

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Prodotti di condensazione dell'acido rodanicico colle aldeidi* (1). Nota di GUIDO BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2) descrissi una serie di prodotti di condensazione dell'acido rodanicico con alcune aldeidi aromatiche, premettendo che avevo preparati questi composti per imparare meglio a conoscerli prima di andare avanti nello studio sistematico della loro decomposizione cogli alcali. Comunico adesso la descrizione dei prodotti che ho preparato per condensazione, in presenza di acido solforico, dell'acido rodanicico colle aldeidi m-nitrobenzoica, p-dimetilaminobenzoica, cuminica, timotinica, β -ossinaftoica e colla dialdeide timotinica.

Il prodotto di condensazione dell'acido rodanicico coll'aldeide p-dimetilaminobenzoica era già stato ottenuto da Andreasch e Zipser (3): io volli riprepararlo unicamente per vedere se anche esso mostrasse differenza fra il punto di fusione osservato da me e quello dato da Andreasch e Zipser, come, nella mia Nota precedente, avevo fatto notare per i prodotti ottenuti dalle aldeidi salicilica, piperonilica e cinnamica. Infatti, mentre Andreasch e Zipser riferiscono che l'acido p-dimetilaminobenzilidenrodanicico, comincia a 200° a rammollirsi e a 246° si fonde completamente, io notai che soltanto a 240° comincia a decomporsi fondendosi e non si fonde completamente che a 270° circa.

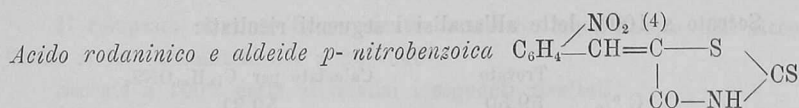
Le medesime divergenze ho osservato anche per l'acido furfuralidenrodanicico che descrissi nella mia Nota precedente e riguardo al quale non potei far notare che era già stato preparato da Andreasch e Zipser perchè, non avendo a Siena i Monatshefte, non ne ebbi notizia che dal Central Blatt (1905, II, fascicolo 24 del 13 dicembre) quando cioè avevo già consegnato il lavoro alla Tipografia. Per questo prodotto di condensazione io osservai il punto di fusione e decomposizione 220-230°, mentre Andreasch e Zipser dicono che comincia a 204° a rammollirsi e ad annerirsi.

Tutti i prodotti che descrivo nella Nota presente, li ho preparati facendo agire 3 p. di acido solforico concentrato commerciale, sopra una soluzione di 1 p. di acido rodanicico e una quantità di aldeide poco superiore alle quantità molecolari in 5-10 p. di alcool, e scaldando poi per circa 1 ora a b. m. Approfittando poi della loro insolubilità nell'acqua, si provoca la separazione

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

(2) G. Bargellini, Rend. R. Accademia dei Lincei, XV, 1° sem. 1906, p. 35.

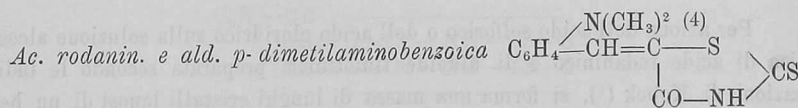
(3) Andreasch e Zipser, M. 26, 1191.



Bondzynsky (1) preparò quest'*acido 4-nitrobenzilidenrodaninico* scaldando a b.m. con acido solforico concentrato una soluzione alcoolica di acido rodaninico e aldeide p-nitrobenzoica. Cristallizzato nell'alcool, si presenta in lunghi aghi gialli fusibili a 250-252°.

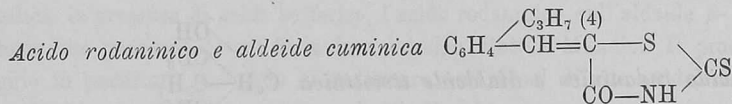
Io non ho preparato di nuovo questo prodotto di condensazione, come non ho creduto necessario ripreparare quello dell'acido rodaninico coll'aldeide o-nitrobenzoica, ma mi è sembrato utile riportare qui in succinto le loro proprietà per poterli confrontare col composto che io ho preparato dall'aldeide m-nitrobenzoica.

Benchè sia già stato ottenuto da Andreasch e Zipser (2), ho invece preparato di nuovo il prodotto di condensazione da



Il prodotto greggio ottenuto facendo agire l'acido solforico sulla soluzione alcoolica di acido rodaninico e aldeide p-dimetilaminobenzoica, fu purificato facendolo cristallizzare più volte nell'alcool caldo da cui si deposita per raffreddamento in minutissimi aghetti rosso-sangue. Riscaldato in un tubetto capillare il prodotto puro ottenuto, osservai che soltanto a 240° comincia a fondersi in alcuni punti e non si fonde completamente che a 270° circa (Andreasch e Zipser danno 200-246°).

Quest'*acido 4-dimetilaminobenzilidenrodaninico* è insolubile nella ligroina, discretamente nel cloroformio, etere, benzolo, di più nell'alcool, nell'acido acetico e nell'acetone.



Il prodotto greggio ricavato dalla condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide cuminica in presenza di acido solforico lo purificai facendolo cristallizzare più volte nell'alcool diluito, finchè si fuse costantemente a 154-157° in un liquido rosso.

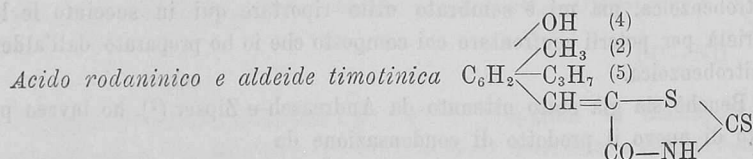
(1) Bondzynsky, loc. cit.

(2) Andreasch e Zipser, loc. cit.

Seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per C ₁₃ H ₁₃ ONS ₂
C %	59,50	59,31
H %	5,11	4,95
N %	5,54	5,33

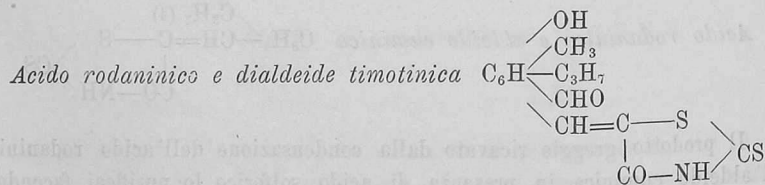
Quest'acido 4-isopropilbenzilidenrodaninico si presenta in forma di aghetti rossi (la di cui polvere è gialla) insolubili nella ligroina, discretamente solubili nel benzolo e nell'etere, facilmente nel cloroformio, alcool, acido acetico e acetone.



Per azione dell'acido solforico o dell'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica di acido rodaninico e di aldeide timotinica, preparata secondo le indicazioni di Kobek (1), si forma una massa di lunghi cristalli lanosi di un bel colore aranciato. Questi, fatti cristallizzare nell'alcool diluito finchè si fusero costantemente a 220-221°, furono seccati a 100° e analizzati.

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₅ O ₂ NS ₂
C %	57,08	57,32
H %	5,39	5,12
N %	5,04	4,78

Questo prodotto di condensazione (acido 4-ossi-2-metil-5-isopropilbenzilidenrodaninico) si scioglie facilmente nell'alcool, etere, etere acetico, acido acetico, acetone, poco nel benzolo e nel cloroformio: è insolubile nella ligroina.



Dalla dialdeide timotinica che preparai insieme coll'aldeide timotinica per azione del cloroformio e soda sul timolo, ottenni il prodotto di condensazione coll'acido rodaninico, impiegando come condensante l'acido solforico concentrato.

(1) Kobek, B. 16, 2096.

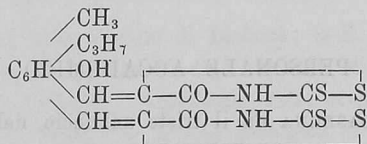
Il composto ottenuto fu purificato facendolo cristallizzare nell'alcool, finchè si fuse costantemente a 239-240°.

Seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

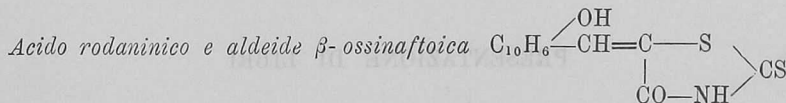
	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₅ O ₂ NS ₂
C %	56,22	56,07
H %	4,75	4,68
N %	4,43	4,36

Questo prodotto di condensazione di una molecola di acido rodanicico con una di dialdeide timotinicica, forma aghetti gialli solubili nell'alcool, etere, etere acetico, acetone, acido acetico, poco nel benzolo, insolubili nella ligroina, solubilissimi nel cloroformio.

Crede conveniente di far qui rilevare che non mi è stato possibile ottenere il composto



per condensazione di una molecola di dialdeide timotinicica con due molecole di acido rodanicico in presenza di acido solforico o di acido cloridrico. E neppure potei ottenerlo facendo agire, in presenza di acido solforico, una molecola di acido rodanicico con una molecola del prodotto di condensazione sopra descritto nel quale ha reagito coll'acido rodanicico soltanto uno (e per ora non si può dire quale) dei due gruppi aldeidici della dialdeide.



Preparai questo prodotto di condensazione facendo agire in soluzione alcoolica, in presenza di acido solforico, l'acido rodanicico sull'aldeide β-ossinaftoica che gentilmente mi fu inviata dai sigg. Betti e Mundici. Il prodotto greggio fu purificato facendolo cristallizzare nell'alcool diluito caldo, da cui per raffreddamento si deposita in aghetti di colore rosso marrone scuro, che a 210° cominciano a annerirsi e a 220° sono completamente fusi e decomposti.

Seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₉ O ₂ NS ₂
C %	58,40	58,53
H %	3,39	3,13

È insolubile nella ligroina, mentre si scioglie facilmente nell'etere, benzolo, cloroformio, acetone, acido acetico e alcool.