

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

percentuale di cloruro manganoso. Pare tuttavia lecito il concludere che i due sali non danno soluzioni solide, o le danno in rapporti limitatissimi.

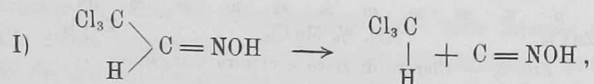
Riassumendo:

- 1) il cloruro di zinco dà, coi cloruri di stronzio e di bario, due composti decomponibili alla fusione $\text{Sr Cl}_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$ e $\text{Ba Cl}_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$;
- 2) col cloruro mercurico, due strati liquidi;
- 3) col cloruro manganoso un semplice eutettico.

Chimica. — *Sulla stereo-isomeria della triclورو-acetaldo-*
sima (1). Nota del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corri-
spondente A. PERATONER (2).

In connessione con alcune mie ricerche sopra una serie di sostanze azotate ad un atomo di carbonio che, dissociandosi, forniscono acido fulminico (3), fui indotto alcuni anni or sono a studiarne qualcuna appartenente invece alla serie dell'*etano*, dalla cui dissociazione, analogamente come dai derivati suddetti del metano, si sarebbe potuto pure aspettare acido fulminico. E da questo punto di vista esaminai anzitutto l'acido ossal-monoidrossammico, da me (in collaborazione con Oliveri-Mandalà) per la prima volta isolato e descritto allo stato di purezza (4).

Il tentativo rimase infruttuoso, epperò rivolsi allora l'attenzione alla triclورو-acetaldoossima. Per questo prodotto, ottenuto da Victor Meyer sin dal 1891 (5), si sarebbe potuto infatti prevedere, per analogia col contegno del cloralio, una dissociazione secondo il seguente schema:



dissociazione, la quale appariva ancora più probabile in considerazione di un fatto già osservato dallo stesso Meyer, e da lui non interamente chiarito: il contegno della cloral-ossima rapporto agli alcali.

In questa reazione — la quale è talvolta così violenta da assumere il carattere di vera e propria esplosione — non si forma, è vero, cloroformio,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 19 ottobre 1912.

(3) Questi Rendiconti, 16, I, 545 (1907); Atti del Congresso dei Naturalisti e Medici tedeschi tenuto in Colonia nel 1908, pag. 95; Gazzetta, 39, II, 249 (1909).

(4) Atti del VII Congresso internazionale di Chimica applicata. Sezione IV A, 1, pag. 247 (1909).

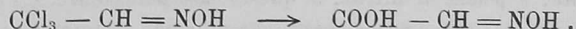
(5) Annalen, 264, 118.

come esigerebbe il superiore schema (o se ne forma solo traccia), ed il cloro viene eliminato in modo assai più semplice, sotto forma, cioè, di cloruro alcalino; tuttavia, mentre dall'ossima si ottiene la quantità teoretica di acido cloridrico (3 mol.), i due restanti prodotti di scissione riscontrati dal Meyer, cioè, l'anidride carbonica e l'acido prussico, corrispondono per la loro quantità solamente al 50 % circa del carbonio e, rispettivamente, dell'azoto. Per una metà del carbonio e dell'azoto della cloral-ossima rimaneva dunque oscura la sorte nella scissione con gli alcali, tanto più che la ricerca dell'acido cianico era riuscita al Meyer del tutto negativa.

Io stesso, insieme con Fazio (¹), interessandomi a questo notevole *deficit* di carbonio e di azoto, volli ricercare l'acido cianico con la squisita reazione di E. A. Schneider all'acetato di cobalto, ed ebbi a convincermi che nella scissione in parola non si formano nemmeno tracce di acido cianico. Epperò questo fatto induceva a supporre che il prodotto della composizione HCNO, sospettato dal Meyer, potesse essere, invece che l'acido isocianico, o il formonitril-ossido, secondo uno schema già reso verosimile da Palazzo e Fazio, o addirittura l'acido fulminico, secondo lo schema sopra riferito.

Poichè, da uno studio preliminare della reazione con gli alcali, avevo potuto facilmente dedurre che non una sola ma parecchie reazioni hanno luogo simultaneamente, o si seguono a breve distanza, così poteva ammettersi la formazione di quantità notevole di acido fulminico, non ostante che la quantità di cloroformio, che dovrebbe formarsi secondo I), fosse molto piccola, e quasi insignificante. In verità, avendo sperimentato col dott. Egidi l'azione dell'acqua, la quale, pur decorrendo con minore rapidità, corrisponde nei suoi risultati abbastanza da vicino a quella degli alcali, potei isolare, benchè con rendimento scarso, un sale ramico il cui contenuto di metallo era molto vicino al calcolato per $(\text{CNO})_2\text{Cu}$; epperò sarebbe parsa confermata la primitiva supposizione. Un attento esame di quel sale dimostrò, invece, che esso ha tutt'altra natura, e ci spiegò d'un tratto il contegno della cloral-ossima rispetto agli alcali, a prima giunta enigmatico.

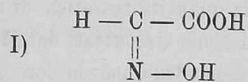
L'azione degli alcali consiste fundamentalmente nell'idrolisi del gruppo $-\text{CCl}_3$ in $-\text{COOH}$, e per conseguenza nella trasformazione della cloral-ossima in acido ossimmido-acetico:



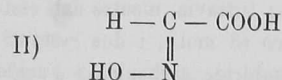
Tuttavia, mentre la composizione del sale di rame isolato da me e Egidi (tanto nella reazione con l'acqua, quanto in quella con gli alcali) corrisponde effettivamente a quella di un ossimmido-acetato ramico, il prodotto acido che si ricava dal detto sale non è identico all'acido ossimmido-acetico finora noto.

(¹) Atti del VII Congresso internazionale di Chimica applicata. Sezione IVA, 1, pag. 244 (1909).

A questo riguardo devesi però osservare che l'acido ossimmido-acetico è anche ossima, cosicchè possono prevedersi per esso due stereo-isomeri:



Acido *anti*-aldossim-*sin*-carbonico



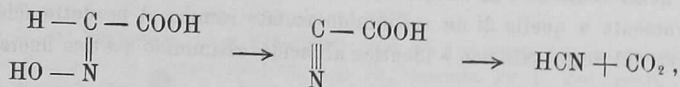
Acido *sin*-aldossim-*anti*-carbonico

Di essi, finora, se ne conosce uno solo, che deve considerarsi costituito secondo la formula I); tale configurazione sterica, benchè non determinata in modo diretto, risulta difatti in modo sicuro dal valore della costante di conducibilità elettrica (1). I tentativi di Cramer (2), diretti alla scoperta dell'acido stereo-isomero (formula II), rimasero infruttuosi. Ora, come sarà più minutamente indicato in una prossima Nota, il prodotto acido da me e Egidi ottenuto per trattamento del sale ramico con acido solforico e successive estrazioni con etere, pur non essendo identico all'acido ossimmido-acetico finora noto, ne presenta molti caratteri, ed è senza dubbio da considerarsi come una *miscela dei due acidi stereo-isomeri*.

Epperò, mentre la scissione della cloral-ossima perde l'importanza da me attribuitavi in principio, come probabile sorgente di acido fulminico, offre d'altronde una notevole importanza per la stereo-isomeria di quella ossima.

Il risultato avuto dal Meyer nella scissione alcalina della sua cloral-ossima devesi infatti interpretare in questo senso: che, cioè, *la cloral-ossima sciropposa non è una sostanza unica, ma costituisce invece un miscuglio delle due forme stereo-isomere teoricamente prevedibili*.

Stabilito che la prima alterazione subita dalla cloral-ossima, a contatto con gli alcali, consiste nella *totale* idrolisi del gruppo $-\text{CCl}_3$, come lo mostra l'eliminazione *quantitativa* di acido cloridrico (3 mol.), è chiaro che dalla reazione *con l'acqua* debba comunque ricavarsi un prodotto dalla composizione di acido ossimmido-acetico, laddove, nella scissione *con gli alcali*, è invece da supporre che una delle due forme di detto acido venga profondamente decomposta. Per la modificazione II) dell'acido ossimmido-acetico, la quale costituisce una *sin*-aldossima, è infatti da prevedersi, come per molte *sin*-aldossime, una facile disidratazione, da parte degli alcali, nel nitrile corrispondente: e poichè il nitrile, in questo caso particolare, è l'acido ciano-carbonico, instabile, così è anche chiaro che un acido ossimmido-acetico della configurazione II) può venire dagli alcali completamente demolito in acqua, anidride carbonica, e acido prussico:



(1) Zeitschrift f. phys. Ch., 10, 6 (1892).

(2) Berichte, 25, 715 (1892).

vale a dire, nei prodotti che Meyer ebbe effettivamente a riscontrare. Questi due prodotti non possono d'altronde riscontrarsi nella quantità teoricamente prevista, se la cloral-ossima di partenza non è la pura forma *sin.* ma costituisce un miscuglio di due stereo-isomeri; in tal caso, uno degli acidi ossimido-acetici che provengono dall'idrolisi di essa è l'acido *anti*-aldossim-*sin*-carbonico, notoriamente stabile rispetto agli alcali ⁽¹⁾: e perciò nelle determinazioni quantitative del Meyer, messe in raffronto con i risultati avuti da me e Egidi, non si ha solo un indizio della coesistenza di due forme isomere, ma senz'altro una misura delle quantità relative in cui la cloral-ossima sciropposa contiene i due isomeri.

A questa conclusione si può del resto pervenire, con altrettanta sicurezza, anche discutendo alcune osservazioni fatte già dal Meyer relativamente al punto di fusione della cloral-ossima, ed alle quali quel valentissimo sperimentatore non diede tuttavia la giusta importanza. Rispetto alla sua cloral-ossima, il Meyer si esprime testualmente in questi termini: « Il prodotto di reazione si separa come olio incolore, il quale, per ripetuto lavaggio con acqua, diviene abbastanza puro da fornire all'analisi risultati esatti. Completamente pura si ottiene poi l'ossima lasciando solidificare l'olio in acqua ghiacciata, e spremendo la sostanza congelata fra carta di filtro. A cagione della grande tendenza a surfondersi, la sostanza si lascia difficilmente cristallizzare, giacchè, per evaporazione del solvente, si separa per lo più allo stato sciropposo; tuttavia, la sua tendenza a cristallizzare è grandissima. Solidificando, lo sciroppo si converte per lo più in grandi prismi duri. La cloral-ossima si scioglie facilmente in alcool ed in etere, non in acqua, e fonde a 39-40° ».

Come subito mostrerò, già queste proprietà fisiche della cloral-ossima di Meyer fanno di essa un composto interessante dal punto di vista della stereo-isomeria. A questo proposito va anzitutto rilevato che Hantzsch, avendo studiato l'azione dell'idrossilammina sul cloralio nell'intento di ricavare delle cloral-ossime stereoisomere ⁽²⁾, fu indotto a considerare la cloral-ossima di V. Meyer come « l'unico stereo-isomero capace di esistere ». Egli afferma che « per lo meno tutti i tentativi di trasposizione condussero sempre ad una sola e medesima ossima », e che è dunque « per lo meno molto improbabile che la triclora-acetalaldossima esista in due stereo-isomeri ». Ma questa veduta dello Hantzsch perde evidentemente ogni valore, quando si abbia riguardo ai risultati ottenuti due anni dopo da Dunstan e Dymond con l'acetalaldossima e la propion-aldossima ⁽³⁾. Difatti, ponendo in rapporto la proprietà della cloral-ossima di esistere, a temperatura ordinaria, in due modificazioni egualmente pure, una solida e una liquida, con le osservazioni

⁽¹⁾ Cfr. Cramer, loc. cit.; Hantzsch e Wild, *Annalen*, 289, 295 (1896).

⁽²⁾ *Berichte*, 25, 701 (1892).

⁽³⁾ *Journ. Chem. Soc.*, 65, 206 (1894).

di Dunstan e Dymond sulle altre aldossime alifatiche, si mostra subito fra queste e la cloral-ossima tanta analogia da fare immaginare anche per le due modificazioni di questa ultima una relazione di stereoisomeria.

L'acetalbossima e la propion-aldossima erano state dapprima descritte come sostanze liquide, e solo nel 1894 Dunstan e Dymond riuscirono a separarne delle modificazioni con punto di fusione più alto, vale a dire, solide a temperatura ordinaria. La difficoltà di ottenere tali modificazioni — la quale è specialmente notevole per la propion-aldossima — non risiede solo nel fatto che il loro punto di fusione è relativamente basso, bensì ancora, e forse in modo principale, nella loro facile trasformabilità nelle modificazioni stereoisomere liquide. Se, dunque, anche per la cloral-ossima solida si fosse potuto determinare un punto di fusione più alto di quello indicato da Meyer, sarebbe subito apparsa ancora più stretta l'analogia della cloral-ossima con le ossime dell'acetaldeide e della propionaldeide.

Ora, rispetto al punto di fusione della cloral-ossima già Meyer ebbe ad esprimere il parere che esso fosse in realtà più alto di quello, 39-40°, da lui trovato, trattandosi di una sostanza che non poteva propriamente venir cristallizzata (¹). Tale sospetto io ho potuto ulteriormente avvalorare con la considerazione che segue. Per azione dell'idrossilamina sul bromalio, io preparai infatti una bromal-ossima, la quale si lascia benissimo cristallizzare dall'etere, e fonde allora, nettamente, a 115°. Con la conoscenza esatta di questo punto di fusione, viene limitato un certo intervallo di temperatura nel quale deve indubbiamente giacere il punto di fusione di una corrispondente cloral-ossima. Considerando invero, che l'acetalbossima solida a temperatura ordinaria fonde a 46°,5, e che la sostituzione di 3 atomi di bromo nel metile porta il punto di fusione a 115°, è ovvio prevedere, per una cloral-ossima di costituzione analoga, un punto di fusione intermedio fra 46°,5, e 115°; a un dipresso come, nella serie stessa dell'etano, l'acido tricloro-acetico mostra un punto di fusione (80°) pressochè equidistante da quello dell'acido acetico (17°) e da quello dell'acido tribromo-acetico (135°).

Di fronte a simile previsione non potrebbe non giudicarsi assolutamente anormale il contegno della cloral-ossima di Meyer, fusibile già a 39-40°; vero è, che un prodotto non cristallizzato da solventi, ma ottenuto solo per congelamento parziale del prodotto liquido, non può essere esente di questo liquido; ma poichè l'ossima liquida, all'analisi, dà i numeri richiesti dalla teoria, il liquido in questione dovrebbe intendersi costituito dallo stesso prodotto semplicemente sopraffuso, e allora non si comprenderebbe in qual modo una piccola quantità di esso, ancora aderente ai cristalli (dato pure che si possa ammettere l'esistenza di un tale liquido a contatto col solido),

(¹) « Da der Körper nicht eigentlich umkrystallisirt werden konnte, ist es möglich, dass der wahre Schmelzpunkt noch etwas höher liegt », loc. cit., pag. 120.

riesca ad alterare il loro punto di fusione. Difatti, io ed Egidi troviamo un punto di fusione tanto più elevato (fino a un massimo di 56°), quanto meno impregnata di liquido dovevamo ritenere l'ossima solida. Questa dipendenza, posta fuori ogni dubbio, del punto di fusione dell'ossima solida dalla presenza di quantità più o meno piccola del prodotto liquido, non si può invero interpretare altrimenti che considerando tale liquido non come la stessa ossima soprafusa, bensì come un prodotto diverso, e naturalmente come un isomero, dal momento che l'analisi del liquido conduce del pari alla formola di cloral-ossima.

Del resto, è ancora da notarsi un particolare, pure osservato da me e Egidi, il quale esclude che la cloral-ossima sciropposa sia la modificazione solida semplicemente allo stato di surfusione. Noi abbiamo distillato frazionatamente la cloral-ossima sciropposa, ed in tale operazione (che, alla pressione di 20-30 millimetri, si effettua senza che l'ossima si decomponga) abbiamo constatato che le prime porzioni rimangono liquide, mentre le ultime, non appena raccolte, solidificano in grossi cristalli. Ora, se proprio le porzioni che bollono a temperatura più alta solidificano tosto, spontaneamente, è certo da escludersi che lo stato liquido delle frazioni passate a temperature più basse sia dipendente da soprafusione della sostanza solida.

Concludendo: la cloral-ossima sciropposa del Meyer non è una sostanza unica, ma un miscuglio di due stereo-isomeri; e la sua decomposizione con gli alcali va interpretata secondo il seguente schema:

