

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini* (1).
Risposta al prof. BALBIANO, del Socio A. ANGELI.

La presente comunicazione è un seguito della Nota che sopra lo stesso argomento ho pubblicato recentemente in questi Rendiconti (2), e, nello stesso tempo, è anche una breve risposta alle nuove obiezioni che mi vennero mosse dal collega prof. Balbiano (3). Io mi limiterò qui ad accennare solamente ad alcuni dei fatti sperimentali qualitativi e quantitativi stabiliti da parte nostra (4) riservandomi di pubblicare più tardi il lavoro per esteso assieme ai dottori Luigi Alessandri e Bruno Valori, che mi furono di valido aiuto nell'esecuzione di queste ricerche.

I chetoni presi in esame furono:

desossibenzoïno	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
piperilacetone	$(CH_2O_2) \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
fenilacetone	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

che tutti dettero negativa la reazione delle aldeidi.

Si è operato sempre nello stesso modo, risparmiandosi di impiegare le quantità stechiometriche, giacchè si tratta di reazioni anormali e che conducono sempre a scarsissimi rendimenti. Un grammo di chetone, un grammo di acido benzolsolfoidrossammico e 10 centim. cub. di potassa circa doppio normale con la quantità sufficiente di alcool per avere un liquido limpido vennero lasciati per un intervallo di tempo che varia da una a sei ore. Poi venne distillato l'alcool a b. m., il residuo estratto con etere per esportare la maggior parte del chetone che non ha reagito, e dopo acidificazione con acido acetico si aggiunse eccesso di soluzione di acetato di rame. Il precipitato che si forma si raccoglie su filtro, si lava con acqua ed ancora umido viene decomposto con poco acido solforico al 25 %; infine si estrae con etere acetico che scioglie assai bene la maggior parte dei prodotti che si formano.

Desossibenzoïno. Il chetone proveniva da Kahlbaum. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con qualche goccia di etere, si

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Volume XX (1911), 2° sem., pag. 445.

(3) Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 389.

(4) In questa Nota il prof. Balbiano dice che « qualunque chimico » avrebbe allora data l'interpretazione sua; a questo riguardo giova ripetere che subito dopo la comparsa del suo lavoro io ho fatto il saggio delle aldeidi con esito negativo e non ho mancato di richiamare la sua attenzione sulla rassomiglianza dei suoi prodotti con i chetoni che due anni prima aveva descritto il Wallach.

ricristallizza da benzolo che per raffreddamento lascia depositare *acido ben-
zidrossammico* purissimo. Fonde a 127°.

gr. 0.1614 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 12° e 767 mm.

$C_7H_7O_2N$ Calcolato N 10,22 Trovato N 10,34.

Piperilacetone. Un campione purissimo di questo prodotto mi venne regalato dal collega prof. Peratoner dell'Università di Roma. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con poco etere, in questo caso venne ricristallizzato dallo xilolo bollente. Si ottiene subito *acido piperonilidrossammico*, perfettamente identico a quello preparato dal prof. Rimini ⁽¹⁾. Fonde a 172°.

gr. 0,1089 di sostanza diedero c. c. 7,4 di azoto a 14° e 745 mm.

$C_8H_7O_4N$ Calcolato N 7,73 Trovato N 7,92.

Da 8 grammi di chetone si ebbero gr. 0,14 di acido idrossammico.

Fenilacetone (benzilmetilchetone). Il prodotto purissimo, bolliva entro due gradi, venne ritirato dalla fabbrica T. Schuchardt. In questo caso si è potuto operare sopra una maggiore quantità di prodotto e le proporzioni delle sostanze poste a reagire sono sempre quelle cui prima venne accennato. Dal sale di rame ancora umido, decomposto con acido solforico diluito e trattato con etere acetico, si separa dapprima una polvere bianca che contiene azoto ed anche zolfo; fonde verso 232° ed è pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi. Si fece una determinazione di azoto.

gr. 0,0510 di sostanza diedero c. c. 2,4 di azoto a 18° e 759 mm. N °, 5,51.

Non venne sottoposta ad ulteriore esame ed evidentemente prende origine dall'acido benzolsolfidrossammico.

Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico e lavato con etere viene sciolto in benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si separa *acido benzidrossammico*.

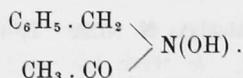
gr. 0.1722 di sostanza diedero c. c. 15,3 di azoto a 17° e 752 mm.

$C_7H_7O_2N$ Calcolato N 10,22 Trovato N 10,32.

Concentrando il benzolo si ottiene una nuova quantità di acido benzidrossammico assieme ad un prodotto che si separano bene trattando con acqua dove l'acido benzidrossammico si scioglie e rimane indietro l'altro che a sua volta viene ricristallizzato pure da benzolo ovvero anche da acqua bollente. Si presenta in laminette incolori, splendidi che fondono del pari a 127°, ma a differenza degli acidi idrossammici non si decompone per ulteriore riscaldamento. Bollito con acido solforico al 25 % svolge acido acetico e nel liquido rimane sciolta β -benzilidrossilammina allo stato di

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, XXXI (1901), b, pag. 88.

solfo che si può separare con tutta facilità sovrasaturando il liquido con solfo ammonico. Il prodotto perciò non è altro che *β-acetil-β-benzilidrossilammina*:



identica con quella che molti anni or sono venne preparato da E. Beckmann (1) per tutt'altra via. Il loro miscuglio fonde del pari a 127°; il punto dato da Beckmann è 124°. I rendimenti sono sempre assai scarsi.

gr. 0,1559 di sostanza secca in acido solforico diedero c. c. 11,6 di azoto a 13° 747 mm.

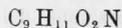
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ Calcolato N 8,48 Tsovato N 8,72.

I rendimenti in questi diversi prodotti, anche operando a parità di condizioni, sono anche molto variabili. In un caso, partendo dal sale di rame proveniente da 10 grammi di fenilacetone si ebbero:

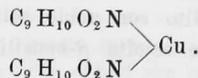
acido benzidrossammico.	gr. 0,4
acetilbenzilidrossilammina	" 0,2
sostanza che fonde a 232°	" 0,2

Una parte del chetone rimane inalterato (circa gr. 4) assieme a della resina (gr. 4) che si è formata.

Come si vede il sale di rame che si ottiene nel modo descritto non rappresenta un prodotto unico; e va notato che uno deriva dall'acetilidrossilammina, isomera con l'acido idrossammico:

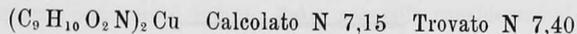


che realmente avrebbe dovuto formarsi qualora il prodotto di partenza invece di un chetone fosse una aldeide. E come gli acidi idrossammici si colora in rosso con percloruro di ferro. Ma nemmeno questa sostanza può essere quella che ha tratto in errore, oltre che per le ragioni accennate anche per il fatto che il suo sale di rame, che si presenta in cristalli splendidi di colore grigio violaceo, a differenza dei sali degli acidi idrossammici, come mostreremo a suo tempo, si forma solamente quando si operi con soluzioni concentrate di acetilfenilidrossilammina ed acetato di rame. Avendo questa sostanza un solo atomo d'idrogeno rimpiazzabile dai metalli, il suo sale di rame ha naturalmente la composizione:



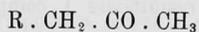
(1) Berliner Berichte, XXVI (1893), pag. 2633.

gr. 0,1637 di sale secco nel vuoto su acido solforico diedero c. c. 10,6 di azoto a 22°.7 e 753 mm.

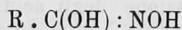


Per un sale $C_9H_9NO_2Cu$ si calcola N 6,1 e per $C_9H_9NO_2Cu, 2H_2O$, si calcola N 5,3.

Il prof. Balbiano si è limitato ad analizzare i sali di rame e non è riuscito a ricavare le sostanze di natura acida da cui tali sali derivano; noi invece, come abbiamo sempre fatto, abbiamo giudicato più prudente occuparci di quelle soltanto. Che però i sali di rame da lui ottenuti dai chetoni:



contenessero anche gli acidi idrossammici:



risulta implicitamente provato dallo stesso prof. Balbiano il quale ha trovato che i suoi sali di rame ottenuti dal fenilacetone e dal chetone anisico per idrolisi con acido cloridrico o solforico diluiti forniscono rispettivamente *acido benzoico* ed *acido anisico* (¹). Ma i sali di rame, sieno pure lavati con alcool ed etere, e la cui composizione per se stessa come è noto può variare, non è consigliabile per un'altra ragione ancora. Noi abbiamo osservato infatti che mentre le soluzioni acquose di acido benzidrossammico, anche in presenza di alcool per trattamento con acetato di rame danno il noto precipitato *celesti chiaro*, quando la precipitazione avviene in presenza di fenilacetone, con un po' di alcool perchè questo stia sciolto, allora il precipitato è di un magnifico colore *verde erba*. Il verde rimane anche dopo ripetuti lavaggi del sale con alcool e dopo mantenuto nell'essiccatore fino a costanza di peso. Naturalmente l'odore del chetone non si avverte più, eppure il sale ne trattiene ancora perchè aggiungendo acido solforico diluito ed estraendo con etere di petrolio a basso punto di ebollizione si ottiene un olio che con semicarbazide fornisce subito il semicarbazone del fenilacetone. Tale comportamento è senza dubbio dovuto al fatto che gli idrogeni metilenici del fenilacetone hanno debole carattere acido (vedi desossibenzoino); ancora non è stato preparato il sale di rame, ma ciò non esclude che il chetone possa formare sali di rame misti con l'acido idrossammico. Anzi le nostre esperienze lo provano e più tardi pubblicheremo i dati analitici dai quali risulta che la composizione dei sali di rame, precipitati in queste condizioni può benissimo simulare quella di sostanze del tutto diverse; di ciò va tenuto conto perchè i liquidi precedenti, quando si trattano con acetato di rame, contengono sempre del chetone inalterato per quanto sieno stati estratti con etere.

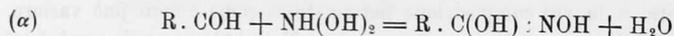
(¹) Questi Rendiconti XX (1911), 2° sem., pag. 248.

E così mi pare che i punti principali della questione sieno in gran parte chiariti; ma come ho detto vi ritorneremo sopra ed in modo più dettagliato.

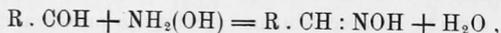
La mia reazione per la ricerca delle aldeidi rappresenta, almeno credo, un perfezionamento in confronto dei metodi prima impiegati; ma, come spesso è inerente ai perfezionamenti, essa implica anche delle complicazioni, le quali naturalmente esigono una maggiore cautela da parte dello sperimentatore. Siccome si opera in mezzo alcalino, io ho già posto in guardia contro l'impiego di un eccesso di alcali ⁽¹⁾ e ciò per più ragioni.

L'eccesso di alcali può resinificare i composti aldeidici prima ancora che reagiscano con la biossiammoniaca; oppure può spezzare la catena di atomi di carbonio come si è visto poco anzi; ovvero ancora l'eccesso di alcali può rendere negativa la formazione degli acidi idrossammici anche quando si tratta di vere aldeidi. Quest'ultimo caso mi si è presentato soprattutto per le aldeidi aromatiche ortosostituite; però anche qui mi è stato possibile chiarire la ragione.

La reazione delle aldeidi con la biossiammoniaca e che conduce alla formazione di acidi idrossammici:



presenta, come ognuno vede, una grande analogia con la formazione delle ossime:



ma non bisogna dimenticare che l'idrossilammina è una sostanza stabile e che perciò quest'ultima trasformazione può compiersi anche quando la reazione procede molto lenta; invece la biossiammoniaca reagisce facilmente con se stessa con sviluppo di protossido di azoto:



come ho avuto occasione di dimostrare a suo tempo ⁽²⁾.

Perciò, se la reazione (β) è più rapida della (α) può avvenire che gli acidi idrossammici si ottengano con scarso rendimento ovvero che non si formino quasi affatto. In questo caso però io ho trovato che si può agevolare

⁽¹⁾ Nella sua ultima Nota il prof. Balbiano riconosce (pag. 392) che la mia reazione può essere sempre impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali si adoperi il sale sodico dell'acido di Piloty; in altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il saggio qualitativo.

⁽²⁾ Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart (1908), pag. 42.

la reazione (α), che è la reazione utile, *aggiungendo la quantità calcolata di alcali a piccole porzioni per volta ed a lunghi intervalli*. Ed a questo modo di operare sono stato indotto dalle seguenti considerazioni.

Le reazioni (α) e (β) sono bimolecolari ed indicando con C_a e C_b le concentrazioni dell'aldeide e della biossiammoniaca (la quantità di biossiammoniaca è proporzionale all'alcali aggiunto), quando procedono in modo normale le loro velocità avranno per espressione:

$$\frac{dx}{dt} = K, (C_a - x) (C_b - x); \quad \frac{dx}{dt} = K'', (C_b - x)^2$$

dove K , e K'' , indicano le rispettive costanti di velocità.

Quando la (α) si compie in modo rapido, allora essa prevale e l'acido idrossammico si forma facilmente. Se invece la (α) è lenta rispetto alla (β) allora il rendimento può essere piccolo o quasi nullo. Per maggiore semplicità indichiamo con V , e V'' , le velocità di (α) e (β) all'inizio della reazione; allora avremo:

$$V = K, C_a \cdot C_b$$

$$V'' = K'', C_b^2$$

da cui:

$$\frac{V}{V''} = K \frac{C_a}{C_b}$$

dove $K = \frac{K'}{K''}$.

Ciò fa vedere subito che abbiamo due modi per rendere:

$$V > V''$$

vale a dire aumentando C_a ovvero diminuendo C_b . Ma non si può pensare ad aumentare di molto C_a perchè già si opera in soluzioni concentrate; invece si può sempre fare C_b arbitrariamente piccolo e quindi rendere praticamente trascurabile la reazione (β).

Il risultato ha confermato pienamente quanto la teoria mi aveva fatto prevedere (1) e solamente giovandomi di un tale artificio mi è stato possibile trasformare p. e. le aldeidi salicilica e m-ossibenzoica negli acidi idrossammici corrispondenti.

(1) Credo che questa elegante applicazione della legge delle masse sia stata fatta per la prima volta in occasione di queste esperienze.