

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

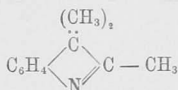
1905

che le compete per la sintesi, e dimostra che in quest'ultima reazione, restando inalterata la trietilindolenina, la trietilindolenina, per azione del ioduro di etile, si è anche essa trasformata nella prima.

La parte non basica di queste reazioni non fu ulteriormente studiata, consta evidentemente dell'indolo inalterato ed ancora in parte di indoli ulteriormente etilati.

NOTA. — A. Reissert (1) ha recentemente trovato che la chinolina e le sue omologhe quantunque basi terziarie sono capaci di benzoilarsi, col metodo di Schotten e Baumann, e che i composti risultanti hanno una composizione corrispondente alla somma di una molecola di base ed una di acido benzoico (1-benzoil-2-ossi-1-2-diidrochinolina, ecc.).

Senza voler fare un addebito a Reissert di non averlo riferito, mi preme di stabilire, che io già nel 1899, avevo trovato che una base sicuramente terziaria, la  $\beta\beta$ - $\alpha$ -trimetilindolenina



coll' identico trattamento si comporta allo stesso modo (2). Colgo altresì questa occasione per richiamare l'attenzione del predetto chimico sul modo di benzoilarsi delle indolenine e delle metilenindoline (3), del quale desidererei riservarmi lo studio.

G. PLANCHER.

Chimica. — *Sulle combinazioni della  $\beta$ -fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche* (4). Nota di G. PLANCHER e G. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto fin dal 1889 che le  $\beta$ -alchilidrossilammine reagiscono colle aldeidi, dando luogo alla formazione degli N-eteri dell'iso-aldoossime corrispondenti.

Così, ad esempio, Behrend e Leuchs (5) dalla  $\beta$ -etilidrossilammina e

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 38, 1603 e seg., (1905).

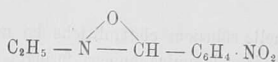
(2) Gazz. chim. it. 29, (1899), I, 112; Central Blatt. 1899, II, 436.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 117 (1900); Gazz. chim. it. (1900) 30, II, 551; Ibid. (1902) 32, II, 450 e 411.

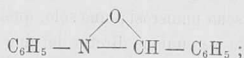
(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(5) Ann. d. Chem. 252. 239.

*m*-nitrobenzaldeide ottennero l'N-fenili-*m*-nitrobenzaldossima

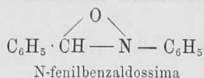
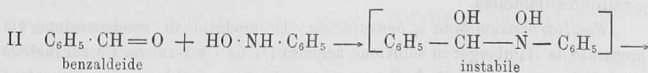
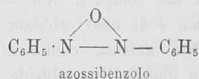
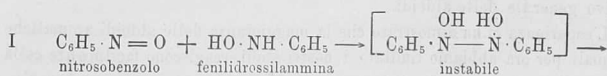


Fin dalla scoperta della prima idrossilammina aromatica A. Wohl (1) accennò che essa reagisce facilmente colle aldeidi e E. Bamberger (2) quasi contemporaneamente facendovi agire la benzaldeide, isolò e descrisse un derivato della costituzione seguente:



che egli ritenne giustificata inquantochè questo derivato analogamente agli N-eteri delle isobenzaldossime, studiati da Goldschmidt e Kjellin (3) da Behrend (4), ecc., per scissione con acido solforico alcoolico a freddo ridava la  $\beta$ -fenilidrossilammina, e aldeide benzoica.

La formola di questi derivati è analoga a quella dell'azossibenzolo, al quale essi somigliano anche geneticamente, come si vede facilmente raffrontando la loro formazione dalla fenilidrossilammina per azione del nitrosobenzolo e delle aldeidi, rispettivamente:



(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 27, 1434.

(2) *ibid.*, 27, 1556.

(3) *Ibid.*, 23, 1274 e 24, 2547.

(4) Ann. d. Chem. 263, pagg. 175-223, 339-358.

Questo fatto ha per conseguenza che i prodotti di condensazione della  $\beta$ -fenilidrossilammina colle aldeidi si formano in modo pressochè identico agli azossibenzoli.

Così ad esempio nelle riduzioni elettrolitiche dei nitroderivati aromatici in ambiente alcalino, l'idrossilammina appena formatasi tende a combinarsi col suo prodotto immediatamente precedente di riduzione, il nitrosoderivato presente e forma azossibenzolo, invece in presenza della benzaldeide, in condizioni opportune la fenilidrossilammina si combina con questa e dà luogo ai N-fenilderivati della isobenzaldossima (\*).

Quantunque questi derivati si formino assai facilmente e la  $\beta$ -fenilidrossilammina sia divenuta, grazie al metodo di Bamberger, un derivato ormai comune, essi non sono numerosi; uno solo, quello colla benzaldeide, fu già preparato come è detto per unione diretta dei due corpi, gli altri derivati furono ottenuti per via elettrolitica (†) e così l'N-fenilvanilinaldossima, il sopradetto corpo, e pochi altri più complessi ottenuti per azione intramolecolare, riducendo nitroaldeidi, oppure acidi nitrobenzoici in presenza di aldeidi aromatiche.

La fenilidrossilammina, come reattivo del gruppo aldeidico fu usata, a nostra cognizione, solo da Bistrzyki e Herbst sugli acidi *o*-ftalaldeidico e opianico coi quali infatti reagì in modo normale e diede derivati ben cristallizzati in virtù del gruppo aldeidico che contengono (‡).

Parve a noi utile cosa estendere questa reazione a molte aldeidi sia aromatiche che grasse, onde vedere se la fenilidrossilammina può servire come reattivo generale delle aldeidi.

L'esperienza ci ha dimostrato che la maggioranza delle aldeidi aromatiche alle quali per ora abbiamo limitato i nostri studi, reagiscono facilmente colla fenilidrossilammina e danno bei composti. Noi abbiamo preparato per via diretta quello della vanillina, e di nuovi abbiamo preparato quelli delle aldeidi, salicilica, omosalicilica anisica, cuminica, piperonica, cinnammica *m*-nitrobenzoica; inoltre con quest'ultima aldeide abbiamo provato anche la *p*-tolilidrossilammina.

*Fenilidrossilammina e benzaldeide.* Il prodotto di condensazione già preparato da Bamberger in soluzione acquosa (†), da Gattermann (‡) col metodo elettrolitico, si forma più facilmente mescolando e scaldando leggermente i due reagenti.

(\*) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 29, 3040.

(†) *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer*, Elberfeld (B. R. P. 96, 564) Central Blatt. 1898, 2-80.

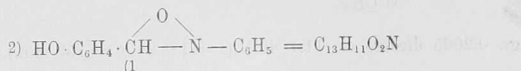
(‡) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 34, 1019.

(§) Vedi sopra.

(¶) Vedi sopra.

*Fenilidrossilammina e salicilaldeide.* I due corpi reagiscono anche in soluzione acquosa. Agitando fortemente la soluzione acquosa della fenilidrossilammina con la salicilaldeide in bottiglietta chiusa, dopo due o tre giorni alla temperatura ordinaria l'odore dell'aldeide è quasi scomparso ed il prodotto cristallino separatosi non aumenta più. La reazione è più pronta in soluzione alcoolica e concentrata e scaldata a bagnomaria. Però basta mescolare i reagenti e portare lentamente la temperatura fin verso gli 80° gradi. Si separano goccioline acquose e la massa raffreddata cristallizza completamente. Si scioglie in alcool assoluto bollente, e da questo si deposita per raffreddamento in una polvere cristallina gialla che fonde nettamente a 118°.

Il composto formatosi deve avere la formola:



Analisi:

gr. 0,2037 di sostanza diedero gr. 0,1003 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,5460 di CO<sub>2</sub>.

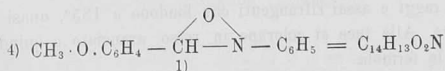
Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N %		Trovato %	
C 73,19	H 5,20	C 73,10	H 5,51

La sostanza è poco solubile in etere di petrolio tanto a caldo che a freddo, si scioglie bene a caldo nel benzolo e a freddo se ne separa, così pure in alcool.

*Fenilidrossilammina e aldeide anisica.* L'aldeide anisica reagisce a stento in soluzione acquosa, invece assai facilmente unendo i due reagenti tali e quali o meglio ancora umettati appena con alcool assoluto e scaldandoli. La reazione è presto completa.

Il prodotto della reazione pochissimo colorato e quasi bianco, si può purificare cristallizzandolo dall'alcool assoluto bollente per raffreddamento. Si separa in aghi bianchi fini e trasparenti, fondenti dopo poche cristallizzazioni a 118°-119°, pochissimo solubili in etere, molto in benzolo specialmente a caldo, poco in etere di petrolio. All'aria ed alla luce si colora in rosso aranciato.

Analisi:



I. gr. 0,1615 di sostanza diedero gr. 0,0879 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,4392 di CO<sub>2</sub>.

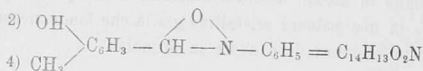
II. gr. 0,3262 " " cc. 17,8 di N (t = 18°2 p = 761 mm.).

Calcolato %			Trovato %		
C 73,96	H 5,77	N 6,18	C 74,15	H 6,09	N 6,24

Il corpo formatosi è quindi la N-fenilanisaldossima. È notevole che essa sia incolore perchè ha l'ossidrilico impegnato col metile.

*Fenildrossilammia e aldeide* (1, 2, 4) *omosalicilica*. Questa reazione viene lentissima in soluzione acquosa, è poco pronta anche in soluzione alcolica. Si compie facilmente riscaldando la miscela equimolecolare dei due composti a bagnomaria. Sciogliendo il prodotto in alcool assoluto, questo per raffreddamento lo depone in belle fogliette giallo-oro, che infine fondono a 160°. Esso è l'N-fenilomosalicilaldossima.

Analisi:



gr. 0,2065 diedero cc. 11,1 di N ( $t = 18^\circ,2$   $p = 759$  mm.).

Calcolato %	Trovato %
N 6,18	N 6,14

*Fenildrossilammia e vanillina*. Il composto relativo è stato preparato per via elettrolitica e brevettato dalle Farbenfabriken vorm. Bayer-Elberfeld (1). Fondendo insieme quantità equimolecolari di vanillina e di fenildrossilammia, si ottiene separazione d'acqua ed una massa che a freddo indurisce. Il nostro prodotto cristallizzato dall'alcool fonde come quello già descritto a 207°-208°.

L'analisi ha dato buoni risultati:

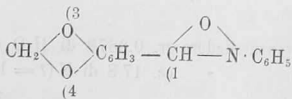
gr. 0,1470 di sostanza diedero cc. 8 di N ( $t = 22,6^\circ$ ;  $p = 761$  mm.).

Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ %	Trovato %
N 5,70	N 6,10

Cristallizza in fogliette gialle brillanti o in aghetti.

*Fenildrossilammia e piperonalio*. L'N-fenilpiperonalossima si forma meglio che in ogni altro modo unendo con alcool le due sostanze e scaldandole quindi a bagnomaria.

Il prodotto si cristallizza o dall'alcool bollente o da una miscela bollente di benzolo ed etere di petrolio. Si ottiene sotto forma di aghi incolori incrociati a raggi e assai rifrangenti che fondono a 135°, quasi punto solubili in etere. Alla luce si colorano in rosso aranciato e quindi in bruno. Essi hanno la formola



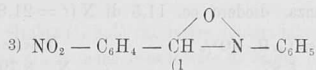
(1) Vedi sopra.

Analisi:

gr. 0,1417 di sostanza diedero gr. 0,3615 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0582 di H<sub>2</sub>O.  
gr. 0,1627 " " " cc. 8,4 di N (*t* = 21,6°, *p* = 761 mm.).

Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N %			Trovato %		
C 69,68	H 4,60	N 5,82	C 69,57	H 4,59	N 5,95

*Fenilidrossilammia e m-nitrobenzaldeide.* Il composto corrispondente fu preparato scaldando i due reagenti per un certo tempo al bagnomaria bollente. La massa raffreddata risulta da aghi giallo chiari. È pochissimo solubile in etere, etere di petrolio e benzolo. Fu purificata per cristallizzazione dall'alcool assoluto. Si separa in cristallini aghiformi setacei giallo chiari fondenti a 151°, cui spetta la formula:



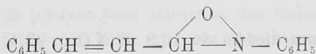
di N-fenilmetanitrobenzaldossima.

Analisi:

gr. 0,1568 di sostanza diedero gr. 0,3722 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0631 di H<sub>2</sub>O.  
gr. 0,1211 " " " cc. 12,5 di N (*t* = 20,4°, *p* = 760 mm.).

Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> %			Trovato %		
C 64,42	H 4,16	N 11,60	C 64,71	H 4,50	N 11,57

*Fenilidrossilammia e aldeide cinnamica.* Basta mescolare i due reagenti perchè tosto avvenga con separazione d'acqua la reazione. Il prodotto gialliccio si ricristallizza dall'alcool come al solito. Fonde a 150°-151°. Si presenta in cristalli minuti color giallo facilmente alterabili. Gli compete la formula:



di N-fenilcinnamalossima cui corrispose l'analisi.

Analisi:

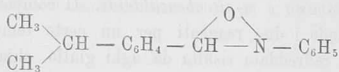
gr. 0,2519 di sostanza diedero cc. 14,2 di N (*t* = 20,8°, *p* = 754 mm.).

Calcolato per C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ON %		Trovato %	
N 6,29		N 6,31	

*Fenilidrossilammia e cuminaldeide.* Quest'aldeide tarda alquanto a reagire e conviene quindi scaldarla alquanto a bagnomaria, previa aggiunta di alcune gocce di alcool assoluto. L'aggiunta di alcool, in questo come negli

altri casi, serve ad eliminare il pericolo di decomposizione della fenilidrossilammina. Il corpo formatosi è molto solubile in alcool e alquanto in benzolo caldo. Si depono lentamente dall'alcool bollente, in cui tende a formare soluzioni soprassature, sotto forma di grossi cristalli prismatici fusibili a 96°-97°, di colore giallo paglierino.

Corrisponde alla formola:



di N-fenilcuminaldossima.

Analisi:

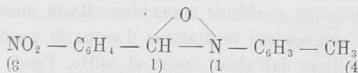
gr. 0,2228 di sostanza, diedero cc. 11,5 di N ( $t = 21,8^\circ$   $p = 753$  mm.).

Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ %	Trovato %
N 5,87	N 5,79

*p*-tolilidrossilammina e *m*-nitrobenzaldeide La reazione tra questi due corpi viene per lo più spontaneamente, in tutti i casi basta intiepidirli perchè reagiscano.

Il corpo che si forma è solubile in alcool a caldo e si separa a freddo, è poco solubile in benzolo a freddo, parecchio a caldo, è pochissimo solubile in etere di petrolio anche bollente e in etere. Fonde a 161°, si presenta sotto forma di scaglette brillanti.

Corrisponde alla formola:



di N-tolil-*m*-nitrobenzalossima.

Analisi:

gr. 0,1714 di sostanza diedero cc. 16,9 di N ( $t = 23,4$   $p = 761$  mm.).

Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ %	Trovato %
N 10,96	N 11,00

È notevole nelle proprietà di questi corpi, che tra i derivati delle ossialdeidi, quelli che hanno degli ossidrilici liberi sono gialli; quelli invece che li hanno impegnati come quello della anisalaldeide e quello ancora del piperonalio sono bianchi; occorrerà vedere se questa sia più che una coincidenza. Fa dubitare il fatto che i derivati delle aldeidi senza gruppi ossidrilici liberi nè occupati con alchili, non sono nè tutti, nè completamente incolori. Però la loro colorazione non è di un giallo deciso come quella degli ossi-



derivati di questa serie ma solo paglierina, se si eccettua quello dell'aldeide cinnamica.

Va notato poi che non abbiamo potuto avere buoni risultati dal furolo colla fenilidrossilammina, nè dalla *p*-tolilidrossilammina colle aldeidi cinnamica e salicilica che sembrano restare inalterate; ma su questo torneremo presto.

Ci riserbiamo anche di studiare i composti colle aldeidi e colle idrossilammine grasse.

**Chimica.** — *Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata.* Nota di M. PADOA <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Recentemente Graetz <sup>(2)</sup> notò che lastre fotografiche esposte in vicinanza di soluzioni acquose più o meno concentrate di acqua ossigenata, ricevevano un'impressione analoga a quella prodotta dai corpi radioattivi. Osservò poi che la lastra viene impressionata ugualmente attraverso la carta, la gelatina e l'alluminio in foglie sottilissime; ne venne alla conclusione che questi fenomeni siano prodotti da radiazioni emesse dall'acqua ossigenata. In seguito Preeht e Otsuki <sup>(3)</sup> contestarono tale opinione e cercarono di dimostrare che il fatto è dovuto allo svolgersi di vapori dell'acqua ossigenata. Poichè il fenomeno, specialmente se interpretato nel senso di ammettere la radioattività, presentava un certo interesse, volli eseguire alcune esperienze in proposito, e qui ne espongo brevemente i risultati.

Anzitutto volli riprodurre l'esperienza dell'A. citato e verificai infatti che esponendo anche per poche ore una lastra sensibile avvolta in carta nera sopra un recipiente con acqua ossigenata, e sviluppando, si ottiene una forte impressione; ponendo una lastrina metallica in prossimità dello strato sensibile, ne viene riprodotta la forma.

L'impressione si produce pure attraverso una foglia sottilissima di alluminio anche se questa è più volte ripiegata su sè stessa. Realmente, se tale fenomeno fosse dovuto a radioattività, l'intensità delle radiazioni sarebbe molto notevole. — Trattandosi di radiazioni, queste si dovrebbero propagare, come tutte le altre, in linea retta; e però tentai di produrre delle *ombre*. Sospesi a tal fine una goccia di acqua ossigenata al disopra della lastra sensibile, e fra la lastra e la goccia, a breve distanza dalla prima, posi un pezzo di lastra di piombo.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Centralblatt, 1904, 1561; ibidem, 1905, 1071.

(3) Centralblatt, 1905, 653; ibidem, 1905, 1523.