

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

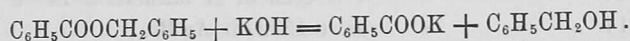
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica — *Azione della luce sull'aldeide benzoica in presenza di iodio.* Nota di L. MASCARELLI e N. BOSINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ uno di noi già descrisse quali sono i principali prodotti, che si ottengono quando l'aldeide benzoica viene esposta alla luce solare in presenza di piccole quantità di iodio. Fra questi vi è un olio bollente a 189-191° e 18^{mm} che, in seguito ai risultati avuti dall'analisi elementare e dalla determinazione del peso molecolare, si considerò come dimero dell'aldeide benzoica stessa.

Lo studio ulteriore di questa sostanza permise di stabilire, che è benzoato di benzile $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$. Essa è assai poco volatile col vapor acqueo, può distillare a pressione ordinaria e allora bolle a 315°-320°. Quest'olio bollito a ricadere con soluzione di potassa alcoolica (si usò soluzione titolata) si saponifica quantitativamente secondo l'equazione :



Dal prodotto di saponificazione si isolò poi l'acido benzoico e l'alcool benzilico.

Ci accertammo che la formazione del benzoato di benzile era provocata dalla luce e non solo dalla presenza dello iodio, esaminando il contenuto dei tubi che, preparati fin dal 1906, erano stati conservati al buio fino ad ora.

Come si vede si è effettuata sotto l'influenza della luce ed in presenza dello iodio la ben nota reazione di Cannizzaro ⁽²⁾ per la quale l'aldeide benzoica può essere in parte ossidata ad acido benzoico ed in parte ridotta ad alcool benzilico. Se si pensa come detta reazione, che venne estesa a molte altre aldeidi da vari ricercatori, come da Lieben e suoi allievi ⁽³⁾, da Claisen ⁽⁴⁾, da Raikow e Raschtannow ⁽⁵⁾, da Tischschenko ⁽⁶⁾ ecc. è stata finora effettuata solo con alcali caustici o con sostanze a reazione alcalina, riesce difficile comprendere come lo iodio possa agire in tal caso.

⁽¹⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 19, I, 383 (1910).

⁽²⁾ Liebig's Annalen d. Ch., 88, 129 (1853).

⁽³⁾ Monatshefte f. Chemie, 21, 1222 (1900); 22, 289, 536, 545 (1901); ecc.

⁽⁴⁾ Berichte d. deut. Ch. Ges., 20, 646 (1887).

⁽⁵⁾ Chem. Centralblatt (1902), I, 1212.

⁽⁶⁾ Chem. Centralblatt (1906), II, b. 1310.

Con ogni verosimiglianza la reazione si compie attraverso fasi ben diverse da quelle che si hanno nella reazione di Cannizzaro (1).

Fra le interpretazioni appare più probabile quella che dà anche la spiegazione dell'azione catalizzatrice dello iodio. Lo ioduro di benzoile, che si forma in un primo tempo per azione dello iodio sull'aldeide (2) potrà reagire coll'acido iodidrico rigenerando iodio e formando alcool benzilico:



il quale ultimo in presenza di altro ioduro di benzoile darà l'etere:



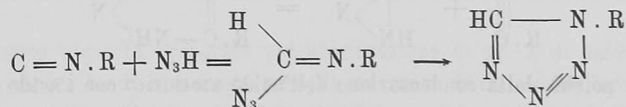
Che i cloruri dei radicali acidi per azione di riducenti possano originare eteri più o meno complessi è noto da lungo tempo (3).

Quest'interpretazione è in accordo anche col fatto, che la reazione non si compie al buio.

Infatti l'ioduro di benzoile che, secondo Wöhler e Liebig (4), pare non si formi per diretta azione dello iodio sull'aldeide benzoica, si origina invece da queste sostanze sotto l'influenza della luce (5).

Chimica. — *Azione dell'acido azotidrico sopra alcuni acidi della serie acetilenica. Sintesi dei derivati dell'osotriazolo* (6).
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ e A. COPPOLA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In una Nota precedente uno di noi (7) ha dimostrato che l'acido azotidrico si condensa con la metil-carbilammina in derivato del tetrazolo:



Era però prevedibile che quest'acido si fosse addizionato anche a composti acetilenici, in modo simile nel quale avviene pel suo etere fenilico, la

(1) Siccome recentemente il prof. Angeli ebbe a far cenno ad una nuova interpretazione di questa reazione (Rendic. R. Acc. Lincei, 1908, I, 313), così ho voluto consigliarmi con lui al riguardo.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 19, I, 386 (1910).

(3) Klinger e Schmitz, Berichte d. d. Chem. Ges., 24, 1271 (1891); Anderlini, Gazz. Chim. It., 25, II, 46 (1895).

(4) Annalen d. Chemie, 3, 262 (1832).

(5) Mascarelli, l. c.

(6) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.

(7) Oliveri, Questi Rendiconti, vol. 14, serie 5ª, fasc. 4º, pag. 228.