

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

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

I. — Parte sperimentale.

AZIONE DELLO JODURO DI BENZILE SUL SAL D'ARGENTO
DELLA BENZOFENONOSSIMA.

Etere O-benzilico della benzofenonossima. — Il sale d'argento venne preparato per doppia mutua decomposizione del sale sodico della benzofenonossima con nitrato d'argento, secondo le indicazioni di A. Angeli e L. Alessandri ⁽³⁾. Spremuta bene alla pompa, esso venne senz'altro sospeso in alcool assoluto: allora, agitando in ghiaccio, aggiunti a poco a poco il peso equimolecolare di ioduro di benzile ⁽⁴⁾, lasciai alquanto a sè in ghiaccio agitando di tanto in tanto, ed infine tolsi la boccia dal ghiaccio e lentamente, a grado a grado, la riscaldai fino a far bollire a ricadere. Intanto il sale d'argento aveva mutato a poco a poco di colore passando al giallognolo, ed infine da polveroso si trasformò in cristallino e l'alcool divenne limpido: allora filtrai a caldo alla pompa e lavai con alcool bollente lo joduro d'argento.

Concentrando assai l'alcool filtrato, si separò un olio che, per sfregamento, cristallizzò in gran parte; ma i cristalli così ottenuti vennero riconosciuti costituiti da benzofenonossima per il punto di fusione ed i prodotti d'idrolisi. L'olio spremuto da essi dette altri cristalli, che purificati da etere di petrolio fusero a 57°-58°. Evaporai completamente le acque madri alcooliche ed il residuo oleoso, al contatto d'un cristallino p. f. 57°-58°, cristallizzò in massa. Questo prodotto greggio, assai impuro, venne ripreso più volte con etere di petrolio, che lasciò indietro un'altra porzione di benzofenonossima, identificata nel solito modo: evaporando il solvente, l'olio residuo dette una massa cristallina assai più pura. I cristalli vennero asciugati su piastra porosa e purificati da etere di petrolio sino a che il punto di fusione si mantenne costante a 58°: sono prismatici o aghiformi, ben sviluppati, incolori. Per l'analisi vennero seccati su acido solforico nel vuoto.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 agosto 1914.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 739.

⁽⁴⁾ Ho trovato che il cloruro di benzile non si presta bene per queste eterificazioni, specialmente col sale d'argento, perchè molto meno pronto a reagire.

Gr. 0,2060 di sostanza dettero cc. 8,6 di azoto a 11°,5 e 767 mm.;
in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,05	4,87

Idrolisi della sostanza (p. f. 58°) e riconoscimento qualitativo dell' α -benzilidrossilammina risultante. — Con la piccola quantità di sostanza disponibile vennero fatte diverse esperienze di idrolisi.

La sostanza veniva bollita a lungo (fino ad un'ora e mezza) con soluzioni acquoso-alcoolica od alcoolica, concentratissime, di acido cloridrico, ma essa rimaneva in gran parte inalterata. Infatti, evaporando il liquido in capsula prima a bagnomaria, poi nel vuoto su acido solforico e calce, ottenni una massa cristallina, che odorava di benzofenone e venne ripresa con etere: questo sciolse il benzofenone e la sostanza inalterata, ma questa sola, essendo in gran prevalenza, fu potuta ottenere allo stato cristallino ed essere perfettamente identificata. L'etere lasciò indietro delle scagliette madreperlacee, che in tubetto a punto di fusione sublimano, senza fondere, da 200° a 250°. Si sciolgono bene in acqua, e la soluzione, resa alcalina, non riduce il liquore del Fehling (¹).

La piccola quantità di tali scagliette ottenuta venne sciolta in pochissima acqua e, dopo aver reso alcalino il liquido, estratta con benzolo: la soluzione benzolica venne seccata con cloruro di calcio; poi, evaporato il benzolo, l'olio residuo fu ripreso con etere e bollito qualche tempo con lieve eccesso di cloruro di benzoile in presenza di carbonato potassico secco; evaporando poi l'etere e riprendendo con acqua, carbonato sodico e quindi con un po' di soda caustica, rimase indisciolto un prodotto, che, purificato da ligroina ha p. f. 70° circa. La soluzione madre alcalina, saturata con anidride carbonica, dette una sostanza p. f. 103°. I caratteri di questi prodotti (p. f. 70° circa e 103°) corrispondevano bene a quelli rispettivamente del di- e del mono-benzoilderivato dell' α -benzilidrossilammina (²).

Una determinazione quantitativa di un derivato caratteristico di questa idrossilammina venne eseguita sul prodotto dall'idrolisi dell'identico O-benzil-etere (p. f. 58°) ottenuto dal sale sodico della benzofenonossima: ad ogni modo i risultati sopra esposti non lasciano alcun dubbio sull'identità della benzilidrossilammina formatasi nell'idrolisi.

AZIONE DELLO JODURO DI BENZILE SUL SALE SODICO
DELLA BENZOFENONOSSIMA.

Eteri benzilici della benzofenonossima. — Gr. 7 di benzofenonossima vennero uniti a 20 cc. d'alcool assoluto, nel quale avevo sciolto gr. 0,81 di

(¹) Janny, Berl. Berichte, 16, pag. 175.

(²) Cfr. E. Beckmann, Berl. Berichte, 26 (1893), pag. 2633.

sodio. Raffreddai bene con acqua corrente e poi aggiunsi alla soluzione limpida gr. 7,7 di joduro benzilico: agitando, esso si sciolse e dopo qualche istante la soluzione si intorbidò per separazione d'un olio: nello stesso tempo si svolgeva notevole calore; lasciai infine a sè a temperatura ordinaria, collegando la boccia ad un refrigerante munito di tubo a potassa.

Il giorno seguente l'olio si era raccolto in uno strato sul fondo del recipiente, ed il liquido alcoolico reagiva quasi neutro al tornasole: dopo qualche minuto d'ebollizione la reazione divenne acida nettamente. Cacciai per distillazione la maggior parte dell'alcool, aggiunsi un lieve eccesso di potassa alcoolica e quindi forte eccesso d'acqua. L'olio separatosi, presto solidificò, e la massa cristallina venne asciugata alla pompa, lavata con acqua e seccata nel vuoto; il liquido filtrato dette per acidificazione una piccolissima quantità di sostanza p. f. 141°, che venne riconosciuta per benzo-fenonossima.

La massa cristallina seccata venne ripresa più volte a caldo con una non gran quantità di etere di petrolio, lasciando ogni volta raffreddare e decantando la soluzione dai cristalli indisciolti: questi vennero infine spremuti alla pompa, lavati con etere di petrolio e seccati: così greggi, pesavano 2 gr. circa; purificati, come verrà esposto in seguito, fusero a 119°.

Etere O-benzilico della benzofenonossima. — L'etere di petrolio decantato, unito a quello di lavaggio, per forte concentrazione dette cristalli, che, purificati prima da pochissimo etere solforico e poi più volte da etere di petrolio, fusero infine costantemente a 58°: sono aghi o prismi allungati, incolori; per l'analisi vennero seccati nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0 2102 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 11° e 764 mm.;
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{26}H_{17}NO$
N	5,17	4,87

La sostanza analizzata, esposta per molte ore alla luce solare diretta (nel mese di luglio) in bevutina chiusa con sughero, non si alterò sensibilmente: fondeva infatti ancora a 58°.

Idrolisi della sostanza (p. f. 58°) e identificazione dell' α -benzilidrossilammina risultante. — In una prima esperienza il prodotto, bollito a ricadere con dieci volte il suo peso di soluzione etilalcoolica concentratissima, fumante, di acido cloridrico durante mezz'ora, dette un liquido, che per raffreddamento si rapprendeva in una pappa cristallina (di scaglie incolore).

Seccai nel vuoto su acido solforico e calce, ed ottenni un miscuglio, che trovai costituito da prodotto p. f. 58° inalterato, da cloridrato di α -benzilidrossilammina e da benzofenone. In una seconda esperienza una quantità di poco maggiore dello stesso prodotto (p. f. 58°), bollita durante un'ora e mezza con l'acido cloridrico alcoolico nella stessa proporzione, fornì gli stessi pro-

dotti, e cioè: sostanza inalterata, benzofenone e circa lo stesso peso, che la volta antecedente, di cloridrato di α -benzilidrossilammina, ed inoltre anche un po' di cloridrato di idrossilammina, risultante dall'idrolisi della benzilidrossilammina (1).

Le masse cristalline greggie, seccate come ho detto sopra, vennero riprese insieme con etere solforico, spremute alla pompa e lavate con altro etere: rimasero così sul filtro scaglie argentee incolori del cloridrato dell' α -benzilidrossilammina in quantità totale di gr. 1,26 (da gr. 5,5 di prodotto di partenza). Tali scaglie, riscaldate in tubetto a punto di fusione, sublimano, senza fondere, da 200° a 250°; rendendo alcalina la loro soluzione acquosa, essa si intorbida per separazione d'un olio, e, aggiungendo liquore del Fehling, non si ha riduzione alcuna.

Allo scopo di identificare l' α -benzilidrossilammina, il cloridrato venne bagnato con acqua e, aggiunto alcali caustico in lieve eccesso, la mescolanza fu estratta con etere. La soluzione eterea, seccata bene con carbonato potassico secco, venne secondo le indicazioni di E. Beckmann (2), addizionata col peso corrispondente a mezza molecola di cloruro di benzoile: il cloridrato della benzilidrossilammina, che in tal modo precipitò, venne separato dopo qualche tempo per filtrazione. Dal filtrato venne cacciato l'etere, ed il residuo fu ripreso con soluzione di carbonato sodico sino a che divenne una polvere cristallina: questa raccolta su filtro, lavata con acqua e seccata venne cristallizzata prima da alcool, poi, per l'analisi, da etere solforico. La sostanza si presenta in prismi e scaglie, romboidali, brillanti, p. f. 103°-104°, che per le loro proprietà e i dati analitici seguenti, si dimostrarono costituiti dal caratteristico monobenzoilderivato dell' α -benzilidrossilammina, descritto da Beckmann.

Gr. 0,1968 di sostanza dettero cc. 10,5 di azoto a 8° e 757 mm.;
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO_2$
N	6,45	6,16

Gli altri prodotti ottenuti dall'idrolisi vennero riconosciuti evaporando l'etere con cui avevo ripreso la massa cristallina greggia, e purificando il residuo con etere di petrolio: ottenni così cristalli con i caratteri della sostanza di partenza, che fondevano a 58° anche in mescolanza col prodotto stesso di partenza, e dalle loro acque madri altri cristalli con i caratteri del benzofenone e col p. f. 48°, anche in mescolanza con benzofenone puro.

Etere N-benzilico della benzofenonossima. — Il residuo rimasto indissolto, riprendendo con etere di petrolio il prodotto greggio dall'eterifica-

(1) Cfr. in proposito: E. Beckmann, Berl. Ber., 22, pag. 515.

(2) Berl. Ber., 26 (1893), pag. 2633; cfr. anche Annalen, 310 (1899), pag. 24.

zione, venne purificato cristallizzandolo più volte da etere solforico: è formato di un'unica sostanza che si presenta in prismi corti, schiacciati o tabulari, brillanti, incolori, p. f. 119°, che per l'analisi furono seccati nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,2144 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 10° e 761 mm.;
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,07	4,87

La sostanza analizzata, esposta alla luce solare diretta (nel mese di luglio) in bevutina chiusa con sughero, già dopo alcune ore si trasforma in un olio giallognolo, sviluppando odore di mandorle amare ed ammoniacale.

Idrolisi della sostanza (p. f. 119°) e identificazione della β -benzilidrossilammina risultante. — Gr. 1 di prodotto vennero bolliti a ricadere per $\frac{1}{2}$ ora circa con gr. 10 dell'acido cloridrico alcoolico impiegato nell'idrolisi precedente. Dopo raffreddamento e diluizione con lieve eccesso di acqua, la quale determinò la separazione d'un olio, che appena toccato con un cristallino di benzofenone, si rapprese in cristalli, separati questi per filtrazione, estrassi una volta il liquido con etere per toglierne tutto il chetone. Resi neutra mediante bicarbonato sodico la soluzione acquosa separata dall'etere, e la sbattei con gr. 0,35 di benzaldeide, lasciandola poi per qualche tempo a sè. Evaporate le ultime tracce di etere che si erano ulteriormente separate insieme col prodotto, questo divenne cristallino e fu spremuto alla pompa, lavato con acqua e ben asciugato. Sciolto in ligroina bollente, per raffreddamento si separava come un feltro di aghi lunghi, sottilissimi, incolori: purificati dal medesimo solvente, fusero infine a 82°-83°, mostrandosi identici al prodotto già conosciuto e descritto (1), che possiede la struttura di etere N-benzilico della benzaldossima. Per l'analisi vennero seccati nell'oscurità, tenendoli per lungo tempo nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,1686 di sostanza dettero cc. 9,7 di azoto a 7°5 e 754 mm.;
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$
N	6,94	6,63

La formazione di questo derivato caratteristico della β -benzilidrossilammina prova la presenza di essa nel liquido acido primitivo, del quale avevo già constatato il forte potere riducente, a freddo, sul liquore del Fehling. Quanto al prodotto separatosi nel diluire con acqua lo stesso liquido acido primitivo, trovai che, purificato da etere di petrolio, aveva p. f. 48°,

(1) E. Bamberger e B. Szolayski, Berl. Ber., 33 (1900), pag. 3200.

ed alla medesima temperatura fondeva senza rammollire, anche mescolato con benzofenone, del quale possedeva tutti i caratteri. L'ottimo rendimento con cui l'ottenni, mostrò che il prodotto di partenza si idrolizza con gran facilità e prontezza, a differenza di quanto avviene per l'etere O-benzilico (p. f. 58°), che, come ho detto, dal simile trattamento si riottiene in buona parte inalterato. In accordo con le disuguali stabilità alla luce ed agli acidi, sopra notate, sta il comportamento dei due eteri benzilici col permanganato potassico (reaz. di Baeyer), giacchè l'etere N-benzilico (p. f. 119°), a pari condizioni, è meno stabile rispetto a tale ossidante che non l'etere O-benzilico (p. f. 58°).

ETERE N-BENZIDRILICO DELLA BENZALDOSSIMA.

La β -benzidrilidrossilammina da me preparata secondo le indicazioni di Platner (1), fondeva a 77°: era dunque assai pura, giacchè l'autore nominato assegna ad essa il p. f. 78°.

Pesi equimolecolari di essa e di benzaldeide, mescolati senz'altro, dapprima si impastarono; poi, mentre si sviluppava calore, si ruppero in una massa cristallina: la scaldai qualche momento a b. m. per completar la reazione, ed infine la sciolsi in alcool bollente. Per raffreddamento si separarono aghi lunghi, incolori, rifrangenti, che vennero ancora purificati dal solvente stesso e, mantenendosi infine il loro punto di fusione costante a 159°, vennero seccati per l'analisi nel vuoto su acido solforico, all'oscuro.

Gr. 0,2054 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 19° 4 e 742 mm.;
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	4,99	4,87

Questa sostanza venne quindi confrontata col prodotto dell'ossidazione, con ossido giallo di mercurio, della benzidrilbenzilidrossilammina (2): ricristallizzato anche esso da alcool, si presentò pure in aghi lunghi, incolori, rifrangenti (p. f. 159°); anche mescolati con la sostanza, da me ottenuta per condensazione, fondevano alla medesima temperatura, senza rammollire. I due prodotti si mostrarono identici anche in tutte le altre loro proprietà: noto qui che piccoli campioni di ambedue, esposti in recipienti di vetro chiusi con sughero alla luce solare diretta nel mese di giugno, lentamente ingiallirono resinificandosi in parte e svolgendo odore di mandorle amare e di isonitrile.

(1) Annalen, 278, pag. 364.

(2) A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 554.