

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Nuove ricerche sulla trasformazione delle α -aldossime in nitrili* (1). Nota di G. MINUNNI e D. VASSALLO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Le belle ricerche di A. Hantzsch (2) hanno, come è noto, dimostrato che i derivati acetilici delle β -ossime per azione dei carbonati alcalini si sdoppiano nettamente, già a temperatura ordinaria, in acido acetico e nitrili, e che le α -acetilossime isomere nelle stesse condizioni non forniscono nitrili, ma rigenerano semplicemente le α -ossime. Questi fatti sono di grande importanza, perchè furono logicamente considerati come una prova dell'esattezza delle formule stereochimiche



che, secondo la teoria di Hantzsch e Werner, competono alle aldossime isomere.

La trasformazione delle α -ossime in nitrili fu effettuata molti anni addietro da Lach (3), il quale ottenne benzonitrile riscaldando l' α -benzaldossima da sola, oppure in presenza di anidride acetica. Ma in queste reazioni, come fece giustamente osservare Hantzsch, è possibile che per l'azione del calore l' α -benzaldossima si trasformi dapprima nell'isomero β , e che questo in una seconda fase fornisca il nitrile.

Esperienze descritte da uno di noi in una Memoria pubblicata nella « Gazzetta chimica italiana » (t. XXII, II, 174 e 191) hanno però dimostrato, come si possa ottenere il nitrile da un' α -ossima, operando a temperatura ordinaria ed in condizioni, in cui la trasformazione dell' α -ossima nel suo isomero non sembra possibile. Risulta da quelle esperienze, che l' α -benzoidossima, trattata in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso secco a temperatura ordinaria, si sdoppia quantitativamente in benzonitrile ed acido benzoico, e che risultato analogo si ottiene, sottoponendo allo stesso trattamento l' α -acetilbenzaldossima. Fu inoltre osservato, che lasciando in riposo per molti giorni in tubi chiusi a temperatura ordinaria una soluzione eterea di α -acetilbenzaldossima saturata a -10° con acido cloridrico gassoso secco, si forma, per azione dell'idracido sul benzonitrile proveniente dallo sdoppiamento dell'acetilossima, il prodotto di addizione

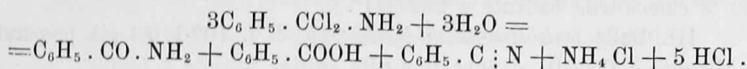


(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Palermo.

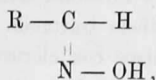
(2) Berichte, 24, 13 e 36.

(3) Berichte, 17, 1571.

che trattato con acqua fornisce acido benzoico, benzammide e benzonitrile, secondo l'equazione seguente:



In base a questi fatti uno di noi ⁽¹⁾ sollevò dei dubbî sull'esattezza delle formole geometriche attribuite alle ossime isomere da Hantzsch e Werner. Secondo la teoria di questi chimici l'eliminazione dell'acqua e la trasformazione diretta in nitrile è possibile soltanto nelle β -ossime



in cui l'idrogeno e l'ossidrilico si trovano in posizione corrispondente ⁽²⁾. Ma nelle reazioni studiate da uno di noi il benzonitrile si forma, secondo il nostro modo di vedere, direttamente dai derivati dell' α -benzaldossima.

La possibilità che questi corpi, prima di reagire, si trasformino in derivati della β -ossima è, secondo noi, inammissibile, perchè si opera non solo a bassa temperatura, ma anche in presenza di acido cloridrico, che ha, come è noto, la proprietà di trasformare i derivati acetilici e benzoilici delle β -ossime in quelli delle α -ossime.

Così trattando la β -benzaldossima con cloruro di benzoile, oppure con cloruro di acetile, si ottengono i derivati dell' α -benzaldossima; trattando con acido cloridrico gassoso l'acetil- β -benzaldossima già formata (ottenuta con anidride acetica), avviene istantaneamente la trasformazione in acetil- α -benzaldossima.

Ci è sembrato opportuno studiare l'azione dell'acido cloridrico sui derivati benzoilici di altre α -aldossime, seguendo il metodo indicato da uno di noi, saturando cioè la soluzione eterea del derivato con acido cloridrico gassoso a -10° , e lasciando la massa per alcuni giorni a temperatura ordinaria. I derivati benzoilici furono preparati trattando l' α -ossima con cloruro di benzoile in soluzione eterea a temperatura ordinaria ⁽³⁾.

I fatti da noi osservati sono i seguenti:

I. La *benzoil- α -m-nitrobenzaldossima* (p. di f. 161°) preparata secondo le indicazioni di Minunni e Corselli ⁽⁴⁾ si sdoppia per l'azione dell'acido cloridrico in acido benzoico e m-nitrobenzonitrile fusibile a 117° .

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., t. XXII, II, 191.

⁽²⁾ Berichte, 23, 26.

⁽³⁾ La descrizione particolareggiata delle esperienze eseguite si trova, unitamente ai dati analitici, in una nota, che verrà pubblicata quanto prima nella « Gazzetta chimica italiana ».

⁽⁴⁾ Gazz. chim. ital., t. XXII, II, 171.

II. La *benzoin- α -cuminaldossima*, che dall'alcool bollente cristallizza in aghi bianchi fusibili a 125-126°, fornisce allo sdoppiamento acido benzoico e cumonitrile bollente a 239-241°.

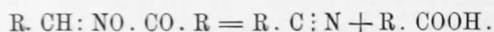
III. Dalla *benzoin- α -anisaldossima* (p. di f. 109-110°) già preparata da Minunni e Corselli si ebbe il nitrile anisico fusibile a 59-60°.

IV. La *benzoin- α -salicilaldossima* cristallizza dall'alcool acquoso bollente in aghi bianchi fusibili a 114,5-115°. Con l'acido cloridrico si comporta in modo analogo, perchè fornisce acido benzoico e salicilonitrile fusibile a 97-98°.

V. Il miscuglio di α - e β -furfuraldossima (p. di f. 45-65°) che secondo Goldschmidt e Zanolì (1) si ottiene trattando il furfurolo con una soluzione alcalina di idrossilammina, fornisce con cloruro di benzoile un composto unico che ha la composizione del derivato benzoilico della furfuraldossima, e che fonde a 138-138,5°. Questo composto, che, in base a quanto si sa sull'azione dei cloruri acidi sulle β -aldossime, deve essere considerato come il derivato dell' α -furfuraldossima, si sdoppia per l'azione dell'acido cloridrico in furfuronitrile (p. di f. 145°) e acido benzoico.

VI. Il derivato benzoilico della propilaldossima è un olio denso, giallognolo che non cristallizza nè per lungo riposo, nè per raffreddamento con sale e neve. Trattato con acido cloridrico gassoso in soluzione eterea fornisce propionitrile (p. di eb. 97-98°), acido benzoico e tracce di una sostanza cristallina fusibile verso 160° con decomposizione.

Questi fatti dimostrano, che lo sdoppiamento dei derivati acidi delle α -ossime in acido organico e nitrile per azione dell'acido cloridrico secco a temperatura ordinaria è una reazione generale che può essere rappresentata con la seguente equazione:



In base ai risultati delle nostre esperienze si può perciò affermare, che tanto dalle α -, quanto dalle β -ossime si possono ottenere nitrili a *temperatura ordinaria*. Differente è soltanto il mezzo, con cui si riesce ad effettuare questa trasformazione, e cioè per i derivati (acetilici o benzoilici) della serie α impiegando l'acido cloridrico secco, per quelli della serie β i carbonati alcalini. Per conseguenza la trasformazione in nitrile non potrà più considerarsi, a nostro modo di vedere, come un metodo per determinare la configurazione delle aldossime, neppure nel caso, in cui si riuscisse a conciliare le formole stereochimiche attribuite da Hantzsch e Werner alle aldossime coi fatti da noi osservati, secondo i quali anche le α -ossime possono fornire nitrili senza trasformarsi prima negli isomeri della serie β .

(1) Berichte, 25, 2573.