

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

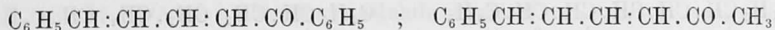
1906

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo*  
R.CH:CH.CH:CH.CO.R. (1) Nota di R. CRUSA, presentata dal  
Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio della facoltà di addizionarsi di diverse sostanze al legame etilenico ha formato e forma tuttora oggetto di numerose ed interessanti ricerche (2). Per l'addizione dell'idrossilamina, che fu studiata da Harries (3), Posner (4) ed altri (5), fu osservato che essa avviene per lo più abbastanza difficilmente ed in condizioni speciali di esperienza (6).

Per questa ragione acquistano speciale importanza le ricerche eseguite da G. Minunni sull'azione dell'idrossilamina sui chetoni dal tipo del dibenzalacetone (7). Per ebullizione della soluzione alcoolica di questi chetoni con cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico, quest'autore ottiene, come prodotto principale della reazione, le corrispondenti idrossilaminossime. La più facile formazione di questi composti è probabilmente da attribuirsi alla natura dei radicali collegati al legame etilenico. Ed invero i precedenti ricercatori, salvo qualche rara eccezione (8), non si erano occupati di questa reazione che su corpi delle serie alifatica o aliciclica, molto differenti dai corpi suddetti.

Allo scopo di vedere quanto influisca la differenza dei radicali sostituenti sull'andamento di questa classe di reazioni, mi è sembrato non privo di importanza studiare il comportamento del cinnamildenacetofenone e del cinnamildenacetone:



rispetto all'idrossilamina. In questi due chetoni il legame etilenico, *coeteris paribus*, è influenzato nel primo chetone dal benzoile, nel secondo dall'acetile.

Su questi due chetoni, in soluzione alcoolica bollente, ho fatto agire il cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico per lo stesso tempo. I risultati dell'esperienza mostrarono, come era da prevedersi per quanto ho

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.

(2) Vorländer, A. 341, 1. A. 345. 155.

(3) A. 330, 185, B. 31, 1380; 1808.

(4) B. 36, 4305.

(5) Gattermam und Stockhausen B. 25, 3356; Garelli, B. 26, 603; Knoevenagel e Weissgerber B. 28, 2995; lo stesso e Renner, B. 30, 251.

(6) A. 330, 203.

(7) G. 27, II, 263; 29, II, 387, 404. Rendiconti Acc. Lincei, 14, II, 420.

(8) Claus J. p. Ch. 54, 405, Vorländer, B. 30, 2270.



alcooliche di gr. 12 di acetato sodico cristallizzato e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoprano 180 cm.<sup>3</sup> di alcool. Il miscuglio, senza separare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere sei ore. Si filtra e dal liquido filtrato, mantenuto a 0° per alcune ore in ghiacciaia, si separa una sostanza bianchissima cristallina, solubile negli alcali e riprecipitabile cogli acidi diluiti. Cristallizzata sino a punto di fusione costante, dà all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1370 di sost. diedero 9,6 cm.<sup>3</sup> d. N (23°,756 mm.)

C<sub>12</sub> H<sub>13</sub> ON Calc. 7,48. Trovato 7,86.

Questa sostanza fonde a 153° ed è identica alla cinnamilidenacetossima, già preparata da M. Scholtz (1) che trovò lo stesso punto di fusione.

2. *Azione dell'idrossilamina nel cinnamilidenacetofenone.* — Ad una soluzione alcoolica di gr. 10 di chetone si aggiungono separatamente soluzioni alcooliche di gr. 12 di acetato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoperarono 150 cm.<sup>3</sup> di alcool. Il miscuglio senza filtrare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere per sei ore. Dal filtrato per raffreddamento si separa una sostanza bianca cristallina che fu ricristallizzata dall'alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,1529 di sost. diedero gr. 0,4058 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0906 di H<sub>2</sub>O

gr. 0,1122 di sost. diedero 9,8 cm.<sup>3</sup> di N (15°,746 mm.)

C<sub>17</sub> H<sub>12</sub> O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Calc. C: 72,34; H: 6,37; N: 9,92.

Trovato " 72,31; " 6,58; " 10,02.

Risultati che portano ad ammettere che la sostanza in questione e la cinnamilidenacetamidrossilaminossima.

Questa sostanza è abbastanza solubile in alcool e cloroformio, poco solubile in etere e benzolo, insolubile in acqua e solubilissima in acido acetico. È abbastanza solubile in acido cloridrico, ma la soluzione, come pure quella ottenuta sciogliendo a caldo l'idrossilaminossima in potassa, presto si intorbida e lascia separare una resina. È insolubile in ammoniaca. La soluzione in acido acetico glaciale dà per aggiunta di acido nitrico concentrato, una colorazione verde con fluorescenza azzurra. Cristallizza dall'alcool in aghi incolori e fonde a 161°.

I tentativi per prepararne un derivato acetilico, come pure quelli per prepararne un derivato benzoilico, fallirono, perchè la sostanza si resinifica facilmente a contatto dell'anidride acetica o del cloruro di benzoile.

Dalle acque madri della cinnamilidenacetofenamidrossilaminossima si separa per evaporazione spontanea del solvente, assieme a piccole quantità di

(1) B. 28, 1730.

idrossilaminossima, una sostanza cristallina giallognola che fonde dopo le prime cristallizzazioni a 134° e per successive cristallizzazioni a 135°. Questa sostanza forma aghi lunghi bianchi, solubilissimi in alcool caldo, poco in freddo, insolubile negli acidi e negli alcali acquosi; però, per aggiunta di potassa alla soluzione alcoolica tiepida, si ottiene una soluzione gialla e da cui gli acidi mettono in libertà la sostanza inalterata, che è da considerarsi come l'ossima normale del cinnamilidenacetofenone.

gr. 0,1442 di sost. diedero 7 cm.<sup>3</sup> di N (15°, 768 mm.).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON. Calc. N 5,62; trovato 5,74.

Questa ossima era stata già preparata da M. Scholtz<sup>(1)</sup> che dà per punto di fusione 131°. Io l'ho preparata col metodo indicato da questo autore ed ho trovato per punto di fusione 135°, come pure ho osservato che, così preparata l'ossima non si scioglie negli alcali, ma la soluzione alcoolica non si intorbida per aggiunta di un alcali e prende la colorazione gialla caratteristica. È, in altre parole, identica a quella da me ottenuta. Il miscuglio delle due sostanze fonde a 135°.

3. *Riduzione della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.* — Gr. 10 di sostanza si sciolgono in alcool amilico, circa 250 cm<sup>3</sup>, in un pallone munito di refrigerante ascendente, ed alla soluzione bollente si aggiunge sodio in pezzettini, finchè se ne scioglie. La soluzione, che da principio si colora in rosso scuro, a poco a poco diventa giallo-chiara. Finita la reazione, si aggiunge acido acetico fino a reazione acida e si distilla la maggior parte dell'alcool amilico con vapor d'acqua. Il liquido rimasto si estrae con etere per liberarlo da un po' di resina formatasi e dalle ultime tracce di alcool amilico, e si alcalinizza quindi con ammoniaca. Si separa così una base oleosa che vien estratta con etere. Lo soluzione eterea seccata con ossido di bario lascia indietro dopo evaporazione completa dell'etere un olio denso incolore cui è mescolata un po' di piridina contenuta nell'alcool amilico. Se ne prepara perciò il benzoil derivato senz'altro aggiungendo la quantità calcolata di cloruro di benzoile alla base sospesa in potassa al 10%. Si agita fortemente ed a lungo, indi si estrae con etere il miscuglio che deve avere reazione alcalina. La soluzione eterea, lavata prima con acido cloridrico diluito, poi con carbonato sodico, seccata su cloruro di calcio, dà per evaporazione completa del solvente un olio bruno denso che solidifica stemperandolo in un mortaio con pochissimo alcool. Il benzoil derivato fu cristallizzato da poco alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si hanno dei numeri che concordano con un derivato monobenzoilico,

(<sup>1</sup>) Loc. cit.

gr. 0,1542 di sost. diedero gr. 0,4548 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1010 di H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sup>2</sup>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Calc. C: 80,89; H: 6,74

Trovato " 80,43: " 7,27.

Questo derivato monobenzoilico cristallizza in aghi minutissimi molto solubili in tutti i solventi organici, e fondenti a 226°.

Queste ricerche, in cui per la prima volta fu dimostrata la differente influenza del fenile e del metile sulle proprietà additive del legame etilenico, rispetto all'idrossilamina, verranno continuate ed estese ad altri chetoni dello stesso tipo.

**Chimica.** — *Sulla esistenza di prodotti d'addizione tra nitroderivati aromatici e sali alogenati del mercurio* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Qualche tempo addietro (2), occupandomi dei sali doppi che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio, ebbi occasione di manifestare l'idea che, data la somiglianza di struttura tra nitroderivati e jodil-derivati, era da supporre che anche quelli fossero in grado di formare sali doppi dello stesso tipo. Anzi, ricerche sperimentali già fatte fin d'allora in questo senso, avevano assodato che taluni nitroderivati (come nel caso del p-nitrotoluolo) sono capaci di dare col cloruro mercurico sali abbastanza stabili, tanto che si possono isolare ed analizzare. Però il relativo sale col bromuro non potè allora essere preparato.

Il sale avuto col p-nitrotoluolo e sublimato non doveva ritenersi come caso eccezionale dovuto ad una pura casualità, ma bensì doveva considerarsi come indizio, che anche i nitroderivati hanno la proprietà di formare detti sali doppi. Tale proprietà doveva essere molto meno accentuata che non per i derivati jodilici, i sali col bromuro mercurico poi dovevano essere meno stabili dei relativi col cloruro.

Per dimostrare l'esistenza di questi sali occorreva quindi, come già fin d'allora facevo notare, ricorrere ad esperienze di altro genere. Difatti le ricerche sperimentali atte a risolvere la questione potevano essere dirette essenzialmente in due sensi.

In un primo senso potevasi vedere se i due costituenti il sale doppio sciolti in un terzo solvente, opportunamente scelto, vi producessero un abbassamento del punto di congelamento minore della somma degli abbassamenti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

(2) Rend. Acc. Lincei, 24, II, 199 (1905) e Gazz. Ch. It., 36, I (1906).