

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

pressione ridotta. Resta indietro un residuo che dopo qualche tempo in parte cristallizza.

La parte volatile alla pressione di 35 mm. è formata precipuamente da toluolo bollente a 111°.

Il residuo venne liberato su piastra porosa dall'olio aderente e purificato dall'alcool. Si ebbero laminette fusibili a 52° della composizione del *dibenzile*,  $C_{14}H_{14}$ .

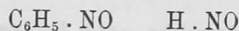
In questa ricerca siamo stati aiutati dal dott. Luigi Vecchiotti a cui porgiamo i nostri ringraziamenti.

**Chimica.** — *Azione dei nitroso derivati sui composti non saturi* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI, del dott. LUIGI ALESSANDRI e RAFFAELLO PEGNA.

Ancora qualche anno addietro venne accennato che la biossiammoniaca (2) al pari degli altri composti che l'azoto forma con l'idrogeno e con l'ossigeno può reagire anche sulle sostanze contenenti legami multipli.

Dobbiamo però subito dire che nello studio ulteriore di queste reazioni abbiamo incontrato delle difficoltà, le quali dipendono dalla natura dei prodotti che si formano ed in parte anche dal prezzo elevato delle sostanze che a tale scopo sono necessarie.

Per tale motivo, allo scopo di orientarci, in modo almeno approssimato, sull'andamento probabile della reazione ci siamo decisi ad eseguire alcune esperienze preliminari col nitrosobenzolo, il quale si può riguardare come l'etere fenico nella sua forma anidridica:



e con la quale anche in altre trasformazioni presenta una notevole analogia di comportamento.

Il caso ha voluto che le nostre previsioni ricevessero una conferma prima ancora che ci decidessimo alla scelta dei composti non saturi che dovevano formare l'argomento dei nostri studi. Avendo infatti preparato alcuni grammi di nitrosobenzolo lo racchiudemmo in un tubo da saggio con un tappo di gomma elastica; dopo qualche giorno il tappo si è rammollito ed in seguito divenne semifluido tanto da colare sul nitrosobenzolo sottostante. In seguito alle belle ricerche di Harries, la gomma elastica deve venir considerata come un composto contenente doppi legami: e come a suo tempo dimostrerà meglio

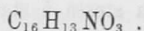
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Memorie Lincei (1905), pag. 83.

uno di noi, la sostanza da noi ottenuta è da considerarsi come un prodotto di azione del nitrosobenzolo sulla gomma elastica e precisamente sui doppi legami che in essa sono presenti.

Notati questi fatti, prendemmo in esame il comportamento di alcuni composti non saturi di natura più semplice e più facilmente accessibili e come tali scegliemmo i derivati allilici e propenilici: anetolo, isosafrolo, safrolo e l'etere etilico dell'eugenolo. Nei due primi il nitroso benzolo si scioglie lentamente per dare liquidi bruni, densi da cui finora non ricavammo prodotti definiti. Negli altri invece a catena laterale allilica la reazione procede in modo del tutto diverso: sciogliendo infatti nitrosobenzolo nel safrolo e riscaldando anche lievemente a bagno maria, essa diviene talmente violenta da porre il liquido in ebullizione. Se però si opera a freddo ed al riparo dalla luce, allora il nitrosobenzolo lentamente si scioglie colorando il liquido nel solito color verde caratteristico, ma prima ancora che il nitroso derivato sia scomparso si vedono apparire altri cristalli aghiformi: la loro quantità va aumentando, tanto che dopo qualche giorno il tutto si è rappreso in una massa cristallina semisolida.

Il prodotto che per tal modo si ottiene si presenta in cristalli colorati intensamente in giallo e all'analisi fornì numeri che conducono alla seguente composizione e grandezza molecolare:



Esposto alla luce assume rapidamente un colore rosso bruno ed allora si sviluppa nitrosobenzolo (1). Contemporaneamente si formano piccole quantità di carbilammine che vennero riconosciute dal loro odore caratteristico. La sostanza fornisce nitrosobenzolo anche per azione dei mezzi ossidanti: questo fatto dimostra che nel nuovo composto l'atomo di azoto è sempre unito direttamente al suo atomo di ossigeno.

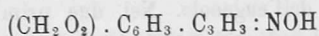
Ossidato con permanganato di potassio in soluzione alcalina fornisce acido piperonilico: ciò prova, come era facilmente prevedibile, che il nucleo aromatico non prende parte alla reazione.

Per azione degli acidi minerali diluiti il composto viene trasformato in un isomero, solubile negli idrati alcalini: evidentemente si tratta di una migrazione dell'atomo di ossigeno dall'azoto al carbonio, analoga a quella che si compie nella trasformazione della fenilidrossilammia a p. amminofenolo: e ciò trova una conferma nel fatto che l'isomero per azione del clo-

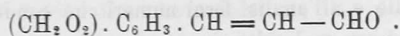
(1) Dalle nostre osservazioni risulta che questo è un carattere generale degli eteri N-fenilici delle ossime. Il derivato che si ottiene dall'aldeide cinnamica e che venne descritto (Plancher e Piccinini, Questi Rendiconti (1905), vol. 14, II, pag. 36) sotto forma di sostanza che facilmente si altera, si conserva invece perfettamente quando venga tenuto al riparo della luce. Ci riserbiamo di studiare i prodotti che si formano assieme al nitrosobenzolo.



ruro di benzoile fornisce subito l'etere dibenzoico del p. amminofenolo: questo isomero deve venire dunque considerato come una base di Schiff; esso però dagli acidi viene idrolizzato con grande difficoltà e solamente in piccolissima parte; tanto che per questo mezzo riuscimmo ad avere soltanto minime quantità di un prodotto un po' volatile in corrente di vapore, non azotato. In maggior copia riuscimmo a prepararlo da un'ossima:

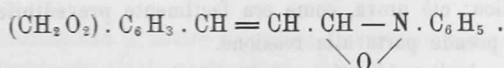


che si forma per azione dell'idrossilammina sul composto giallo primitivo. Nel liquido, in cui si è formata, facendo passare una corrente di vapore si ottiene anilina. In tal modo lo stesso residuo azotato si è potuto staccare sotto tre diverse forme: nitrosobenzolo, p. amminofenolo ed anilina. Questa ossima, in soluzione alcoolica, scolora immediatamente il permanganato e per ciò deve contenere un doppio legame nella catena laterale: per azione dell'acido nitroso sviluppa protossido di azoto e fornisce il composto non azotato identico a quello cui ora abbiamo accennato. Il prodotto così ottenuto, come si vedrà più avanti, si deve considerare come un'aldeide che non può essere che la seguente:

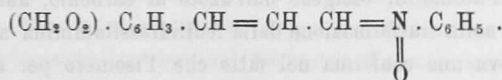


Essa fonde nettamente a 84°; la stessa è stata descritta tempo addietro da Ladenburg <sup>(1)</sup>, che le assegna il punto di fusione 70°. Nel dubbio che si trattasse di uno stereoisomero, ripetemmo l'esperienza di Ladenburg ed arrivammo ad un prodotto che presenta gl'identici caratteri di quello da noi preparato. Evidentemente la sua sostanza conteneva piccole quantità di piperonalio.

In base a questi risultati si affacciò subito l'idea che il prodotto ottenuto per azione del nitrosobenzolo sul safrolo fosse da considerarsi come un etere fenilico dell'ossima cui viene generalmente assegnata la struttura:



Ovvero più probabilmente, come ha dimostrato lo scorso anno uno di noi <sup>(2)</sup>



Se la nostra ipotesi era giusta, allo stesso prodotto si doveva arrivare anche col metodo di sintesi generale che serve a preparare queste sostanze: infatti facendo reagire l'aldeide da noi ottenuta sopra la fenilidrossilammina

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXVII, 3°, 2958.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti (1909), vol. XVIII, 2° sem., pag. 40.



PARTE SPERIMENTALE.

*Azione del nitrosobenzolo sul safrolo.* — Si mescolano quantità equimolecolari di nitrosobenzolo e di safrolo; si lascia a sè all'oscuro tenendo immerso il recipiente nell'acqua per evitare possibili riscaldamenti: dopo quattro o cinque giorni si raccoglie sul filtro alla pompa la massa cristallina gialla-bruna formatasi, si lava bene con benzolo e poi si purifica cristallizzandola dall'alcool. Si ottiene così una bella sostanza gialla-dorata in cristalli aghiformi che fondono a 193°, pochissimo solubili in benzolo, poco in etere a freddo, poco in alcool anche all'ebullizione. A caldo gli alcali la decompongono, si scioglie per riscaldamento in acido solforico diluito con colorazione rossa-aranciata e per raffreddamento cristallizza una sostanza rossa che descriveremo in seguito. Il composto, purchè conservato all'oscuro, è molto stabile; seccato nel vuoto fornì i seguenti dati analitici:

- I. gr. 0,1553 di sostanza, diedero gr. 0,4098 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0698 di H<sub>2</sub>O.  
 II. gr. 0,2025 di sostanza, diedero cc. 9,1 di azoto a 12° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
	I	II	
C	71,97	—	71,91
H	4,99	—	4,87
N	—	5,42	5,24

La determinazione crioscopica del peso molecolare della sostanza, usando come solvente l'acido acetico, dette i seguenti risultati:

	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato per C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
I.	0,91	0°,13	273	267
II.	1,83	0°,26	274	"

Dal liquido in cui si è formato il composto si separa il safrolo inalterato distillando in corrente di vapore: insistendo nella distillazione si nota che ad un certo punto comincia a passare un olio giallo che cristallizza e vien riconosciuto per azoossibenzolo; dall'olio bruno residuo della distillazione si ottiene infatti una notevole quantità di azoossibenzolo, che, purificato dall'alcool, fonde a 36°.

- gr. 0,1178 di sostanza, diedero cc. 14,1 di azoto a 13° e 765 mm

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>

*Azione degli acidi minerali diluiti.* — 4 gr. della sostanza gialla descritta si sciolgono in cc. 360 circa di acido solforico al 25 % bollente, si filtra per separare la soluzione da un po' di resina che si forma: per raffreddamento cristallizza un composto in fiocchi rossi; si raccoglie sul filtro alla pompa, si lava con poca acqua e si cristallizza ripetutamente da molto alcool. Fonde a 174°; sulla lamina di platino brucia mandando odore di prodotti solforati; disciolto in eccesso di acido cloridrico dà con soluzione di nitrato di bario un precipitato di solfato di bario: si tratta dunque di un solfato (\*). Si discioglie facilmente negli idrati alcalini con colorazione gialla; questa soluzione imbrunisce all'aria e con anidride carbonica dà un precipitato giallo ocra: evidentemente la base di Schiff che si libera. Onde prepararne una certa quantità pura per l'analisi, si stempera in un mortaio il composto rosso con soluzione di carbonato sodico fino a completa sparizione del color primitivo: la polvere gialla, che così si ottiene, si lava bene con acqua e cristallizzata diverse volte dallo xilolo si separa in cristalli massicci rossi-rubino, che fondono a 195°.

gr. 0,2010 di sostanza diedero cc. 9,2 di azoto a 19° e 764 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}NO_3$
N	5,38	5,24

Questa base di Schiff a differenza dell'isomero descritto è stabile anche alla luce solare diretta. In alcool è molto solubile, in benzolo si scioglie un poco all'ebullizione, nello xilolo è assai più solubile.

*Azione del cloruro di benzoile sopra la base di Schiff.* — Un poco di solfato si scioglie in eccesso di soda caustica al 10 % e si sbatte aggiungendo cloruro di benzoile fino a che se ne senta nettamente l'odore: il prodotto che si separa si bolle con alcool e si purifica cristallizzandolo dallo xilolo in cui è poco solubile anche a caldo e si ottengono così fini aghetti incolori che fondono a 229°.

I. gr. 0,1955 di sostanza diedero gr. 0,5414 di  $CO_2$  e gr. 0,0863 di  $H_2O$ .

II. gr. 0,2225 di sostanza diedero cc. 9 a 15° e 754 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
	I	II	
C	75,53	—	75,71
H	4,90	—	4,73
N	—	4,75	4,42

(\*) Per altri sali colorati di basi di Schiff, cfr. Central Blatt, 1910, I, 1427 e Berliner Berichte, XVII. 2°. 2117.



Partendo da paramminofenolo e facendo reagire nelle stesse condizioni il cloruro di benzoile si è ottenuto un composto che possiede i medesimi caratteri fisici e che fonde alla stessa temperatura anche mescolato con quello ottenuto nel modo precedentemente descritto.

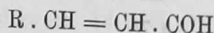
Ad una scissione idrolitica del tutto analoga per azione del cloruro di benzoile su di una base di Schiff arrivavano già Garzarolli e Thurnlack attraverso un prodotto d'addizione instabilissimo ottenendo dalla benzilidena-nilina la fenilbenzammide (1).

*Azione degli acidi minerali sulla base di Schiff.* — Sciogliendo a caldo il composto giallo (p. f. 193°) in acido solforico diluito, avevamo osservato che insistendo nell'ebullizione si separava un olio che presto si resinificava e nello stesso tempo si avvertiva un odore simile a quello del piperonal: onde separare il prodotto volatile che si formava si pose in 25 cc. di acido solforico 25 % gr. 1 di sostanza gialla (p. f. 193°) e si distillò in corrente di vapore: passarono prima poche gocce oleose e quindi delle pagliette bianche che fondevano a 82°; l'acqua con cui erano passate, estratta con etere, fornì un'altra piccola quantità dello stesso composto, ma pur insistendo a lungo nell'ebullizione e nella distillazione non se ne raccolsero in complesso che piccole quantità. La preparazione di questo prodotto, le sue proprietà e l'identificazione come aldeide biossimetilencinnamica saranno esposte in seguito. Dalla soluzione solforica, cristallizza per raffreddamento molto solfato inalterato: altrettanto stabile all'azione degli acidi trovò già Georg Peine l'anilide dell'aldeide cinnamica (2).

*Azione dell'idrossilammina.* — L'idrossilammina agisce con grande facilità, tanto in soluzione alcoolica e neutra, come anche in soluzione acetica. In tal modo si perviene ad un miscuglio di ossime: nel primo caso tre isomeri; nel secondo due. Evidentemente queste isomerie sono dovute in parte al gruppo isonitroso ed in parte al doppio legame prossimo al residuo aldeidico: in tal modo la teoria fa prevedere quattro forme delle quali finora ci fu possibile caratterizzarne tre che indicheremo coi nomi:

$\alpha$ -ossima	p. fus. 195°
$\beta$ -ossima	" 191°
$\gamma$ -ossima	" 155°

Crediamo che questo sia il primo caso in cui venne constatata tale isomeria per le aldeidi non sature:



infatti dall'aldeide cinnamica finora ne vennero preparate solamente due.

(1) Berliner Berichte, 32, II, 2277.

(2) Berliner Berichte, 17, II, 2118.



Facendo reagire il composto giallo con una molecola d'idrossilammina, una parte del prodotto rimane inalterato e perciò giudicammo opportuno impiegare un eccesso di reattivo; alla soluzione in alcool di gr. 2 del composto giallo si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 0,7 di cloridrato d'idrossilammina e di gr. 0,6 di carbonato sodico. Si bolle a ricadere per un'ora, si evapora poi la maggior parte del solvente e si aggiunge eccesso d'acqua; il precipitato che si forma si raccoglie sul filtro, si lava con acqua: il filtrato è torbido ed all'aria manda odore di nitrosobenzolo probabilmente perchè tien disciolto fenilidrossilammina: nell'olio che si separa si riscontra l'anilina. Il prodotto separato si scioglie in poco alcool e la massa cristallina, che si ottiene per raffreddamento, si purifica dal benzolo. Il composto è in aghi sottilissimi, allungati, splendidi, che fondono a 195°; poco solubile in benzolo anche a caldo; un po' più solubile in alcool bollente.

gr. 0,0858 di sostanza diedero cc. 5,5 di azoto a 18° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
N	7,55	7,33

In seguito vennero fatte reagire una molecola del prodotto e tre d'idrossilammina: alla soluzione alcoolica di gr. 2 di questo si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 6 di cloridrato d'idrossilammina e di gr. 4,5 di carbonato sodico; il liquido subito si decolora e per leggero riscaldamento si ha un abbondante svolgimento di gas (protossido d'azoto); si bolle poi a ricadere per un'ora, si distilla la maggior parte dell'alcool e s'aggiunge eccesso d'acqua: il filtrato, reso alcalino, e dopo aggiunta di biossido di manganese per distillazione in corrente di vapore fornisce anilina. Il prodotto cristallino che si ottiene è una mescolanza di due ossime, che si lascian separare assai bene per la loro diversa solubilità in alcool. La meno solubile, purificata dall'alcool si presenta in pagliette madreperlacee che fondono a 191°, pochissimo solubile in benzolo.

I. gr. 0,1598 di sostanza diedero gr. 0,3675 di  $CO_2$  e gr. 0,0698 di  $H_2O$ .

II. gr. 0,1894 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto a 19° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
	I	II	
C	62,72	—	62,83
H	4,85	—	4,71
N	—	7,59	7,33

L'ossima più solubile in alcool si purifica dal benzolo: si presenta in aghetti corti lievemente colorati che fondono a 155°.

gr. 0,0780 diedero cc. 5,2 di azoto a 20° e 752 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
N	7,68	7,33

Per azione del cloruro di benzoile questa ossima dà un prodotto, che è identico al *derivato benzoilico* che si forma anche partendo dalla  $\beta$ -ossima. Evidentemente durante l'azione del reattivo è avvenuta anche la trasformazione di una forma nell'altra. Purificato dall'alcool fonde a 175°. gr. 0,1660 diedero cc. 7 di azoto a 19° e 753 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{13}NO_4$
N	4,84	4,74

Un migliore rendimento in ossime si ha facendo agire l'idrossilammina in eccesso, col composto (p. fus. 193°) in soluzione acetica. A tale scopo gr. 5 di questo si sciolgono in acido acetico e vi si aggiunge una soluzione in acqua di gr. 3 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 di carbonato sodico: si riscalda infine per completare la reazione. Per raffreddamento si ha subito un'abbondante cristallizzazione; si aggiunge acqua e separato per filtrazione il prodotto si trova che si è ottenuto un miscuglio delle due ossime, ossima  $\beta$  in prevalenza e ossima  $\gamma$ , del peso complessivo di gr. 3,6, con rendimento dunque addirittura quantitativo.

Tutti e tre questi composti ottenuti per azione dell'idrossilammina danno le reazioni delle ossime; si sciolgono in alcali e riprecipitano per aggiunta di acidi; bollite con acido solforico diluito danno una soluzione torbida in cui si riscontra la presenza d'idrossilammina; durante l'ebullizione si svolge l'odore caratteristico dell'aldeide biossimetilencinnamica. Però la scissione idrolitica con acidi forti di queste ossime non si presta a preparare l'aldeide con buon rendimento, sia perchè queste sostanze sono molto stabili sia perchè l'aldeide in ambienti fortemente acidi si polimerizza con grande facilità. Migliori risultati invece si ottengono per:

*Azione del nitrito d'amile sulle ossime. - Aldeide biossimetilencinnamica.* — Si prendono gr. 3,6 di un miscuglio delle due ossime greggie (p. fus. 155° e 191°) e messe in poco alcool si aggiunge gr. 10,3 di nitrito d'amile e poche gocce di acido solforico diluito; riscaldando leggermente, le ossime passano in soluzione mentre si ha un'abbondante sviluppo gassoso (protossido di azoto): per completar la reazione si scalda fino all'ebullizione, s'aggiunge eccesso di acqua e si estrae con etere, per evaporazione del solvente si ottiene una massa cristallina, che vien purificata trattandola in soluzione eterea con carbone animale. La sostanza è in cristalli rinfrangenti, romboidali, colorati appena in giallo che fondono esattamente a 84°. Per trattamento con acido benzolsolfidrossammico dà la reazione intensa dell'acido idrossammico.

All'identico composto arrivammo condensando il piperonal con l'acetaldeide in soluzione acquosa alcalina nel modo descritto da Ladenburg (1):

(1) Berliner Berichte, XXVII, 3°, 2958.

soltanto facemmo reagire le aldeidi in presenza di un poco d'etere e purificammo l'estratto etereo con bisolfito sodico invece che per distillazione frazionata: anche la mescolanza dei due prodotti fondeva a 84°.

gr. 0,1344 di sostanza diedero gr. 0,3355 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0570 di H<sub>2</sub>O.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	68,08	68,18
H	4,71	4,54

*Azione della fenilidrossilammina sull'aldeide.* — All'aldeide sciolta in alcool si aggiunse la quantità corrispondente ad una molecola di fenilidrossilammina: il liquido si colorò intensamente in giallo e si separò subito una sostanza in aghetti giallo dorati, che fondeva a 193°, identica al composto primitivo ottenuto dal safrolo e nitrosobenzolo: mescolati fondevano alla stessa temperatura.

*Azione del nitrosobenzolo sull'etileugenol.* — Gr. 4 di nitrosobenzolo si posero a reagire con gr. 6 di etileugenolo: il colore del liquido passò dal verde al bruno, ma solo dopo qualche giorno cominciarono a deporsi dei cristalli e poco dopo tutto si rapprese in una massa. Il composto è poco solubile in benzolo; assai solubile in alcool da cui venne purificato e si presenta in aghetti gialli che fondono a 155°.

gr. 0,1998 di sostanza diedero cc. 8,2 di azoto a 15° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
N	4,88	4,71

Anche questo nuovo composto alla luce si decompone con sviluppo di nitrosobenzolo.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

**Chimica fisica.** — *Sopra alcune proprietà colloidali dei saponi solubili*<sup>(1)</sup>. Nota I<sup>a</sup> del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI e del dott. C. VICTOROW (di Kasan).

In questa prima serie di ricerche, fatte a scopo di orientamento, il materiale usato fu il così detto « sapone bianco di Marsiglia », vale a dire un miscuglio di una grande quantità di oleato con una piccola quantità di palmitato, stearato sodico, ecc. Il sapone era purificato precipitandolo dalle sue soluzioni concentrate con la minima quantità di soluzione concentrata di Na Cl, e ridisciogliendolo in acqua distillata, parecchie volte (non meno di quattro) consecutivamente.

(<sup>1</sup>) Dall'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.