

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

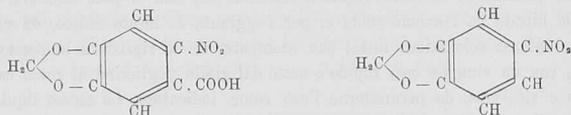
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

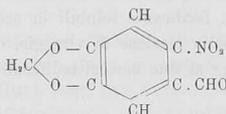
1905

Per confermare però l'identità del nitrodifenolo asimmetrico con il prodotto di decomposizione da me ottenuto, ne preparai il bromoderivato, secondo le indicazioni di Cousin (1). Il prodotto in esame venne sciolto in cloroformio; a questa soluzione si aggiunse quantità equimolecolari di bromo, anch'esso in soluzione cloroformica, e si abbandonò la miscela a sè, in pallone turato. Dopo una giornata, si scacciò il cloroformio e si ottennero dei belli cristalli gialli p. f. 140°, corrispondente alla bromonitropirocatechina $C_6H_2 \cdot Br \cdot (NO_2) \cdot (OH)_2$, ottenuta da Cousin, per bromurazione del nitrodifenolo asimmetrico, mentre il prodotto di bromurazione del nitrodifenolo vicinale, ottenuto dallo stesso autore, fonde a 109-110° (2).

Constatato così che l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina davano, come prodotto di decomposizione, il nitrodifenolo asimmetrico, veniva una nuova prova ad aggiungersi alle altre precedenti, per assegnare a questi due corpi le due formole rispettive:

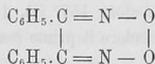


e, per conseguenza, al nitropiperonal l'altra già dimostrata:



Chimica. — *Sull'ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile* (3). Nota di G. MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il comportamento delle aldossime aromatiche con gli agenti ossidanti è stato già studiato da diversi autori. Le prime esperienze in proposito furono eseguite da R. Scholl (4), il quale osservò, che per azione del tetrossido di azoto sull' α -benzaldossima in soluzione eterea si forma il perossido della difenilgliossima,



(1) Annal. de Chim. et de Phys., 1898, 13, 503.

(2) L. c., 502.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

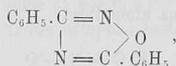
(4) B. 23, 3496; vedi pure E. Beckmann, B. 22, 1538.

identico al composto ottenuto da V. Meyer e K. Auwers (1), per ossidazione delle benzildiossime e da A. Werner e H. Buss (2) per azione del cloro sopra l' α -benzaldossima in soluzione eterea.

Allo scopo di chiarire la struttura del gruppo ossimidico nelle due benzaldossime E. Beckmann (3) ne studiò il comportamento con ferricianuro potassico in soluzione molto diluita di potassa caustica e con l'acido nitroso (da acido nitrico ed anidride arseniosa). Nel primo caso ottenne da entrambe le ossime il perossido di azobenzenile (perossido di benzaldossima),



e la dibenzenilazossima,



insieme a piccole quantità di aldeide benzoica e di acido benzoico. Con acido nitroso in soluzione eterea le due benzaldossime forniscono il perossido di azobenzenile.

Lo studio dei prodotti di ossidazione delle aldossime fu ripreso in questi ultimi anni da E. Bamberger (4), il quale trattando la benzaldossima col reagente di Caro ottenne una serie di corpi, cioè: aldeide benzoica, acido benzoico, acido nitroso, dibenzenilazossima, benzamide, benzonitrile, acido benzidrossamico ed isofenilnitrometano, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$, quest'ultimo in forma dell'isomero fenilnitrometano. Prodotti analoghi si formano secondo le osservazioni di Bamberger e Scheutz (5) per azione del reattivo di Caro sull'anisaldossima, e sulle nitrobenzaldossime meta e para. Le aldossime alifatiche (acetaldossima, propionaldossima, isobutiraldossima e valeraldossima) forniscono insieme a nitroderivati i corrispondenti acidi idrossamici.

Spinto dagli interessanti risultati delle ricerche sull'azione del nitrito di amile sui fenilidrazoni delle aldeide aromatiche (6) uno di noi aveva già parecchi anni or sono iniziato delle esperienze analoghe con le aldossime aromatiche ed aveva fin d'allora osservato che queste reagiscono col nitrito di amile in soluzione eterea già a temperatura ordinaria, e quindi più facilmente degli idrazoni. Lo studio dei prodotti di questa nuova reazione fu da noi ripreso alcuni mesi or sono. In questa prima Nota comunichiamo i risultati ottenuti finora con la benzaldossima e col suo m-nitroderivato; risultati, i quali chiariscono l'andamento generale della reazione. Facendo agire il nitrito

(1) B. 21, 804.

(2) B. 27, 2194.

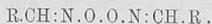
(3) B. 22, 1588.

(4) B. 33, 1781.

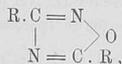
(5) B. 34, 2023.

(6) Gazz. 26, I, 441; 27, II, 215, 244, 277; 29, II, 420, 434, 437.

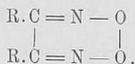
di amile sopra un'aldossima aromatica in soluzione eterea a temperatura ordinaria si forma subito un precipitato cristallino costituito dal perossido dell'ossima:



Come prodotto principale si ottiene però una dibenzenilazossima:



la quale rimane in soluzione nell'etere insieme a piccole quantità del perossido della corrispondente gliossima aromatica:



PARTE SPERIMENTALE.

Ossidazione dell' α -benzaldossima.

Aggiungendo ad una soluzione eterea di α -benzaldossima alcune gocce di nitrito di amile, si forma dopo pochi minuti un precipitato bianco cristallino. Lasciando a sè il miscuglio in recipiente chiuso, si osserva che il precipitato a poco a poco si ridiscioglie e dopo due o tre giorni scompare completamente. Per isolare i singoli prodotti della reazione si operò nel modo seguente:

Si trasformarono 20 gr. di aldeide benzoica in benzaldossima secondo il metodo di Petraczek (1) ed alla soluzione eterea dell'ossima seccata con cloruro di calcio si aggiunsero a poco a poco circa 80 cm³ di nitrito di amile. Dopo circa 4 ore si filtra il precipitato cristallino formatosi che viene lavato sul filtro con etere, indi seccato fuori il contatto della luce. Si ottennero così gr. 0,6 di un composto, che aveva tutte le proprietà del *perossido della benzaldossima (perossido di azobenzenile)* ottenuto dal Beckmann per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico. La sostanza fu purificata sciogliendola in cloroformio a temperatura inferiore ai 50° e riprecipitandola per aggiunta di alcool. All'analisi si ebbero i seguenti risultati: gr. 0,1945 sost.: 19,2 cm³. N (10°, 743 mm.). — gr. 0,2306 sost.: 23,4 cm³. N (7,5°, 748 mm.).

(C₆H₅.CH:NO —)₂: Calcolato N 11,66 Trovato N 11,58 ; 12,09 .

(1) B. 15, 2788; 16, 824.

Il perossido si presenta in forma di laminette bianche, microscopiche; ingiallisce alla luce; è insolubile in acqua, alcool, etere; si scioglie inalterato nel cloroformio e nel benzolo a blando calore; facendo bollire queste soluzioni il nostro perossido si trasforma come quello ottenuto da Beckmann in dibenzenilazossima.

Il prodotto purificato nel modo suddetto e seccato nel vuoto sopra l'acido solforico, fondeva anche dopo ripetute precipitazioni a 96° con violento sviluppo di gas. Beckmann (1) dà per il perossido da lui ottenuto il punto di fusione 105°. Per chiarire questa differenza abbiamo preparato il perossido per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico secondo le indicazioni di Beckmann ed abbiamo osservato che anche il prodotto proveniente da questa reazione fondeva come il nostro a 96° con gli stessi fenomeni. La determinazione fu fatta per i due campioni contemporaneamente nello stesso bagno.

Come dimostra il rendimento suindicato, il perossido non rappresenta che un prodotto secondario della reazione fra la benzaldossima ed il nitrito di amile. Per isolare gli altri prodotti di ossidazione contenuti nella soluzione eterea, da cui fu filtrato il perossido, si distilla a b. m. la maggior parte dell'etere e si abbandona il residuo per alcune ore all'evaporazione spontanea. Si separa in tal modo una sostanza bianca in bellissimi aghi aciculari, che furono filtrati, lavati con alcool e ricristallizzati dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

gr. 0,1595 sost.: 0,4431 gr. CO₂, 0,0717 gr. H₂O. — gr. 0,3028 sost.:
gr. 0,8394 CO₂, gr. 0,1223 H₂O. — gr. 0,2962 sost.: 32,4 cm³
N (16°, 733 mm.).

C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ :	Calcolato C 75,7,	H 4,5,	N 12,6.
	Trovato " 75,76, 75,6	" 4,9, 4,5	" 12,3.

Le proprietà del nostro prodotto confermano l'identità con la dibenzenilazossima. Esso si scioglie in quasi tutti i solventi organici, compresa la ligroina, e cristallizza dall'alcool e dalla ligroina in lunghi aghi bianchi; è pochissimo solubile nell'acqua bollente, insolubile negli acidi e nelle basi, solubile a caldo in acido nitrico concentrato, da cui precipita inalterato per aggiunta di acqua; riscaldato per circa due ore in b. m. bollente con eccesso di cloruro di benzoile rimane inalterato. La sostanza ricristallizzata dall'alcool fino a punto di fusione costante e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico fondeva a 102,5-104°. Nella letteratura è indicato per la dibenzenilazossima il punto di fusione 108°. Allo scopo di chiarire questa differenza abbiamo preparato il composto in questione per altra via, cioè per decompo-

(1) B. 22, 1589.

sizione del perossido della benzaldossima ottenuto per azione diretta del nitrito di amile sulla benzaldossima. Si riscaldò il perossido con cloroformio a b. m. all'ebullizione per alcuni minuti; la soluzione abbandonata all'evaporazione spontanea si rapprese dopo alcune ore in una poltiglia di cristalli bianchi uniti a materia oleosa costituita principalmente da aldeide benzoica. La massa venne stemperata con alcool e la parte cristallina rimasta indisciolta fu purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool caldo. Per la dibenzenilazossima così preparata fu osservato il punto di fusione costante 102-103° identico a quello trovato per il nostro prodotto.

Le acque eteree primitive della dibenzenilazossima lasciano deporre ancora per un certo tempo, specialmente per aggiunta di alcool, una certa quantità di prodotto fusibile a 102,5-104°. Quando non si depona più sostanza cristallina, si filtra ed il filtrato, che si presenta come un olio giallo, in cui si sente distintamente l'odore del nitrito di amile e di aldeide benzoica, vien distillato col vapor d'acqua. Nella distillazione passa alcool, alcool amilico, nitrito di amile ed in ultimo aldeide benzoica. Nel pallone rimane un olio giallo che lentamente si rapprende in una massa amorfa, pastosa, piuttosto resinosa. Stemperando con alcool la resina passa in soluzione e rimane una polvere cristallina quasi bianca che alla luce ingiallisce. Questa sostanza cristallizzava dall'alcool in aghi bianchi, ma non fondeva nettamente nemmeno dopo ripetute cristallizzazioni, perchè costituita da un miscuglio di dibenzenilazossima, e di perossido della benzildiossima. La separazione di queste sostanze riuscì perfettamente mediante cristallizzazione frazionata dalla ligroina bollente sotto 100°. A tale scopo si sciolse il miscuglio già cristallizzato dall'alcool in ligroina a blando calore e si abbandonò la soluzione all'evaporazione spontanea. Dopo circa un'ora incominciarono a separarsi dei cristalli bianchi, compatti, duri che aumentavano rapidamente di volume. Dopo un'altra ora si decantarono le acque madri, si raccolsero i cristalli sul filtro e si lavarono con ligroina. La sostanza così ottenuta polverizzata e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico fondeva nettamente a 114-115°; questo punto di fusione e le altre proprietà del composto ne dimostrano l'identità col *perossido della benzildiossima*.

gr. 0,1893 sost.: 20 cm³ N (12,5°; 745 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂: Calcolato N 11,8 Trovato N 12,2.

Dalle acque madri ligroiniche si separò dapprima una nuova quantità di perossido ed infine la dibenzenilazossima in forma di cristalli aghiformi lunghi.

Dall'alcool di stemperamento del residuo della distillazione con vapor d'acqua, si separò per lungo riposo una sostanza cristallina che dall'alcool bollente fu ottenuta in aghi incolori fusibili a 152-153°. Il rendimento scarso non permise nemmeno di determinare la composizione di questo quarto prodotto di ossidazione della benzaldossima.

per trattamento con acido solforico concentrato a freddo oppure per brevissimo riscaldamento con acido acetico glaciale ed inoltre per azione del cloruro di m-nitrobenzoile sulla m-nitrobenzenilamidossima. Lo stesso corpo fu in seguito ottenuto da H. Krümmel ⁽¹⁾ per sdoppiamento di bromuro ammonico dal bromidrato della m-nitrobenzenilidrazossima-amido-m-nitrobenzilidene mediante riscaldamento con alcool.

La *di-m-nitrobenzenilazossima* è solubile a caldo in acido acetico glaciale, poco solubile a freddo; si scioglie molto bene in acetone; in alcool è pochissimo solubile a freddo, poco solubile a caldo. Cristallizza dall'alcool bollente in un miscuglio di sfero-cristalli microscopici caratteristici e di laminette incolori di splendore madreperlaceo; questo miscuglio di sferocristalli e laminette ricristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante fondeva nettamente a 166,5-167,5° e si separava dall'acido acetico glaciale unicamente in aghi lunghi fusibili alla stessa temperatura. Questi caratteri coincidono perfettamente con quelli descritti per la di-m-nitrobenzenilazossima da Stieglitz, che trovò il punto di fusione 168°. Il punto di fusione 138° dato da Krümmel è dovuto evidentemente ad un errore di stampa. Bamberger e Scheutz ⁽²⁾ per ossidazione della m-nitrobenzalossima col reagente di Caro ottennero insieme all'acido m-nitrobenzidrossamico ed all'acido m-nitrobenzoico una sostanza $C_{14}H_8O_5N_4$ che essi considerarono come il m-dinitroderivato della dibenzenilazossima. Però il punto di fusione 147,5-149,5° e le altre proprietà descritte da Bamberger e Scheutz non coincidono con quelle osservate da noi per la di-m-nitrobenzenilazossima; al corpo $C_{14}H_8O_5N_4$ ottenuto da Bamberger deve perciò competere una formula di struttura differente.

Il liquido oleoso, da cui si era separata la di-m-nitrobenzenilazossima fu sottoposto alla distillazione con vapor d'acqua. Dal residuo semisolido della distillazione si riuscì ad isolare mediante stemperamento con alcool a freddo e successivo trattamento con poco alcool caldo una piccola quantità di sostanza cristallina, che dalla soluzione in molto alcool bollente si separava in forma di sfero-cristalli caratteristici per la di-m-nitrobenzenilazossima, dall'acido acetico glaciale invece in aghi lunghi fusibili a 166-167°. Ciò dimostra che nella reazione fra il nitrito di amile e la m-nitrobenzalossima non si forma che il perossido e la benzenilazossima corrispondente.

Allo scopo di confermare le formule di struttura da noi assegnate ai due prodotti di ossidazione, abbiamo tentato di trasformare il perossido della m-nitrobenzalossima nella di-m-nitrobenzenilazossima analogamente a quanto abbiamo fatto coi derivati dell'aldeide benzoica. La trasformazione riesce perfettamente, se si riscalda per circa un'ora all'ebullizione la soluzione del perossido nel cloroformio. Distillata a b. m. la maggior parte del solvente,

⁽¹⁾ B. 28, 2231.

⁽²⁾ B. 34, 2023.

si abbandona il residuo all'evaporazione spontanea ed infine si stempera la massa oleosa, che rimane, con alcool. Si ottiene così una poltiglia di cristalli che furono purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. La sostanza fondeva a 162-163° ed appariva al microscopio nella forma di sferocristalli caratteristica per la di-m-nitrobenzenilazossima; ricristallizzata dall'acido acetico glaciale, la sostanza si ebbe in lunghi aghi incolori fusibili a 165-166°.

Le ricerche sui prodotti di ossidazione delle aldossime aromatiche e grasse con nitrito di amile saranno continuate.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici* (1). Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Data la grande importanza pratica che la precipitazione dei solfuri metallici ha soprattutto nella chimica analitica, era naturale che i chimici si occupassero in ogni tempo diffusamente di questo argomento, per quanto nonostante le molte osservazioni singole non si possedeva ancora un lavoro veramente sistematico ed esauriente.

Il primo tentativo di considerare questi fenomeni da un punto di vista unico si deve a W. Ostwald, il quale nel 1894 dava nei suoi *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie*, una teoria generale della formazione dei solfuri come di altri simili precipitati in base alla legge dell'azione di massa e all'ipotesi della dissociazione elettrolitica, teoria che è ormai troppo nota perchè abbiamo qui bisogno di riferirla.

Da essa si deduce che l'equilibrio:



od altro simile si sposterà verso destra o verso sinistra, od in altri termini il solfuro verrà precipitato o verrà disciolto, secondochè la concentrazione dell'idrogeno solforato nella soluzione aumenterà o diminuirà.

Come fa osservare Ostwald (l. c., pag. 123) nelle condizioni ordinarie di esperienza, tale concentrazione è pressochè invariabile e cioè è determinata dalla solubilità dell'idrogeno solforato alla pressione atmosferica. Si può prevedere da un lato la possibilità di aumentare questa concentrazione e per conseguenza di precipitare solfuri che nelle condizioni ordinarie non precipitano, aumentando la pressione, ed inversamente di impedire la precipitazione

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.