

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

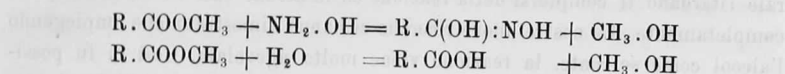
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909



attribuire al fatto che in questo caso, in soluzione acquosa ed in presenza di idrossilammina e di alcali, le reazioni possibili sono due:

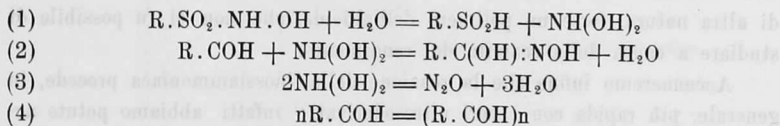


e che sarà preponderante quella che si compie con maggiore velocità; nel caso del salicilato di metile, la prima è quella che prevale, mentre invece per gli isomeri meta e para diventa trascurabile, ed il processo assume l'andamento rappresentato dalla seconda equazione.

Recentemente noi abbiamo potuto accertare che i rapporti mutano impiegando come solvente l'alcool invece dell'acqua ed anzi per questa via ci è stato possibile preparare, con ottimo rendimento l'acido m-ossibenzidrossammico, che si mostrò perfettamente identico a quello che ottenemmo per azione della biossiammoniacca sopra la m-ossibenzaldeide.

Questa diversità di comportamento ci suggerì l'idea di studiare quale influenza possano esercitare i solventi e le condizioni di esperienza, anche sopra il processo di addizione della biossiammoniacca alle aldeidi ed ai veri nitrosoderivati. Non si poteva infatti escludere che differenze analoghe a quelle osservate da Jeanrenaud si potessero riscontrare anche nei casi da noi finora presi in esame, e che quindi per questa via ci fosse possibile chiarire alcune anomalie che costituiscono delle eccezioni alla reazione da noi proposta.

Nel caso nostro, i rapporti si presentano alquanto più complicati, giacchè invece di due possono compiersi quattro differenti reazioni: infatti, partendo da un acido solfidrossammico  $\text{R. SO}_2.\text{NH. OH}$  e da una aldeide  $\text{R. COH}$ , avremo:



dove con la (4) abbiamo voluto esprimere la formazione, in mezzo alcalino, di quei polimeri alle volte molto complicati chiamati resine di aldeidi, senza con questo volerli pronunciare intorno alla loro natura e tanto meno sulla loro costituzione. La reazione utile, quella che conduce all'acido idrossammico, è espressa dalla (2) e si comprende subito che il rendimento in acido dipenderà dalla velocità con cui essa si compie; quando questa ha un valore elevato le (3) e (4) diventano quasi trascurabili.

Come abbiamo più volte accennato, nel caso delle aldeidi alifatiche, aromatiche e dei loro eteri essa procede in modo pressochè istantaneo, è accompagnata da sviluppo di calore e si hanno ottimi rendimenti, sia ope-

rando in soluzione acquosa che alcoolica; più lenta procede con alcune aldeidi non sature. I sostituenti in orto, nelle aldeidi aromatiche, in generale ritardano il compiersi della reazione ed in alcuni casi l'ostacolano quasi completamente. Le nostre nuove ricerche ci hanno dimostrato che impiegando l'alcool come solvente, la reazione viene molto agevolata. Così ci fu possibile preparare con buon rendimento l'acido idrossammico dall'aldeide meta-ossibenzoica; però è necessario di aggiungere la quantità calcolata di potassa, ed a piccole porzioni per volta, altrimenti anche in questo caso la sostanza si resinifica. Operando nelle stesse condizioni riuscimmo pure ad ottenere, sebbene un cattivo rendimento, l'acido salicilidrossammico, partendo dall'aldeide salicilica; invece la reazione riesce negativa in soluzione acquosa ed a caldo, tanto impiegando l'acido benzolsolfidrossammico come anche il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. In questi casi il forte sviluppo di protossido di azoto dimostra che la reazione che predomina è quella rappresentata dalla (3).

Invece anche operando in soluzione alcoolica, e per quanto mutassimo le condizioni dell'esperienza, non ci fu ancora possibile ottenere gli acidi idrossammici dalle aldeidi aromatiche contenenti un ossidrilile in posizione para; mentre i loro eteri alchilici reagiscono in modo normale. Ulteriori esperienze forse ci permetteranno di chiarire a quale fatto debba attribuirsi questo comportamento.

Operando sempre in soluzione alcoolica, riuscimmo ad avere un indizio di formazione di un acido idrossammico (debole colorazione violetta con cloruro ferrico) anche dalla paradimetilamminobenzaldeide; ma la sostanza si riottiene in gran parte inalterata; ci fu solamente possibile avere qualche centigrammo di un prodotto che fonde con decomposizione verso 235°. Però una determinazione di azoto ci ha dimostrato che si tratta di un composto di altra natura, forse un polimero dell'aldeide, che non ci fu possibile di studiare a causa della scarsità del rendimento.

Accenneremo infine che la reazione della biossiammoniaca procede, in generale, più rapida con i veri nitrosoderivati; infatti abbiamo potuto accertare che alcuni acidi solfidrossammici non reagiscono quasi affatto sopra le aldeidi, mentre invece trasformano con buon rendimento i nitrosoderivati nelle corrispondenti nitrosoidrossilammine.

Nell'esecuzione delle presenti ricerche fummo coadiuvati dal laureando sig. S. Oberto, al quale porgiamo i nostri ringraziamenti.