questo caso naturalmente con eliminazione d'acido benzoico.

Come s'è detto, noi abbiamo esposto alla luce, in più riprese e durante un tempo più o meno prolungato, il miscuglio di nitrobenzolo ed aldeide ben-

(¹) Berichte, vol. 24, pag. 1340 (1891).

zoica. Abbiamo impiegato sempre parti uguali delle due sostanze e, complessivamente, circa tre chilogrammi e mezzo del miscuglio. Il prodotto è un liquido bruno, che alle volte contiene in sospensione i cristalli d'acido benzoico. Per eliminare il nitrobenzolo e l'aldeide rimasti inalterati, tutto il liquido venne distillato in corrente di vapor acqueo. Il residuo, col raffreddamento, si riprende in massa per l'acido benzoico che riempie il liquido di cristalli e per la parte insolubile, oleosa, del prodotto, che si solidifica anch'essa.

Senza procedere a nessuna separazione della parte solida dal liquido acquoso, tutta la massa venne esaurita con etere e l'estratto eterico lavato più volte con carbonato sodico per separare l'acido benzoico.

Questo si riebbe poi integralmente dalla soluzione alcalina. Quella eterica, che contiene in sospensione un po' di materia resinosa, da cui si filtra, dà per svaporamento un residuo che è formato da tutte le altre sostanze prodottesi nella reazione. Questo residuo seccato completamente nel vuoto sull'acido solforico, venne diviso in diverse frazioni per trattamento con etere petrolico.

Bollendolo ripetutamente fino ad esaurimento con questo solvente, rimane indietro tutta la parte resinosa a cui sono associate piccole quantità del benzoil-o-amidofenolo e del dibenzoil-p-amidofenolo (A). La parte solubile nell'etere petrolico (B) può a sua volta essere suddivisa in due ulteriori frazioni, di cui una è formata dalle sostanze meno solubili (a), e contiene la dibenzoilfenilidrossilammina, la benzoilfenilidrossilammina, la benzanilide ed un po' di benzoilamidofenolo, e l'altra da quelle più solubili (b), composta dall'azosibenzolo e dell'o-ossiazobenzolo.

Nel seguente specchio sono indicate le quantità delle singole frazioni, ottenute con esposizioni di diversa durata e riferite ad un chilogramma del miscuglio formato da parti uguali di aldeide benzoica e nitrobenzolo.

Durata dell'esposizione	Acido benzoico	Le altre sostanze	In etere petrolico		Frazione solubile (B)	
			insolubile (A)	solubile (B)	poco (a)	molto (b)
4 mesi	— ⁽¹⁾	38 gr.	6,7 gr.	31,3 gr.	20,0 gr.	11,3 gr.
12 "	35 gr.	58 "	18,0 "	40,0 "	21,0 "	19,0 "
23 "	82 "	75 "	27,5 "	47,5 "	17,5 "	30,0 "

Da queste cifre risulta anzitutto che una prolungata esposizione favorisce in genere la quantità del prodotto complessivo, ma non in uguale misura quelle di tutte le singole sostanze che in esso si rinvennero. Cresce l'acido benzoico e cresce notevolmente la quantità della frazione A, che è formata segnatamente da materie amorfe e resinose. Delle sostanze solubili

(¹) La quantità d'acido benzoico non venne determinata.

nell'etere petrolico (B), aumentano notevolmente quelle molto solubili della frazione (b), ma accennano invece a diminuire i corpi contenuti nella parte meno solubile (a). Questi ultimi fatti tenderebbero a rendere probabile la supposizione che le sostanze della frazione (b), cioè l'azoossibenzolo e l'o-ossiazobenzolo, che si producono segnatamente per una prolungata insolazione, prendano origine dalla benzoilfenilidrossilammina e dal benzoil-o-amidofenolo, già formati nella prima fase del processo, per l'ulteriore azione del nitrosobenzolo o della coppia nitrobenzolo-aldeide benzoica.

Le sostanze della frazione A. — La parte del prodotto (A), che resta indietro per esaurimento con etere petrolico, è formata quasi esclusivamente da una massa nerastra, resinosa. Trattandola a freddo con poco benzolo, questo scioglie tutta la resina e lascia indietro un residuo cristallino brunastro, che rappresenta la sola parte utilizzabile di questa frazione. Questo residuo è spesso completamente solubile nell'etere (meno un po' di materia carboniosa), ma se il prodotto proveniva dalle esposizioni molto prolungate (12 mesi o 23 mesi), conteneva, in assai piccola quantità, dei mammellonci poco solubili nell'etere, che poterono essere così separati. Cristallizzato dall'alcool metilico, questo corpo si presenta in forma di aghetti bianchi finissimi, che riempiono tutto il liquido come una muffa. Fondono a 235°. Comparandolo con un campione di sostanza proveniente da un'altra ricerca, abbiamo potuto accertare che esso non è altro che il *dibenzoil-p-amidofenolo* [$C_6H_4(O.COC_6H_5)(NH.COC_6H_5)$] di Ladenburg, di cui Börnstein dà il punto di fusione 234° (1).

Il suddetto residuo o la parte di esso solubile nell'etere, venne poi a sua volta purificato dal benzolo; si ebbero così pagliette argentine dal punto di fusione 169°. Esse all'analisi ed ai caratteri chimici e fisici vennero riconosciute per il *benzoil-o-amidofenolo* [$C_6H_4(OH)(NH.COC_6H_5)$]. Di questo corpo Hübner (2) dà il punto di fusione 167°. Per meglio accertarne l'identità l'abbiamo trasformato, per trattamento con cloruro di benzoile in soluzione alcalina, nel benzoato, $C_6H_4(O.CO C_6H_5)(NH.CO C_6H_5)$, che ottenemmo in aghi fondenti a 185°. Di questo prodotto Kalkhoff (3) dà il punto di fusione 182°.

Le sostanze della frazione B. — In questa frazione sono contenute le sostanze, che, dopo l'acido benzoico, si formano più copiosamente nella reazione da noi studiata e che sono più o meno facilmente solubili nell'etere petrolico. Per raffreddamento e riposo dell'estratto petrolico, si vanno lentamente depositando in forma di mammelloni bianchi o giallicci le sostanze meno solubili in questo solvente, che poterono così essere separate (frazione a)

(1) Ladenburg, Berichte, vol. 9, pag. 1529; Mayer und Schäffer, ibid., 27, 2358; Börnstein, ibid., 29, 1484.

(2) Annalen der Chemie, 210, pag. 387.

(3) Berichte, vol. 16, pag. 1828.

da quelle, assai più solubili nell'etere petrolico, che soltanto per ulteriore concentrazione si depongono in cristalli rosso ranciati (frazione *b*).

La frazione a. — La separazione delle singole sostanze contenute in questa parte del prodotto richiede un'analisi assai lunga e paziente; soltanto un esame accurato e soprattutto non affrettato ci ha permesso di risolvere, come crediamo, in modo soddisfacente il difficile quesito; non vogliamo però con questo affermare di avere potuto riconoscere tutte le sostanze che si trovavano in questa frazione; anzi, come già più avanti dicemmo, è quasi certo che, ripetendo la prova su più larga scala, delle altre ancora potranno essere trovate.

La separazione dei diversi corpi venne fatta per mezzo di una sistematica cristallizzazione frazionata dall'etere. Quale primo prodotto ottenemmo quello predominante ed anche meno solubile che, purificato poi dall'alcool-metilico, ci dette aghetti bianchi dal punto di fusione 121°. Mediante l'analisi e per diretto confronto con un campione che il prof. Beckmann volle gentilmente favorirci, potemmo facilmente riconoscere che questo corpo era la *dibenzoilfenilidrossilammina* $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$ descritta da questo autore⁽¹⁾. Egli dette il punto di fusione 119°.

Concentrando lentamente la soluzione eterea, da cui avemmo il composto ora accennato, potemmo separare, con paziente levigazione, dei cristalli di altro aspetto, che costituiscono pure uno dei principali prodotti della reazione. Questi cristalli purificati ripetutamente dall'etere petrolico e dal benzolo, si convertirono in pagliette argentine, dal punto di fusione 160-161°. La sostanza così ottenuta dette all'analisi i numeri della *benzanilide* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$) e come tale la si poté facilmente riconoscere all'idrolisi.

Dopo la benzanilide si depone dalla soluzione stessa una polvere cristallina assai minuta, ma in quantità così esigua da non bastare ad un ulteriore esame. Cristallizzato dall'alcool, il composto fonde a 184°.

Infine la soluzione eterea venne fortemente concentrata per ottenere i corpi più solubili. Questo residuo, filtrato alla pompa, è formato segnatamente da due sostanze che possono separarsi, per cristallizzazione dall'etere petrolico: la parte quasi insolubile, si dimostrò essere il *benzoil-o-amidofenolo*, già riscontrato nella frazione A, la parte più solubile, dopo molte successive purificazioni dall'etere petrolico, ci dette aghetti bianchi fusibili a 123-124°. Anche questo composto, fortunatamente, poté essere identificato con una sostanza già descritta. Esso è la *benzoilfenilidrossilammina* $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$ pure di Beckmann⁽²⁾, per cui questo autore dà il punto di fusione 120-121°. Trattandola in soluzione alcalina con cloruro di benzoile si ebbero i prismetti,

(1) Journal für praktische Chemie, vol. 56, pag. 87.

(2) Loc. cit.

dal punto di fusione 120-121°, della già accennata dibenzoilfenilidrossilammina.

La frazione b. — I prodotti contenuti in questa ultima frazione sono come si è detto, l'azoossibenzolo e l'*o*-ossiazobenzolo di E. Bamberger. La separazione delle due sostanze, riesce assai facilmente grazie agli accurati studi di questo diligente autore.

La soluzione petrolica suaccennata lascia indietro per svaporamento un denso liquido rosso, da cui si deposita una materia cristallina ugualmente colorata. Quest'ultima può essere assai facilmente purificata dall'alcool metilico, da cui cristallizza in bellissimi aghi d'un intenso colore rosso-ranciato, dai riflessi metallici azzurrognoli. Essi fondono a 82-83°. L'analisi e le proprietà di questo corpo, che coincidono perfettamente colla esauriente descrizione che ne dà il Bamberger (1), permisero di riconoscere subito in esso, l'*o*-ossiazobenzolo, per cui questo autore dà il punto di fusione 82,5-83°.

La parte oleosa della frazione che posta nel vuoto sulla paraffina si solidifica completamente, venne trattata in soluzione eterea con potassa caustica diluita. Quest'ultima estrae l'ossiazobenzolo e lascia nell'etere l'altro prodotto, cioè l'azoossibenzolo. Tuttavia una completa separazione di quest'ultimo dal suo isomero così non può effettuarsi e, per eliminare del tutto l'ossiazobenzolo, conviene, seguendo il Bamberger, di trattare il prodotto in soluzione alcoolica, con una soluzione alcoolica concentrata di acetato di rame. L'ossiazobenzolo precipita allo stato di composto rameico ed il liquido filtrato contiene ora, soltanto l'altro prodotto. Per ottenerlo si porta a secco la soluzione acidificata con acido cloridrico e si estrae il residuo con etere petrolico. La materia cristallina gialla, che lascia indietro la soluzione petrolica, cristallizzata da poco alcool metilico, dette i prismetti rombici gialli, dell'*azoossibenzolo*, fusibili a 36°.

Non fummo in grado di riconoscere, oltre a questi due, nessuno degli altri composti azoici, che, in piccola quantità, rinvenne il Bamberger fra i prodotti di scomposizione del nitrosobenzolo.

Sul contegno alla luce di altre aldeidi in presenza di nitrobenzolo sono in corso alcune esperienze su cui riferiremo più tardi.

Per ultimo non vogliamo tralasciare di ringraziare il dott. Egisto Pavirani, che abbiamo avuto a diligente collaboratore nell'ultima parte di queste ricerche.

(1) Berichte, vol. 33, pag. 1950.