

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

stato assai discutibile, perchè nel primo caso si sarebbe diminuito il campo dell'osservazione, nell'altro si sarebbe aumentata la distanza fra gli elettrodi in modo da non rendere più ammissibile l'ipotesi che il campo elettrico fra di essi fosse costante.

7. Per giudicare della precisione delle nostre determinazioni, vediamo di quali errori sono affette le nostre misure.

La misura della pressione era fatta con l'approssimazione di  $\frac{1}{10}$  di atmosfera e quella della distanza era affetta da un *error medio* di  $\frac{1}{100}$  di mm. Il prodotto *a.d* conseguentemente è, per quanto riguarda le misure, approssimato a meno del 10 %. Per conservare nella misura dei potenziali quest'ordine di approssimazione, sarebbe bastato fare la lettura dell'elettrometro a meno di 14 divisioni della scala; ma nel fatto la misura di V era assai più precisa, perchè era approssimata a meno del 3 %. Osservando allora che i diversi valori del prodotto *a.d* dati dalle tabelle non si discostano dalla media di più del 10 %, si conclude che *la legge di Pachen nell'intervallo fra la pressione atmosferica e quella di 100 atmosfere è verificata nei limiti degli errori di osservazione.*

#### Chimica. — *Intorno all'azione della luce sopra le ossime* (1).

Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Ciamician e Silber studiando l'azione della luce sull'o- e p-nitrobenzalantiossima, osservarono che esse si trasformano nelle rispettive sin-ossime.

Gli stessi autori (2) avendo esposto la m-nitrobenzalantiossima sospesa in benzolo alla luce per un mese, non osservarono nessun cambiamento apparente nel contenuto del tubo, e, aperto questo, trovarono che la sostanza sospesa nel benzolo fondeva a 119°, e quella che si otteneva dalle acque madri fondeva a 118°. Il punto di fusione dell' $\alpha$ -ossima pura essendo 121°, conclusero che in questo caso non era avvenuta alcuna trasformazione.

Per rendersi conto di questo differente comportamento dell' $\alpha$ -m-nitrobenzalantiossima rispetto alla  $\alpha$ -o-nitrobenzalantiossima e  $\alpha$ -p-nitrobenzalantiossima, prepararono col metodo di Beckmann la  $\beta$ -m-nitrobenzalantiossima, per la quale trovarono 95-100° per punto di fusione, e che sospesa in benzolo ed esposta alla luce (11-26 maggio) dette un prodotto che fondeva a 118-119°.

In base a questi risultati Ciamician e Silber conclusero come segue:

« L'ossima più stabile dell'aldeide m-nitrobenzoica, la forma fumaroide, è quella che fonde a 118-119°, oppure 121°, secondo il suo grado di pu-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

(2) Rendiconti Acc. dei Lincei, XII, 2°, 532; Berichte, 36, 4270.

« rezza; essa è inalterabile alla luce. Col metodo di Beckmann essa si tra-  
« sforma in parte nella forma malenoide, nell'antiossima, che in questo caso  
« è assai instabile e non potè finora essere ottenuta che mescolata all'altra.  
« Il nostro prodotto che fondeva a 95-100°, ne conteneva evidentemente di  
« più di quello avuto da Goldschmidt. Questa antiossima si trasforma alla  
« luce nella sinaldossima come negli altri due casi da noi studiati. L'ossima  
« della m-nitrobenzaldeide che fonde a 121°, sarebbe dunque la forma fu-  
« maroide ossia la sinaldossima, e non l'altro isomero come venne finora  
« ammesso dagli autori.

« Questa interpretazione dei fatti *non può però ancora essere conside-*  
« *rata come definitiva*, e per risolvere la questione sono necessarie ulteriori  
« esperienze fatte non solamente sulle aldossime m-nitrobenzoiche, ma anche  
« sui loro eteri e derivati carbanilici ».

Benchè dunque questo parere fosse stato emesso con le massime riserve  
H. Goldschmidt<sup>(1)</sup> credette dover far osservare come fosse errata la conclu-  
sione a cui erano giunti i sudetti autori, che l'ossima che si ottiene diret-  
tamente dalla m-nitrobenzaldeide e fondente a 121-122° è veramente la  
antiossima, e che l'ossima che si ottiene trasformando la antiossima col me-  
todo di Beckmann è la sinossima e fonde non già a 95-100° ma a 118-119°,  
ed è nelle proprietà fisiche e chimiche differente da quella fondente a 121-122°.

Il fatto poi che la m-nitrobenzsinossima si è trasformata alla luce nella  
antiossima è spiegato da Goldschmidt colla instabilità delle sin-ossime aro-  
matiche<sup>(2)</sup>. Se però la m-nitrobenzsinossima si trasforma per semplice riscaldamento  
completamente nella antiossima, alla luce questo non avviene. Ciò  
sarà detto meglio più avanti.

Per desiderio del Prof. Ciamician ho continuato io le ricerche sull'azione  
della luce sulle ossime, ed in primo luogo ho ripetuto le esperienze di Gold-  
schmidt, e posso asserire che le cose stanno effettivamente come egli afferma.

Come ho già accennato in una mia Nota precedente l' $\alpha$ -m-nitrobenzalan-  
tiossima si comporta alla luce normalmente e si trasforma nella sin-ossima  
corrispondente. Lo stesso avviene per la m-nitroanisaldossima e per la p-clo-  
robenzaldossima.

La benzalantiossima e la piperonalantiossima rimangono invece inalte-  
rate. Parrebbe quindi che, perchè avvenga il passaggio dalla antiossima alla  
sinossima, sia necessaria la presenza di un gruppo negativo nella molecola  
dell'aldeide.

Furono poi esposte alla luce la benzalsinossima e la m-nitrobenzalsinos-  
sima. La prima si trasformò quasi completamente nella antiossima, ciò che  
sta molto probabilmente in relazione col fatto che la benzalantiossima non

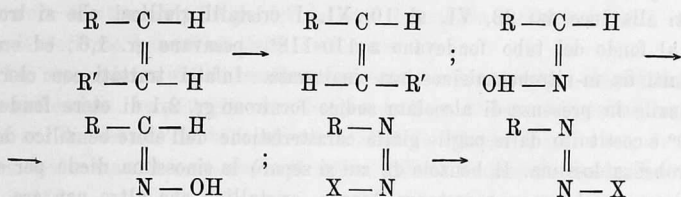
<sup>(1)</sup> Berichte, 37, 180.

<sup>(2)</sup> A. Hantzsch. Grundriss der Stereochemie, pag. 127 e segg.

passa alla luce a sinossima. La seconda rimase dopo sei mesi di insolazione per il 53 % inalterata.

Il passaggio però della benzalsinossima nella antiossima non è dello stesso ordine del passaggio alla luce delle tre nitrobenzalantiossime, della p-clorobenzalantiossima e della m-nitroanisantiossima nelle rispettive sinossime. Quest'ultimo è perfettamente analogo da una parte a quanto avviene per gli acidi maleico, angelico, ed allocinnamico che alla luce si trasformano rispettivamente negli acidi fumarico, tiglico e cinnamico, e dall'altra parte a quanto avviene per i composti sindiazoci, che alla luce si trasformano negli anti-diazoderivati (1).

Esso sta in altre parole in relazione col fatto che le stereoisomerie dipendenti dal doppio legame fra carbonio e carbonio, fra carbonio e azoto, e fra azoto e azoto sono dello stesso ordine ed hanno molte proprietà comuni, fra le quali quella, che pare oramai sufficientemente dimostrata, che le forme malenoidi si trasformano alla luce nelle fumaroidi.



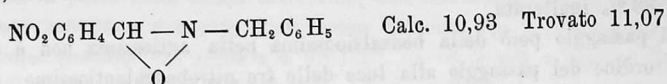
*m-Nitrobenzalantiossima.* PF. 121-122°.

Gr. 30 di m-nitrobenzalantiossima sospesi in 300 gr. di benzolo furono esposti alla luce dal 18, VI, al 30, VI. Il contenuto del tubo già dopo un giorno andò sciogliendosi e contemporaneamente cominciarono a depositarsi dei cristalli giallicci. Dopo dodici giorni il tubo era pieno di tali cristalli. Aperto il tubo si separarono i cristalli (20 gr.) dal resto del liquido. Per evaporazione spontanea del benzolo si ebbero 10 gr. di una sostanza bianca cristallina. Il punto di fusione delle due porzioni era molto vicino rispettivamente 118° e 119°. Gr. 5 della prima porzione furono sciolti in 15 cc. di alcool assoluto in cui precedentemente erano stati sciolti gr. 0,8 di sodio, ed alla soluzione si aggiunsero gr. 4 di cloruro di benzile. Dopo due ore il tutto si rapprese in una massa di cristalli che dall'alcool si ebbero sotto forma di paglie gialle caratteristiche. Questo etere benzilico fonde a 150°, è pochissimo solubile in alcool ed è identico all'etere benzilico della m-nitrobenzalantiossima già preparato da Goldschmidt che trovò 148° per il suo punto di fusione (2).

(1) Questi Rendiconti, pag. 136.

(2) B. 23, 2174, vedi anche Neubauer A., 298, 188.

gr. 0,1592 di sost. diedero 15,8 cc. di azoto, misurato a 25° e 760 mm.



Il rendimento in etere benzilico fu quantitativo: i cristalli che si erano separati erano dunque la  $\beta$ -m-nitrobenzaldossima, formatasi per azione della luce dalla  $\alpha$ -ossima.

La sostanza che si ebbe per evaporazione spontanea del benzolo era l' $\alpha$ -ossima inalterata. Infatti per azione del cloruro di benzile in presenza di alcoolato sodico dà un etere benzilico oleoso, come è infatti l'etere benzilico dell' $\alpha$ -m-nitrobenzaldossima (1).

*m-Nitrobenzalsinossima.* PF. 118-119°.

3 gr. di m-nitrobenzalsinossima sospesi in 30 gr. di benzolo furono esposti alla luce dal 23, VI, al 10, XI. I cristalli giallicci che si trovavano al fondo del tubo fondevano a 110-118°, pesavano gr. 1,6, ed erano costituiti da m-nitrobenzalsinossima inalterata. Infatti trattati con cloruro di benzile in presenza di alcoolato sodico fornirono gr. 2,1 di etere fondente a 150° e costituito dalle paglie gialle caratteristiche dell'etere benzilico della  $\beta$ -nitrobenzaldossima. Il benzolo da cui si separò la sinossima diede per evaporazione spontanea una sostanza bianca cristallina che altro non era che  $\alpha$ -ossima, perchè non diede l'etere benzilico caratteristico.

La m-nitrobenzalsinossima rimase dunque per il 53 % inalterata (2).

*Benzalantiossima.* PF. 33°.

48 gr. di benzalantiossima cristallizzata vennero sciolti in 100 cc. di benzolo (la soluzione avviene con forte raffreddamento del miscuglio) ed esposti alla luce dal 25, V, all'11, VII. La soluzione ingiallì ma si mantenne limpida. Evaporato il benzolo nel vuoto rimase una sostanza oleosa. La ricerca della benzalsinossima fu fatta come segue: in una prima prova si sciolsero 5 gr. del residuo nella più piccola quantità di soda a freddo, e nella soluzione fortemente diluita e raffreddata si fece passare una corrente di anidride

(1) Berichte, 23, 2174.

(2) È ovvio far notare come molto probabilmente anche nelle esperienze di Ciamician e Silber la m-nitrobenzalantiossima si era trasformata nella sinossima corrispondente; come pure è naturale che avendo i suddetti autori esposto alla luce una sinossima fondente a 95-100° (e quindi formata da un miscuglio di sin- e antiossima) abbiano ottenuto un prodotto fondente a 118-119°. Infatti nel poco tempo che durò l'insolazione la sinossima rimase inalterata, mentre la antiossima si trasformò in sinossima, sì che nel tubo non rimase che sinossima fondente a 118-119°.

carbonica; in queste condizioni anche piccole quantità di  $\beta$ -ossima avrebbero dovuto precipitare (1). Non si ottenne invece alcun precipitato. In una seconda prova 5 gr. del residuo furono trattati colla quantità calcolata di cloruro di benzile in presenza di etilato sodico. Anche in questo caso si ottenne solamente l'etere benzilico oleoso dell' $\alpha$ -ossima. L'etere benzilico della  $\beta$ -ossima fonde invece a 81-82° (2).

*Benzalsinossima.* PF. 128-130°.

Gr. 15 di benzalsinossima sospesi in 75 cc. di benzolo furono esposti alla luce dal 25, V, al 25, VII. I cristalli della  $\beta$ -ossima si sciolsero lentamente: dopo 28 giorni erano completamente sciolti ed il contenuto del tubo, leggermente ingiallito, rimase limpido. Aperto il tubo ed evaporato il benzolo nel vuoto fu separata la sinossima col metodo su accennato. In tutto si ebbero solamente 3 gr. di sinossima inalterata. Il resto era antiossima. Infatti aggiungendo alla soluzione alcalina cloruro di benzoile ed agitando per un'ora si ottennero 20 gr. del derivato benzoilico fondente a 101°, come fonde il derivato benzoilico della antiossima (3).

La benzalsinossima si trasforma però anche per semplice riscaldamento nella antiossima, come è già noto. Scaldando 2 gr. di benzalsinossima sospesi in 50 cc. di benzolo in tubo chiuso a 100° si ottenne 1 gr. circa di sinossima inalterata: il resto era antiossima. Infatti il derivato benzoilico fondeva a 101°.

*Piperonalantiossima.* PF. 112° (4).

30 gr. di piperonalantiossima furono sospesi in 100 gr. di benzolo ed esposti alla luce dal 22, VI, al 20, VIII. Il benzolo si era colorato in giallo-bruno, ed alle pareti del tubo era rimasta aderente una crosta cristallina di color bruno. Aperto il tubo si separarono per filtrazione i cristalli, ed il benzolo fu evaporato nel vuoto: rimase una sostanza fondente a 112° ( $\alpha$ -ossima). La parte solida fu stemperata con pochissimo etere: per diluizione dell'etere con ligroina si ottennero degli aghetti fondenti a 112°. Le ultime porzioni rimaste indissolte nell'etere furono trattate allo stesso modo e si ottenne ancora la stessa sostanza fondente a 112° (5).

(1) Behrend e König, *Annalen der Chemie*, 263, 356.

(2) Beckmann *Berichte*, 22, 435.

(3) G. Minunni e G. Corselli, *Gazzetta chimica*, 22, 2°, 167.

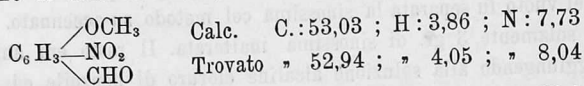
(4) La piperonalsinossima fonde a 146°. Angeli e Rimini, *G.* 26, 1°, 11; Hantzsch, *Ph. Ch.* 13, 526.

(5) Allo scopo di studiare l'azione della luce sull'o-nitropiperonalossima fu preparata quest'ultima come segue: 6 gr. di o-nitropiperonale (A. 159, 134; Haber, *B.* 24, 624; Ciamician e Silber, *R. Acc. L.* 11, 1°, 280; E. Mameli, *R. Acc. L.*, 14, 2°, 424) sciolti in 100 cc. di alcool, furono scaldati a ricadere con gr. 2,5 di cloridrato di idrossilamina. Quasi subito cominciò a formarsi un precipitato giallo abbondante che finisce per impe-

*m-Nitroanisaldeide e m-nitroanisaldossima.*

La *m*-nitroanisaldeide fu preparata col metodo di E. Wörner, aggiungendo anisalaldeide (una mol.) a piccole porzioni per volta ad un miscuglio di acido nitrico conc. (una mol.) e di acido solforico conc. (20 mol.) in modo che la temperatura non oltrepassi 0°. Dopo un'ora si versa il miscuglio in molta acqua, e l'aldeide che si separa si cristallizza dall'alcool<sup>(1)</sup>. Il punto di fusione trovato da me è molto differente da quello trovato da E. Wörner e da Einhorn e Grabfield<sup>(2)</sup>, rispettivamente 72° e 83°,5. Io ho trovato 86-87°

gr. 0,1416 di sost. diedero gr. 0,2749 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0517 di H<sub>2</sub>O  
gr. 0,1320 di sost. diedero 9,6 cc. d'azoto (25°,754 mm)



Il fenilidrazone fonde a 130° come trovarono Wörner e Einhorn.

Il *p*-nitrofenilidrazone fu preparato mescolando le soluzioni alcooliche bollenti dei componenti. Precipita immediatamente l'idrazone sotto forma di squamette piccolissime rosso-granato. Cristalli pochissimo solubili in alcool, etere, etere acetico, cloroformio e acido acetico anche a caldo, molto in acetone. Fu cristallizzato da un miscuglio di alcool ed acetone.  
Gr. 0,1939 di sost. diedero 30,8 cc. d'azoto (26°,766 mm.)

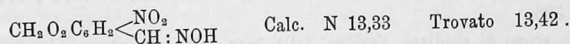
(OCH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:N.NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> Calc. N 17,72; Trovato 17,77.

Fonde a 244° e quando è perfettamente secco è giallo, si colora invece immediatamente in rosso vivo appena tolto dall'essiccatore.

L'ossima della *m*-nitroanisaldeide non era ancora nota. Io l'ho preparata come segue:

Gr. 5 di aldeide sciolti in 50 cc. di alcool furono scaldati a ricadere per un'ora con 2 gr di cloridrato di idrossilamina. Per raffreddamento il

dire l'ebullizione. Si sospende quindi il riscaldamento e dopo raffreddato si filtra. Si cristallizza l'ossima da molto alcool e si ottiene una sostanza gialla costituita da aghetti piccolissimi fondenti a 212°. Haber (B. 24, 625), che non dà il metodo di preparazione, trova 203°. Questa ossima si scioglie negli alcali con colorazione giallo bruna, pochissimo solubile anche a caldo in tutti i solventi.  
gr. 0,1832 di sost. diedero 22,6 cc. d'azoto (30°-762 mm)



Data la grande insolubilità a freddo di questa ossima in tutti i solventi ne fu abbandonato lo studio.

(<sup>1</sup>) Berichte, 29, 157.

(<sup>2</sup>) Annalen der Chemie, 243, 37.

miscuglio si rapprende in una massa di cristalli bianchi aghiformi sericei. Quest'ossima è poco solubile a freddo nell'alcool e nel benzolo, molto a caldo, solubilissimo in etere e acetone. Si scioglie negli alcali con colorazione giallo-rossastra. Cristallizzata sino a punto di fusione costante dà all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1750 di sost. danno 22,6 cc. d'azoto (27°,768 mm.):

$(\text{CH}_3\text{O}) \cdot (\text{NO}_2) \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{NOH}$  Calc. N:14,28; Trovato 14,41

Fonde a 170°.

Col metodo di Beckmann fu preparata la m-nitroanissinossima, che si ottenne dal benzolo in aghetti leggermente giallognoli poco solubili nei solventi ordinari e fondenti a 168-170°.

Gr. 0,1522 di sost. diedero 19,4 cc. d'azoto (21°,760 mm.):

$(\text{CH}_3\text{O})(\text{NO}_2) \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{NOH}$  Calc. 14,28; Trovato 14,51.

Come si vede il punto di fusione della  $\beta$ -ossima è in questo caso, come per la  $\beta$ -m-nitrobenzaldossima, molto vicino a quello della  $\alpha$ -ossima. Ho creduto perciò necessario preparare l'etere benzilico delle due ossime isomere.

*Etere benzilico della m-nitroanisantiossima.*

Gr. 5 di antiossima si sciolsero in 10 cc. di alcool assoluto in cui si era sciolto precedentemente gr. 1 di sodio; alla soluzione si aggiunse la quantità calcolata di cloruro di benzile e si riscaldò a bagno maria per circa un'ora a 70°-80°. Per raffreddamento si separano dei cristalli duri incolori che furono cristallizzati da pochissimo alcool sino a punto di fusione costante.

Gr. 0,1796 di sost. diedero 15,7 cc. d'azoto (20°,758 mm.).

$(\text{CH}_3\text{O}) \text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$  Calc. 9,78 Trovato 9,92.

Questo etere benzilico fonde a 124° ed è abbastanza solubile nei solventi ordinari anche a freddo, e cristallizza dall'alcool in forma d'aggetti bianchi lucenti.

*Etere benzilico della m-nitroanissinossima.*

Si prepara come il precedente. Il miscuglio della reazione si rapprende in una massa di cristalli gialli, che furono cristallizzati da molto alcool sino a punto di fusione costante.

Gr. 0,1086 di sost. diedero 9,5 cc. d'azoto (20°,760 mm.).

$(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \text{CH}:\text{NOCH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$  Calc. 9,78; Trovato 9,98.

Questo etere fonde a 195°, è pochissimo solubile in alcool freddo, poco a caldo, e dal quale si separa in aghetti sottilissimi gialli.



*Esperienze alla luce.*

Gr. 5 di m-nitroanisantirossima sospesa in 30 cc. di benzolo furono esposti alla luce dal 30, VIII, al 18, IX. Aperto il tubo si separarono per filtrazione i cristalli giallognoli dal benzolo. I cristalli finamente polverizzati e secchi furono senz'altro trattati colla quantità calcolata di cloruro di benzile in presenza di etilato sodico. Si ebbero così gr. 1,5 di etere benzilico fondente a 195° costituito dagli aghetti gialli caratteristici e corrispondenti a gr. 1,1 di m-nitrosinossima. Dal benzolo filtrato si ottenne soltanto  $\alpha$ -ossima inalterata come fu dimostrato trasformandola nel rispettivo etere benzilico. L'ossima trasformata fu in questo caso la quinta parte circa della totale.

*p-Clorobenzalantirossima* PF. 110° (1).

Gr. 7 di p-clorobenzalantirossima sospesi in 14 cc. di alcool assoluto furono esposti alla luce dal 15, V, 1903, al 10, XII, 1903. Alla fine dell'insolazione nel tubo si avevano al fondo dei cristalli grossi colorati in giallo bruno e sospesi nella soluzione dei cristalli fini aghiformi. I cristalli grossi furono separati meccanicamente dal resto e fondevano a 143°-145°; cristallizzati rapidamente dal benzolo si ebbero degli aghi bianchi fondenti a 146°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1772 di sost. diedero gr. 0,3790 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0724 di H<sub>2</sub>O.

Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH	Calc.	C 54,03; H 3,87
NOH	Trovato	= 53,69; = 4,54

Erdmann e Schwechten (2) trovarono per punto di fusione dell'anti- e sinossima rispettivamente 106-107° e 140°.

Gli aghi sospesi nell'alcool furono filtrati: fondevano a 130-132° ed erano molto probabilmente identici ai cristalli precedenti, ma meno puri.

Per evaporazione spontanea dell'alcool, colorato in giallo-bruno, si ebbero dei cristalli fondenti dopo una cristallizzazione dal benzolo a 102°, ed erano quindi molto probabilmente p-clorobenzalantirossima inalterata.

(1) Le esperienze sulla p-clorobenzaldossima furono eseguite da Ciamician e Silber; ed è stato per loro desiderio che ne comunico i risultati in questa mia Nota.

(2) *Annalen*, 260, 63.