

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

2) L'Iodio nelle soluzioni di ioduri si comporta sempre come ione monovalente.

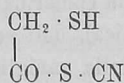
3) L'apparecchio impiegato in queste determinazioni può venire adottato come voltmetro a titolazione di Iodio fino a tanto che non si abbia svolgimento di ossigeno. Ad un equivalente di Iodio (126,89) corrispondono 96537 Coulomb.

Chimica. — *Eterificazione del γ -piridone con diazoidrocaburi grassi.* Nota di A. PERATONER ed E. AZZARELLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

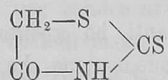
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi.* Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nencki nel 1877 ⁽¹⁾ facendo reagire insieme acido monocloracetico e solfocianato ammonico ottenne un composto, che chiamò *acido rodaninico*, della formula $C_3H_3S_2NO$ al quale, specialmente in base alla sua decomposizione, per azione degli alcali, in acido solfocianico e acido tioglicolico ⁽²⁾ assegnò la formula strutturale



Studi ulteriori di Liebermann e Lange ⁽³⁾ attribuirono a questa sostanza, per la sua analogia colle tioidantoine e coi tiouretani, la formula



formula che fu poi dimostrata definitivamente dalle tre eleganti sintesi che Miolati ⁽⁴⁾ fece di questo composto.

Nel corso delle sue ricerche su questa sostanza per stabilirne la costituzione, prima che essa fosse dimostrata da Miolati, Nencki notò che l'acido

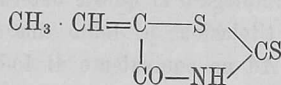
⁽¹⁾ Nencki, J. für prak. Ch. (2) 16, 1.

⁽²⁾ Nencki, B. 17, 2279.

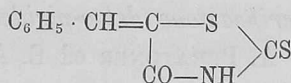
⁽³⁾ Liebermann e Lange, B. 12, 1594.

⁽⁴⁾ Miolati, A. 262, 82.

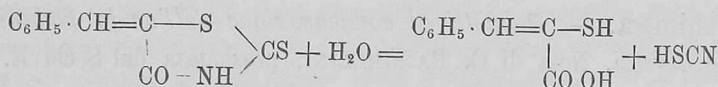
rodaninico dà prodotti di condensazione colle aldeidi. Di questi prodotti fu studiato da Nencki soltanto l'acido etilidenrodaninico, ottenuto dall'aldeidamoniaca



e l'acido benzilidenrodaninico, ottenuto dall'aldeide benzoica



Bondzynsky (1) dall'acido benzilidenrodaninico, per riscaldamento a b. m. con soluzione di idrato di bario, ottenne l'acido solfidrilcinnamico che si forma secondo la reazione:



Fu dapprima mio pensiero di studiare questa decomposizione in altri simili prodotti di condensazione e tentar di passare dall'acido solfidrilcinnamico all'acido cinnamico corrispondente. Questa reazione mi dava la speranza, partendomi da varie aldeidi aromatiche, di ottenere con un metodo generale di preparazione i corrispondenti acidi cinnamici. Fra le altre avrei potuto così fare nuove sintesi della cumarina (dall'aldeide salicilica), dell'umbelliferone (dall'aldeide resoreilica), dell'acido caffeico (dall'aldeide protocatechica), dell'acido ferulico (dalla vaniglina), dell'acido esperetinico (dall'isovaniglina) ecc. ecc.

Ho già cominciato a fare ricerche su questo argomento, ed ho ottenuto per ora risultati soddisfacenti sui quali mi riservo di far presto una comunicazione.

Prima però di andare avanti, ho creduto opportuno studiare sistematicamente questi prodotti di condensazione che l'acido rodaninico fa colle aldeidi: e a tale scopo ho cominciato a preparare i prodotti di condensazione dell'acido rodaninico con diverse aldeidi aromatiche, usando come mezzo condensante l'acido solforico concentrato e l'acido cloridrico concentrato.

Tutti i prodotti di condensazione che ho preparati, come l'acido benzilidenrodaninico di Nencki, hanno proprietà acide. Aggiungendo soluzione alcoolica di acetato di piombo alle loro soluzioni alcooliche, si precipitano i rispettivi sali di piombo giallognoli o giallo rossastri. Versando soluzione

(1) Bondzynsky, M. 8, 349.

di nitrato d'argento ammoniacale nelle loro soluzioni alcooliche, si precipitano i rispettivi sali di argento gialli o rossastri, che divengono più scuri alla luce.

Tutti i prodotti che ho ottenuti e che descrivo nella Nota presente, si sciolgono facilmente nelle soluzioni, anche diluite, di soda. Però le soluzioni gialle o rosse dopo un certo tempo, lasciandole a sè, e più rapidamente con un blando riscaldamento, perdono il colore primitivo, indizio certo di alterazione che il prodotto ha subito per opera dell'alcali. La medesima alterazione si ha più facilmente ancora, usando una soluzione di soda concentrata.

Alcuni di questi prodotti che io descrivo erano già stati ottenuti ed io non ho fatto altro che ripeterne la preparazione, per imparare meglio a conoscerli prima di proseguire nello studio sistematico della loro decomposizione per opera della barite.

Nencki ⁽¹⁾ aveva già avvertito che anche l'aldeide salicilica e l'aldeide p.ossibenzoica danno composti di condensazione coll'acido rodanicico, ma non li descrisse affatto e non ne riportò neppure il punto di fusione. Bondzynsky ⁽²⁾ in seguito preparò i prodotti di condensazione colle aldeidi orto- e paraitro-benzoica. Infine Zipser ⁽³⁾ e Andreasch e Zipser ⁽⁴⁾ prepararono quelli coll'aldeide salicilica, l'aldeide anisica, l'aldeide cinnamica e il piperonalio. Dapprima mi sembrò inutile fare uno studio particolareggiato dei composti già ottenuti da Zipser e Andreasch; ma, avendo io ripreparato il prodotto di condensazione dell'acido rodanicico coll'aldeide salicilica ed avendo trovato che il suo punto di fusione costante è 218°-219°, cioè molto più alto di quello che riferisce Zipser, volli riprepararli tutti, usando come mezzo condensante l'acido solforico o l'acido cloridrico, e per giunta sottoporli all'analisi per accertarmi della composizione dei composti ottenuti da me: e le analisi delle mie sostanze mi hanno dato numeri pienamente concordanti.

Il prodotto di condensazione dell'acido rodanicico coll'aldeide anisica, che io ho ripreparato usando come condensante l'acido solforico, come quello di Andreasch e Zipser, si fonde decomponendosi fra 230° e 242°. Il prodotto che io ho ottenuto per condensazione dell'acido rodanicico coll'aldeide cinnamica si fonde costantemente a 220°-221° decomponendosi, mentre Zipser per il suo prodotto riporta il punto di fusione 211°; il prodotto di condensazione col piperonalio che, secondo Andreasch e Zipser, comincia a 245° a decomporsi senza fondere, a 255° è ancora giallo e perfettamente inalterato: soltanto a 256°-258° si decompone. Io credo quindi che i prodotti preparati da Zipser e Andreasch non siano stati sufficiente-

(1) Nencki, loc. cit.

(2) Bondzynsky, loc. cit.

(3) Andreasch e Zipser, M. 24, 499.

(4) Zipser, M. 23, 958.

mente puri: e questo si spiega pensando che essi hanno usato come condensante la soda e che la soda appunto scompone abbastanza facilmente tutti questi prodotti di condensazione, come ho detto più avanti.

Colle aldeidi grasse e coi chetoni, sia grassi che aromatici, ho fatto per ora soltanto qualche assaggio, usando come condensante l'acido solforico o l'acido cloridrico. Dai tentativi che ho fatto, però, mi risulta che coll'acido rodanicico non si condensa nessuno dei seguenti composti: aldeide propionica, aldeide butirrica, aldeide isovalerianica, aldeide enantica, gliossale, cloralio, acetone, metil-nonilchetone, etere acetacetico, acetofenone e benzile. Ho fatto anche qualche tentativo usando come condensante la soda, ed ho osservato che l'acido rodanicico dà col cloralio come anche col bromalio e col butil-cloralio, in presenza di soda, intense colorazioni rosse, intorno alla natura delle quali non ho fatto alcuna speciale ricerca, perchè avendo Andreasch e Zipser ⁽¹⁾ ottenuto nel 1904 simili colorazioni coll'acido *ν*-metil- e coll'acido *ν*-etil-rodanicico, è probabile che abbiano già cominciato ricerche in questo senso e non voglio invadere il loro campo di studio. Io mi propongo di fare ulteriori tentativi per trovare le condizioni in cui anche le aldeidi grasse e i chetoni si possano condensare coll'acido rodanicico.

Tutti i prodotti di condensazione che ho preparati da acido rodanicico e aldeidi aromatiche hanno notevoli proprietà coloranti: le loro soluzioni tingono la lana e la seta in un bel color giallo. Ma la poca stabilità delle colorazioni ottenute impedisce che queste sostanze possano trovare un'applicazione pratica.

METODO DI PREPARAZIONE.

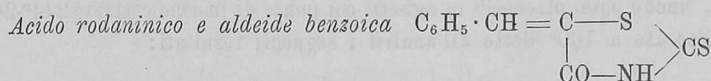
I prodotti che descrivo nella Nota presente li ho tutti ottenuti con due metodi generali di preparazione, che per brevità preferisco descriver qui piuttosto che ripeterli volta per volta nella descrizione dei composti ottenuti.

Il primo consiste nel disciogliere 1 p. di acido rodanicico insieme ad una quantità di aldeide poco superiore alle quantità molecolari, in 5-10 p. di alcool e aggiungere a questa soluzione, scaldata a b. m., 3 p. di acido solforico concentrato del commercio, continuando poi il riscaldamento per mezz'ora o un'ora. Il secondo invece consiste nell'aggiungere 5-10 p. di acido cloridrico ($d=1,19$) ad una soluzione di 1 p. di acido rodanicico e una quantità di aldeide un po' maggiore del calcolato in 5-10 p. di alcool, e scaldare per mezz'ora o un'ora a b. m.

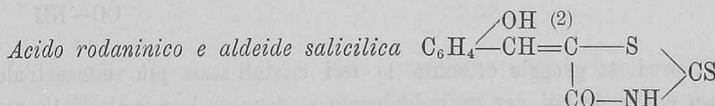
I prodotti di condensazione si depositano generalmente subito dopo l'aggiunta dell'acido solforico o dell'acido cloridrico: quelli che sono più facilmente solubili nell'alcool si depositano per raffreddamento del liquido: aggiungendo, invece, acqua al prodotto della reazione caldo si può provocare

(1) Andreasch e Zipser, M. 25, 159.

subito la separazione della nuova sostanza formatasi, poichè tutti sono pochissimo solubili nell'acqua. I rendimenti furono in ogni caso buonissimi (80-90 % e anche più) (1). I prodotti greggi furono poi purificati come dirò nella descrizione dei singoli composti.



Nencki ottenne per il primo questo prodotto di condensazione che chiamò *acido benzilidenrodaninico*, facendo agire a b. m. l'acido solforico concentrato sopra una soluzione alcoolica di acido rodaninico e aldeide benzoica. Io ho potuto prepararlo di nuovo, usando come condensante tanto l'acido solforico concentrato che l'acido cloridrico concentrato. Il prodotto ottenuto presentava il medesimo punto di fusione 200° e tutte le altre proprietà del composto descritto da Nencki. Ho osservato inoltre, e credo utile riferirlo, che si scioglie facilmente nell'alcool etilico, alcool amilico, acido acetico, etere acetico, acetone, cloroformio, benzolo, mentre è insolubile nella ligroina.



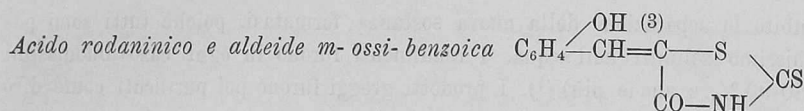
Il prodotto greggio lo cristallizzai più volte nell'alcool diluito, finchè presentò il punto di fusione costante 218°-219° decomponendosi (Zipser dice che si fonde a 200° con decomposizione).

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

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_7O_2NS_2$
C %	50,65	50,63
H %	3,18	2,96
N %	5,98	5,90

Questo prodotto di condensazione (*acido o-ossi-benzilidenrodaninico*) forma aghetti giallo rossastri facilmente solubili nell'alcool etilico, alcool amilico, etere acetico, acido acetico, acetone, un po' meno solubili nel cloroformio e nel benzolo, insolubili nella ligroina.

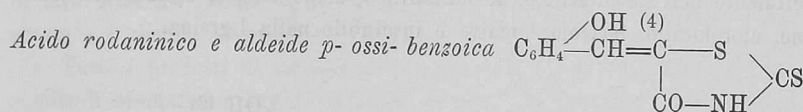
(1) Invece dell'acido solforico o dell'acido cloridrico, si può usare come condensante anche l'acido fosforico sciropposo: con questo metodo però il rendimento è scarso e il prodotto poco puro.



Cristallizzai più volte nell'alcool diluito il prodotto greggio della reazione, finchè potei ottenerlo in aghetti col punto di fusione costante 244°-245°. Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_7O_2NS_2$
C %	50,46	50,63
H %	3,14	2,96
N %	5,95	5,90

Quest'*acido m-ossi-benzilidenrodaninico* si distingue dagli altri per il suo colore giallo verdastro. Si scioglie facilmente nell'alcool, acido acetico, etere acetico, acetone, poco nel benzolo e nel cloroformio; non si scioglie nella ligroina.

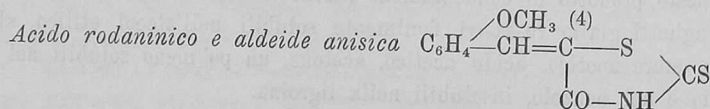


Il prodotto greggio ottenuto lo feci cristallizzare più volte nell'alcool acquoso caldo, da cui per raffreddamento si deposita in aghetti giallo rossastri che a 260° cominciano a decomporsi fondendosi.

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

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_7O_2NS_2$
C %	50,77	50,63
H %	3,19	2,96
N %	6,01	5,90

Quest'*acido p-ossi-benzilidenrodaninico* si scioglie facilmente nell'alcool etilico, alcool amilico, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, un po' meno nel benzolo e nel cloroformio; è insolubile nella ligroina.

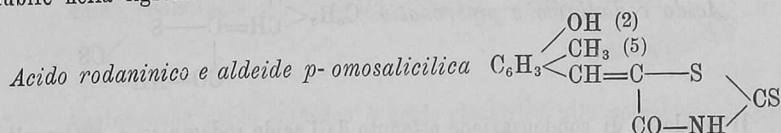


Il prodotto greggio ottenuto per condensazione dell'acido rodaninico col'aldeide anisica in presenza di acido solforico concentrato, lo feci cristallizzare più volte nell'acido acetico caldo: giunsi così ad ottenerlo in aghetti gialli

che si fondono con decomposizione fra 230° e 242°, come riferiscono Andreasch e Zipser (1).

Non ho perciò creduto necessario analizzarlo.

Quest'acido *p*-metossi-benzilidenrodaninico è solubile nell'alcool, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, poco nel benzolo e nel cloroformio, insolubile nella ligroina.

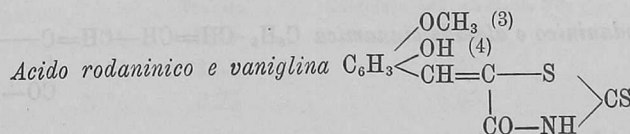


Il prodotto greccio ottenuto per condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide *p*-omosalicilica (che preparai dal *p*-cresolo secondo le indicazioni di Tiemann e Schotten (2)), lo feci cristallizzare nell'alcool diluito finchè raggiunse il punto di fusione costante 217°-218° decomponendosi.

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

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₉ O ₂ NS ₂
C %	52,36	52,58
H %	3,76	3,59
N %	5,62	5,58

Questo composto (*Acido 2-ossi-5-metil-benzilidenrodaninico*) si deposita dall'alcool diluito in aghetti del colore del litargirio, facilmente solubili nell'alcool etilico, acido acetico, etere acetico, etere, acetone, discretamente nel benzolo e nel cloroformio, insolubili nella ligroina.



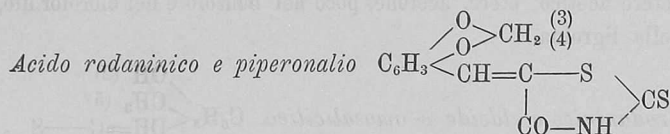
Dalla vaniglina coi soliti processi di preparazione ottenni un composto che feci cristallizzare nell'acido acetico caldo, finchè giunsi ad averlo in aghetti di un colore giallo citrino col punto di fusione costante 227°-230°. Seccato alla stufa, dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₉ O ₃ NS ₂
C %	49,14	49,43
H %	3,50	3,37
N %	5,30	5,24

(1) Andreasch e Zipser veramente riportano 130°-142°; ma, essendo così evidente la coincidenza, credo che si tratti di un errore di stampa.

(2) Tiemann e Schotten, B. 11, 773.

Questo prodotto di condensazione (*acido 4-ossi-3-metossi-benzilidenrodaninico*) si scioglie facilmente nell'acido acetico, un po' meno nell'alcool etilico, nell'etere acetico e nell'acetone, ancora meno nell'etere, nel benzene e nel cloroformio: è insolubile nella ligroina.

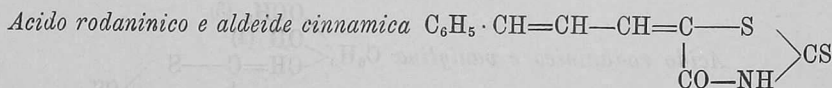


Il prodotto di condensazione ottenuto dall'acido rodaninico e piperonalio (*acido metilen-3-4-diossi-benzilidenrodaninico*) fu purificato con ripetute cristallizzazioni nell'acido acetico caldo: per raffreddamento si deposita in aghetti di un colore giallo volgente all'aranciato. Riscaldato, a 256° comincia a imbrunirsi, e a 258° si è già tutto trasformato in una massa nera semi-fusa (Il prodotto di Andreasch e Zipser è in aghi *gialli scuri*, che a 245° cominciano a imbrunirsi senza mostrare un chiaro punto di fusione).

Dopo essiccamento in stufa, il prodotto puro fu sottoposto all'analisi.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_7O_5NS_2$
C %	49,64	49,81
H %	2,80	2,64
N %	5,28	5,28

Non si scioglie nella ligroina: si scioglie poco nell'alcool etilico, etere, acetone, benzene, cloroformio, di più nell'alcool amilico, acido acetico e etere acetico.



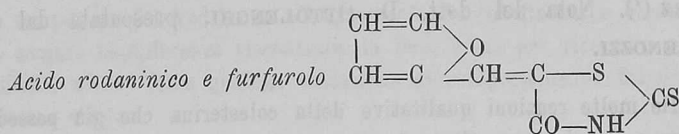
Il prodotto greggio lo purificai facendolo cristallizzare più volte nell'alcool caldo, finchè si fuse costantemente a 220°-221° (secondo Zipser si fonderebbe a 208°-211° con decomposizione).

Dopo averlo seccato a 100° fu sottoposto all'analisi.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9ONS_2$
C %	58,06	58,29
H %	3,72	3,65
N %	5,53	5,66

Quest'*acido cinnamilidenrodaninico* è in forma di aghetti gialli facilmente solubili nell'alcool, acido acetico, benzolo, acetone, un po' meno nell'etere, etere acetico e cloroformio, insolubili nella ligroina.

Per azione del bromo, in soluzione cloroformica, dà un composto bianco giallastro fusibile con decomposizione a circa 160°, su cui non ho creduto utile rivolgere in modo speciale l'attenzione.



Aggiungendo acido solforico o acido cloridrico alla soluzione alcoolica di acido rodaninico e furfurolo, ottenevo sempre una sostanza nera amorfa e non l'atteso prodotto di condensazione. Ma però l'ho potuto preparare usando come condensante una soluzione concentrata di soda. Ad una soluzione di gr. 6 di acido rodaninico e gr. 5 di furfurolo in cm³ 50 di alcool aggiunsi un cm³ di soluzione di soda al 40%. Il liquido si riscaldò spontaneamente fino all'ebullizione e dopo qualche minuto si depositò una sostanza gialla rossastra. Per non lasciare troppo a lungo il prodotto di condensazione formatosi, in contatto con la soda che lo decompone, aggiunsi allora acido cloridrico fino a leggera reazione acida; frattanto la sostanza depositatasi, dapprima giallo rossastra, assunse un colore giallo chiaro. Il prodotto greggio così ottenuto fu fatto cristallizzare più volte nell'alcool caldo, da cui si deposita per raffreddamento in aghi di un colore giallo volgente all'aranciato. Comincia a 220° a fondersi decomponendosi e a 230° è fuso completamente in un liquido nero.

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

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₆ O ₂ NS ₂
C %	45,43	45,49
H %	2,53	2,37
N %	6,75	6,65

Questo prodotto di condensazione si scioglie facilmente nell'alcool, acido acetico, acetone, etere, cloroformio, poco nel benzolo: è insolubile nella ligroina.

Sono già a buon punto con lo studio di altri simili prodotti di condensazione. Dovendo lasciare ora il Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena, dove ho eseguito le ricerche descritte in questa Nota, ho creduto bene rendere noto quanto ho fatto fino ad ora: la descrizione dei nuovi prodotti di condensazione che sto studiando, sarà argomento di una prossima comunicazione.