

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Dopo distillato il solvente, la soluzione acquosa del residuo viene resa nettamente acida con H_2SO_4 diluito, e distillato in corrente di vapore.

Si hanno così due strati: quello che galleggia, insolubile, di odore sgradevole, di acido isovalerianico, caratterizzato dal punto di ebollizione del suo etere etilico p. b. 135° , e lo strato inferiore acquoso che contiene acido acetico. La soluzione acida fu neutralizzata con soda, e l'acetato di soda trasformato in sale di argento. La determinazione dell'argento fornisce dei numeri in accordo con la formula $CH_3.COO Ag$.

Conclusione. — L'essenza di assenzio italiano contiene;

1° Tujone, circa 10 %, miscuglio dell'isomero β -destrogiro, e dell'isomero α ;

2° Alcool tujlico (circa 48 %), allo stato libero ed allo stato di etere acetico, isovalerianico, palmitico, miscuglio di almeno due individui chimici nel quale predomina l'alcool δ tujlico destrogiro;

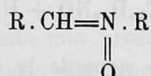
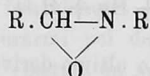
3° Fellandrene;

4° Cadinene;

5° Un olio bleu di composizione non definita.

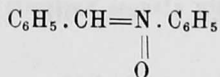
Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* ⁽¹⁾. Nota I del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Nella Nota pubblicata nel 1911 sotto il titolo *Ricerche sopra gli eteri N-fenilici delle ossime* ⁽³⁾ vennero comunicate alcune considerazioni ed esperienze dirette a stabilire la struttura da assegnarsi agli eteri N-alchilici delle ossime, e venne dimostrato come, delle due formule strutturali per essi proposte,



quest'ultima solamente spiega tutte le reazioni loro già conosciute ed il comportamento di essi col reattivo di Barbier-Grignard, che forma appunto l'argomento della Nota stessa.

Le esperienze vennero allora eseguite sopra l'etere N-fenilico della benzaldossima

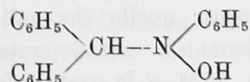


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Presentata all'Accademia il 23 luglio 1914.

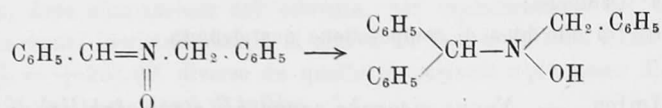
⁽³⁾ A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, questi Rendiconti, vol. XX, 1° sem., pag. 546.

e, nel caso particolare del trattamento con bromuro di magnesio-fenile, condussero al derivato

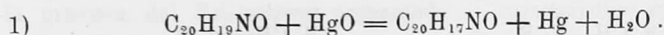


Questa idrossilammina bisostituita, così formata, per ossidazione con ossido giallo di mercurio, oppure in presenza di sostanze atte, in contatto di corpi ossidabili, a cedere l'ossigeno atmosferico da loro fissato (sostanze autossidabili), quali il reattivo medesimo di Barbier-Grignard e l'aldeide benzoica, dava origine ad un derivato contenente due atomi di idrogeno in meno per molecola.

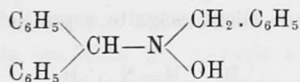
In modo perfettamente corrispondente, facendo reagire l'etere N-benzilico della benzaldossima col bromuro di magnesio-fenile, si pervenne all'idrossilammina di analoga costituzione



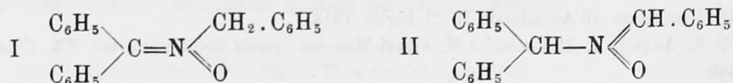
la quale può essere indicata col nome di benzidrilbenzilidrossilammina, giacchè, come è noto, il radicale $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ — suol chiamarsi benzidril. Anche essa, per azione di ossido giallo di mercurio, fornì un derivato, che contiene due atomi di idrogeno in meno, in modo che la reazione si può rappresentare con l'uguaglianza:



Per quanto riguarda la struttura di questo ultimo derivato, sulla quale allora ci si riservò di studiare ulteriormente e che ha formato l'oggetto principale delle mie ricerche, premetto qui subito come sia da supporre che la idrossilammina primitiva,



perdendo per ossidazione due atomi d'idrogeno, possa dare origine a due derivati isomeri:

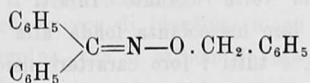


dei quali il I è da considerarsi come l'etere N-benzilico della benzofenonossima, il II come l'etere N-benzidrilico della benzaldossima.

Ora ambedue queste supposizioni spiegano bene il fatto, allora osservato, che il prodotto in questione, per azione d'acido cromico, dà benzofenone e benzaldeide: d'altra parte il prodotto stesso fonde a 159°, mentre l'etere benzilico della benzofenonossima descritto da Spiegler (1) fonde a 55-56°; ma di esso d'altronde nè egli nè altri determinarono la struttura.

Neppure era conosciuto l'etere N-benzidrilico della benzaldossima: conveniva dunque riprendere *ex-novo* lo studio della formazione e delle proprietà degli eteri alchilici di queste ossime e fra altro era in particolar modo interessante di conoscere il comportamento rispetto agli alogeno-alchili del sal d'argento della benzofenonossima, recentemente preparato da Angeli ed Alessandri (2) e studiato per quel che riguarda la sua decomposizione spontanea: tanto più che, non potendosi prevedere se tal sale avrebbe dato origine ad eteri con l'alchile legato all'azoto o all'ossigeno (3), poteva darsi il caso di ottenere l'etere identico al prodotto d'ossidazione in esame.

Ora ho trovato che il sale d'argento della benzofenonossima, reagendo nelle condizioni opportune con l'ioduro di benzile, fornisce un derivato col p. f. 58°, assai vicino quindi a quello assegnato da Spiegler (4) al suo etere, e che possiede la struttura seguente di etere O-benzilico della benzofenonossima



poichè ho accertato che per idrolisi esso dà origine alla α -benzilidrossilammina, insieme benzofenone.

Per assicurarmi poi dell'identità di questo mio prodotto con quello di Spiegler ho ripetuto la sua esperienza, facendo cioè reagire il medesimo ioduro benzilico, invece che sul sale argentario, sul sale sodico della benzofenonossima: in tal modo ottenni bensì il medesimo ed identico etere O-benzilico col p. f. 58°, ma insieme con un altro prodotto. Questo fondeva a 119°, ed all'analisi mostrò di possedere la composizione isomerica al precedente: ma per idrolisi m'ha fornito la β -benzilidrossilammina insieme con benzofenone, del tutto in accordo con la struttura segnata già sopra (I) come possibile pel

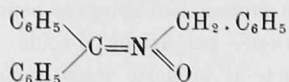
(1) Monatshefte für Chemie, 5 (1884) pag. 204.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 735.

(3) Infatti per i sali di argento d'alcuni dei composti di somigliante costituzione fu riscontrata una maniera di reagire, per altri l'altra.

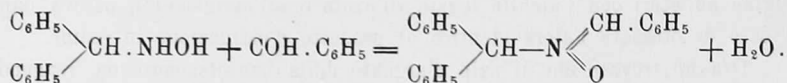
(4) Loc. cit.: Monatshefte für Chemie, 5 (1884), pag. 204.

composto di ossidazione della benzidrilbenzilidrossilammina, cioè di etere N-benzilico della benzofenonossima



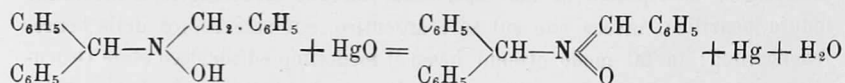
Considerata la diversità, oltre che del punto di fusione (119°), delle altre sue proprietà da quelle del prodotto di ossidazione in esame (p. f. 159°), veniva per quest'ultimo esclusa senz'altro tale struttura.

Non rimaneva perciò che paragonare il prodotto stesso in questione, con l'altro derivato del quale era supponibile avesse la struttura, cioè con l'etere N-benzidrilico della benzaldossima: questo, analogamente agli altri eteri alchilici delle aldossime, doveva formarsi anche condensando la β -benzidrilidrossilammina con l'aldeide benzoica:



Potei effettuare questa sintesi con tutta facilità, essendomi preparato la β -benzidrilidrossilammina, già nota, con le norme di Platner ⁽¹⁾ ed ottenni finalmente un composto identico al prodotto d'ossidazione della benzidrilbenzilidrossilammina, più volte ricordato. Infatti il nuovo composto fonde come quello a 159°, la loro mescolanza fonde alla medesima temperatura senza prima rammollire, e tutti i loro caratteri fisici e chimici coincidono perfettamente: ambedue i prodotti, fra altro, per azione della luce solare si decompongono profondamente ⁽²⁾.

Con ciò rimane dimostrato che l'equazione di formazione del prodotto d'ossidazione in esame, segnata sopra [1] stochiometricamente, può ora essere espressa con le formule di struttura così:



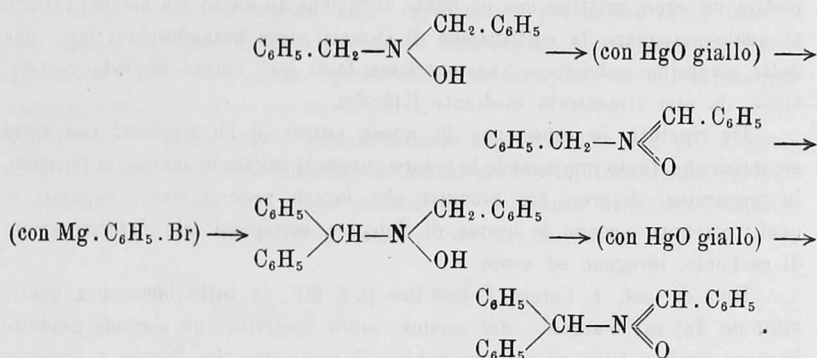
Ricordando poi che anche l'etere N-benzilico della benzaldossima può ottenersi per ossidazione con ossido giallo di mercurio dalla dibenzilidrossilammina, come venne comunicato nella Nota prima citata ⁽³⁾, possono ora

⁽¹⁾ Annalen 278, pag. 364.

⁽²⁾ Cfr. in proposito: A. Angeli, L. Alessandri e R. Pegna, questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., pag. 651; e L. Alessandri, ibidem, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 122 e seguenti.

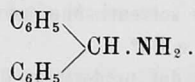
⁽³⁾ A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 546.

alcuni degli interessanti passaggi realizzati in quelle ricerche essere riassunti e raggruppati con lo schema:

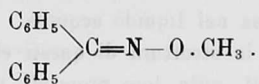


Per lo studio della formazione degli eteri alchilici della benzofenonossima interessava infine verificare se anche nel caso di altri radicali alcoolici tal formazione seguisse la regola riscontrata per il radicale benzilico: perciò ho fatto reagire lo ioduro di metile successivamente sul sale argentario e sul sale sodico della benzofenonossima.

Ho trovato che il sale d'argento dell'ossima, anche in questo caso, dà origine ad un solo etere metilico p. f. 60°, e che pure in questo etere l'alchile è legato all'ossigeno: invece di identificare con determinazioni quantitative l' α -metilidrossilammina, che si ottiene da esso per idrolisi, ho ridotto blandamente l'etere medesimo con zinco ed acido acetico, ed ottenni la benzidrilammina, già conosciuta e che caratterizzai con tutta facilità e sicurezza



Poichè questa riduzione, effettuata in tali condizioni, può spiegarsi solamente ammettendo che nell'etere primitivo il metile sia legato all'ossigeno, ne risulta stabilita per esso la struttura accennata di etere O-metilico della benzofenonossima:



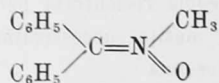
A questo punto è da ricordare come lo stesso Spiegler⁽¹⁾ descrive un etere metilico della benzofenonossima, ottenuto dal sale sodico e che fonde

(¹) Loc. cit., Monatshefte für Chemie, 5 (1884), pag. 204.

a 92°, senza al solito controllarne la struttura, e più tardi Ponzio e Charrier ⁽¹⁾ ottennero, sempre dal sale sodico dell'ossima, mediante il solfato di metile un etere metilico con un punto di fusione alquanto più elevato (102°), al quale assegnano la costituzione di O-metil-etere basandosi sul fatto che nelle medesime condizioni l'acetonossima fornì loro l'etere di tale costituzione, da essi riscontrata mediante l'idrolisi.

Ho ripetuto le esperienze di questi autori ed ho accertato con tutta sicurezza che, tanto impiegando lo joduro quanto il solfato di metile, si formano, in proporzioni diverse, tre prodotti, che furono accuratamente separati e, quelli ottenuti secondo le norme di Spiegler, sottoposti alle determinazioni di carbonio, idrogeno ed azoto.

Uno di essi è l'etere O-metilico p. f. 60°, in tutto identico a quello ottenuto dal sal d'argento dell'ossima, sopra descritto; un secondo prodotto isomero fonde a 103°, ed è senza dubbio il medesimo che Ponzio e Charrier ebbero col p. f. 102°, ma ha la struttura di N-etere poichè per idrolisi fornisce β -metilidrossilammina insieme con benzofenone



infine un terzo composto p. f. 108° si dimostrò essere un prodotto d'addizione di una molecola di benzofenonossima e di una molecola del suo etere N-metilico.

La separazione dei tre prodotti venne complicata dalla somiglianza dei caratteri fisici dei due a più alto punto di fusione, e dal fatto che l'etere p. f. 103° cristallizza con i solventi che servirono a purificarlo, per dare prodotti che fondono fra 80° e 85°.

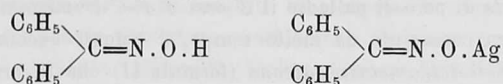
Quanto alla costituzione del prodotto p. f. 108° ho potuto stabilire che esso risulta dall'addizione equimolecolare dell'etere N-metilico (p. f. 103°) con benzofenonossima, come ho accennato, poichè bastò sciogliere insieme in tale proporzione le due sostanze per avere un prodotto completamente identico a quello ottenuto direttamente nell'eterificazione dell'ossima. Ho trovato pure che esso, per riscaldamento con soluzione diluita di soda caustica, perde benzofenonossima, che passa nel liquido acquoso.

Chiarita in tal modo la struttura di questi eteri alchilici della benzofenonossima, ulteriori studi sulle loro proprietà potranno porre in luce la capacità loro a fornir derivati di addizione di tal natura, ed anche determinarne definitivamente la costituzione.

(¹) Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXVII (1907), I, pag. 504.

Accennerò poi come, analogamente a quanto venne fatto notare per gli eteri N-alchilici delle aldossime (1), anche gli eteri N-alchilici della benzofenonossima si decompongono assai rapidamente per azione della luce: è anzi questo uno dei caratteri per cui si differenziano nettamente dagli eteri O-alchilici dell'ossima stessa, stabili anche se sottoposti ad una azione prolungata dei raggi solari nei mesi estivi.

Fo infine notare che il comportamento sopradescritto con gli alogenolchili del sale argentario della benzofenonossima ne stabilisce definitivamente la struttura: questa poi, come risulta dal confronto delle sue sostanze, ossima libera e sale di argento, e delle loro due formule



è da mettersi in rapporto colle proprietà elettro-chimiche dei due elementi idrogeno ed argento.

Le esperienze, cui mi riferisco nella presente Nota, sono descritte nell'altra successiva, comunicata a questa Accademia.

Chimica. — *Calconi e idrocalconi* (2). Nota V di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ (3).

Fin da quando, nel 1908, incominciai le mie ricerche sui calconi e idrocalconi, lo scopo principale del mio lavoro, come fin da allora accennai, fu la preparazione sintetica della *floretina*, l'unico idrocalcone che per ora è stato ritrovato in natura.

I primi tentativi fatti per ottenere gli idrocalconi condensando in presenza di cloruro di zinco l'acido idrocinnamico coi fenoli, non dettero buon risultato colla floroglucina (4).

Alcuni anni più tardi, incominciai una serie di esperienze per vedere se i calconi (che si preparano abbastanza facilmente) potevano essere trasformati nei corrispondenti idrocalconi per riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino.

(1) Vedi sopra, in questa medesima Nota; e cfr. luoghi citati [A. Angeli, L. Alessandri e R. Pegna, questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., pag. 651; ed L. Alessandri, ibidem, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 122 e seguenti].

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(3) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1914.

(4) Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., 38 (2) 514 (1908).