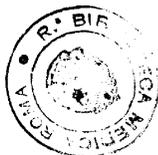




G. MINUNNI

SULLA FORMAZIONE DEL BENZONITRILE

DALL' α -BENZALDOSSIMA



Estr. dalla GAZZ. CHIM. ITAL. t. XXII, parte II, 1892.

R. ACCADEMIA DEI LINGUISTI

Concorso al PREMIO Reale

Per la Chimica

Scadenza 31 Dic. 1892

N.° 450.

PALERMO

TIPOGRAFIA DELLO STATUTO
1892.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 309
LECTURE 10
1963

Studj sui composti ossimmidici.

(VI. Comunicazione)

SULLA FORMAZIONE DEL BENZONTRILE DALL' α -BENZALDOSSIMA;

di G. MINUNNI.

In occasione delle ricerche eseguite insieme al Dott. Corselli sull'azione della fenilidrazina sui derivati benzoilici di talune α -aldossime osservai che il derivato benzoilico dell' α -benzaldossima ha la proprietà di sdoppiarsi a temperatura ordinaria in acido benzoico e benzonitrile. Sottoposi la reazione ad un esame accurato, estendendo le ricerche anche all'acetil- α -benzaldossima, il cui comportamento risultò completamente analogo a quello del derivato benzoilico.

In questa memoria io mi limiterò ad esporre i risultati ottenuti, che saranno poi discussi insieme ad altri fatti in una delle seguenti comunicazioni.

Siccome i fatti da me osservati sono, come vedremo in seguito, di una importanza fondamentale, così credo opportuno descrivere dettagliatamente le esperienze eseguite.

I. Sdoppiamento del derivato benzoilico dell' α -benzaldossima.

1^a Esperienza. — Nella precedente memoria è stato descritto il metodo di preparazione della benzoil- α -benzaldossima; fu detto che nella prima fase della reazione non si svolge acido cloridrico, perchè questo, combinandosi con una parte dell' α -ossima, forma il cloridrato della β -ossima che precipita. Su questo cloridrato agisce nella seconda fase il cloruro di benzoile rimasto inalterato, trasformandolo alla sua volta in derivato benzoilico dell' α -ossima, dimodochè la sostanza separatasi dall'etere dopo alcune ore non è che benzoil- α -benzaldossima pura. Per assicurarmi di ciò feci la seguente esperienza: alla soluzione di 5 grammi di α -benzaldossima in etere assoluto aggiunsi la soluzione etera di gr. 5,9 di cloruro

122-3
26-33

di benzoile; come al solito si ebbe un precipitato cristallino e poco dopo incominciò lo sviluppo dell'acido cloridrico.

Dopo circa 20 ore il precipitato fu raccolto sul filtro e lavato con poco etere assoluto; in una maggiore quantità di etere anche assoluto questa sostanza si sciolse completamente. Dalla soluzione filtrata cristallizzò, per raffreddamento con sale e neve, una sostanza in prismi e aghi bianchissimi che furono seccati nel vuoto su cloruro di calcio. La quantità del prodotto ottenuto era quasi eguale a quella della sostanza sciolta nell'etere. Il prodotto secco fondeva esattamente a 101-102°. Ciò prova che la sostanza che si separa dall'etere mescolando le soluzioni di α -benzaldossima e cloruro di benzoile è, dopo alcune ore, uniforme, ed è identica a quella ottenuta per cristallizzazione dall'alcool che perciò non provoca in questo caso nessuna trasposizione molecolare.

Fu osservato che se si lascia in un palloncino chiuso la benzoil- α -benzaldossima a temperatura ordinaria in seno all'etere dal quale si separa ed a contatto dell'acido cloridrico, svoltosi nella reazione fra il cloruro e l'ossima, essa va mano mano sciogliendosi fino a scomparire completamente dopo otto o dieci giorni. Se la soluzione eterea è sufficientemente concentrata, si separano dopo altri due o tre giorni larghe lamine trasparenti che seccate nel vuoto fondono a 118-120°. Questa sostanza è acido benzoico inquinato di benzonitrile che si riconosce facilmente al suo odore caratteristico.

Dall'etere si ebbero altre quattro porzioni di sostanza fusibili a 119-120°. Questa esperienza fu ripetuta diverse volte e sempre collo stesso risultato; inoltre credetti necessario analizzare i prodotti dello sdoppiamento. Per separare l'acido benzoico dal benzonitrile si agitò l'etere, in cui erano disciolti, con una soluzione di carbonato sodico; la soluzione alcalina fu svaporata alquanto a b. m., e poi soprassaturata con acido cloridrico puro. Precipitò l'acido benzoico che, cristallizzato dall'acqua calda, fondeva esattamente a 121°,5.

L'analisi confermò l'identità.

Gr. 0,2572 di sostanza fornirono gr. 0,645 di anidride carbonica e gr. 0,117 di acqua.

In 100 parti :

	calcolato per C_6H_5COOH	trovato
Carbonio	68,85	68,39
Idrogeno	4,92	5,05
Ossigeno	26,23	—
	<u>100,00</u>	

La soluzione eterea fu seccata con cloruro di calcio; distillato l'etere a b. m., rimase un olio colorato leggermente in giallo che, distillato a fuoco nudo, passò quasi tutto a 190-191°. Il distillato era perfettamente incolore, aveva l'odore del benzonitrile ed all'analisi diede i seguenti risultati:

- I. gr. 0,1984 di sostanza fornirono cc. 23,5 di azoto, misurati alla temperatura di 18° ed alla pressione di mm. 758.
 II. gr. 0,3184 di sostanza fornirono gr. 0,948 di anidride carbonica e gr. 0,1464 di acqua.

In 100 parti:

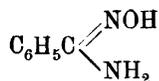
	calcolato per C_6H_5CN		trovato	
			I.	II.
$C_7 =$	84	81,56	—	81,20
$H_5 =$	5	4,85	—	5,10
$N =$	14	13,59	13,64	—
	<u>103</u>	<u>100,00</u>		

Nel palloncino in cui fu distillato il benzonitrile grezzo, rimasero tracce di una sostanza che al suo punto di fusione (121°) ed alle altre proprietà fu riconosciuta per acido benzoico.

2ª Esperienza. — Lo sdoppiamento della benzoil- α -benzaldossima è dovuto evidentemente all'azione dell'acido cloridrico; ciò è confermato dai risultati della seguente esperienza.

Gr. 6 di benzoil- α -benzaldossima, cristallizzata dall'alcool e fusibile esattamente a 101-102°, furono sciolti a temperatura ordinaria nella quantità necessaria di etere assoluto; la soluzione fu raffreddata con sale e neve, e quando si osservò che la sostanza si era in grandissima parte separata per effetto del raffreddamento, si fece gorgogliare nell'etere una corrente piuttosto rapida di acido cloridrico gassoso ben secco, impedendo, per quanto era possibile, all'umidità di penetrare nel matraccio contenente la sostanza. Dopo pochi

minuti l'acido cloridrico veniva completamente assorbito e la sostanza incominciò a ridisciogliersi a poco a poco nell'etere mantenuto sempre ad una temperatura di circa -10° . Dopo un paio di ore si ebbe di nuovo soluzione completa; l'operazione fu sospesa appena l'acido cloridrico incominciò a passare inassorbito. Il matraccio contenente la soluzione fu tolto dal miscuglio frigorifero, indi fu messo in comunicazione con una boccia di Woulff contenente acido solforico e lasciato per qualche giorno a temperatura ordinaria; questa disposizione permetteva l'uscita all'eccesso di acido cloridrico e nello stesso tempo impediva all'umidità di penetrare nel pallone. Anche in queste condizioni avviene lo sdoppiamento quantitativo della benzil- α -benzaldossima in acido benzoico e benzonitrile. Prima di trattarla con carbonato sodico la soluzione eterea satura di acido cloridrico fu raffreddata con sale e neve in modo da evitare il minimo aumento di temperatura nell'aggiunta del carbonato. Dalla soluzione alcalina si ebbero gr. 3 di acido benzoico; dall'etere si ebbe benzonitrile che fu identificato trasformandolo in benzenilamidossima



per l'azione dell'idrossilammina. A tale scopo si sciolsero gr 3 di cloridrato di idrossilammina in alcool, si aggiunse la soluzione acquosa della quantità calcolata di carbonato sodico, indi gr. 4 di benzonitrile (dalla benzil- α -benzaldossima e HCl) e tanto alcool da avere una soluzione limpida; questa fu riscaldata per molte ore a $60-80^{\circ}$. Pur avendo operato esattamente secondo le indicazioni di Tiemann non riuscì ad avere la benzenilamidossima cristallizzata; da tutti i solventi, anche dal benzolo per aggiunta di ligroina, si separò oleosa. Per avere un prodotto analizzabile trasformai l'amidossima nel suo cloridrato. L'olio si sciolse completamente in acido cloridrico acquoso; la soluzione fu concentrata a b. m., filtrata e poi fatta evaporare lentamente nel vuoto su acido solforico ed idrato potassico. Si ebbero grossi cristalli striati trasparenti, che furono finamente polverizzati e seccati nel vuoto su H_2SO_4 e KOH, indi analizzati.

I risultati dell'analisi sono i seguenti :

- I. gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,4098 di anidride carbonica e gr. 0,1152 di acqua.
- II. gr. 0,2235 di sostanza fornirono cc. 32,6 di azoto, misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 767.
- III. gr. 0,4318 di sostanza fornirono gr. 0,35978 di cloruro di argento corrispondenti a gr. 0,089006 di cloro.
- In 100 parti :

	calcolato per		trovato		
	C ₆ H ₅ C $\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NOH} \cdot \text{HCl} \end{cases}$		I.	II.	III.
C ₇ =	84	48,69	48,25	—	—
H ₉ =	9	5,22	5,53	—	—
N ₂ =	28	16,23	—	16,42	—
Cl =	35,5	20,58	—	—	20,61
O =	16	9,28	—	—	—
	<u>172,5</u>	<u>100,00</u>			

Il cloridrato della benzenilamidossima da me ottenuto fondeva con decomposizione a 181-183°.

Per l'azione dell'acido cloridrico gassoso secco sulla benzil- α -benzaldossima si verifica dunque lo sdoppiamento completo di questa sostanza in acido benzoico e benzonitrile anche ad una temperatura sotto lo zero.

II. Sdoppiamento del derivato acetilico dell' α -benzaldossima.

1^a Esperienza. — Alla soluzione in etere assoluto di α -benzaldossima (1 molecola) si aggiunse la soluzione eterea di cloruro di acetile (1 molecola). Si osservò un leggiero aumento di temperatura. Dopo pochi minuti si separò, come nell'azione del cloruro di benzoile, il cloridrato della β -ossima, che poi lentamente si ridisciolse trasformandosi in acetil- α -benzaldossima per azione dell'eccesso di cloruro. Il derivato acetilico fu lasciato per circa 10 giorni in vaso chiuso in soluzione eterea a contatto dell'acido cloridrico formatosi nella reazione, indi si agitò la soluzione con idrato sodico evitando un innalzamento di temperatura. Distillato l'etere rimase un olio che per ulteriore riscaldamento fu totalmente

decomposto dall'idrato sodico. Nella soluzione alcalina si fece passare dopo il raffreddamento una corrente di anidride carbonica; il liquido rimase perfettamente limpido e non si ebbero nemmeno tracce di α -benzaldossima. Per aggiunta di acido cloridrico precipitò in gran copia l'acido benzoico formatosi per decomposizione del benzonitrile.

Questa esperienza non era però sufficiente a dimostrare che l'acetil- α -benzaldossima si era totalmente sdoppiata in acido acetico e benzonitrile, non solo pel fatto che nel trattare la soluzione eterea di α -ossima con cloruro di acetile era avvenuto un leggiero innalzamento di temperatura, ma anche perchè un'esperienza speciale aveva dimostrato che l' α -ossima, riscaldata con una soluzione di idrato sodico, si decompone con sviluppo di ammoniaca; la decomposizione è, in vero, assai limitata, ma in ogni caso stimai necessario tentare lo sdoppiamento del derivato acetilico in condizioni migliori.

2^a Esperienza. — Nel preparare il derivato acetilico si raffreddò con un miscuglio di sale e neve la soluzione eterea dell' α -benzaldossima, e poi si aggiunse a poco a poco la soluzione del cloruro di acetile anch' essa raffreddata. Solo dopo molte ore, quando la reazione era già in grandissima parte avvenuta, il palloncino chiuso fu estratto dal miscuglio frigorifero e lasciato per circa 20 giorni a temperatura ordinaria.

Swaporato l'etere, per mezzo di una corrente d'aria secca, si ebbe un residuo oleoso, che aveva l'odore caratteristico del benzonitrile, e che fu riscaldato a ricadere con ammoniaca, dapprima a b. m. e poi, dopo dodici ore di riposo, fino all'ebollizione per circa un'ora. Dopo il raffreddamento si agitarono con etere le acque ammoniacali; si distillò l'etere a b. m. ed il residuo oleoso fu agitato per molto tempo con soluzione di idrato sodico in un piccolo imbuto a rubinetto.

L'olio rimasto in grandissima parte indisciolto nell'idrato sodico fu nuovamente estratto con etere. Il liquido alcalino fu riscaldato leggermente per alcuni minuti a b. m. per scacciare la piccola quantità di etere che conteneva disciolto e poi saturato con anidride carbonica.

In tal modo si poté constatare che l'acetil- α -benzaldossima si era quasi completamente sdoppiata, dappoichè non si ebbero che piccole quantità di α -benzaldossima inalterata.

L'olio insolubile in idrato sodico fornì, per saponificazione con idrato potassico, acido benzoico.

3^a Esperienza. — Abbiamo visto più sopra che il derivato benzoilico dell' α -benzaldossima si sdoppia più rapidamente quando si satura a circa -10° con acido cloridrico l'etere in cui si trova sospeso. Anche l'acetil- α -benzaldossima si sdoppia totalmente per l'azione di un eccesso di acido cloridrico.

Operai nel seguente modo.

Preparai in due bevutine un miscuglio di α -benzaldossima in etere assoluto e di cloruro di acetile sciolto anche in etere assoluto, avendo cura di raffreddare con sale e neve le due soluzioni prima di mescolarle; ogni bevutina conteneva gr. 4,5 di ossima e gr. 6 di cloruro. Dopo alcuni giorni, quando il cloridrato di β -benzaldossima si era completamente trasformato, si saturò la soluzione eterea di acetil- α -benzaldossima con acido cloridrico gassoso secco a circa -10° escludendo per quanto era possibile l'umidità.

Il contenuto di ogni bevutina fu lasciato a sè a temperatura ordinaria, in un tubo di vetro chiuso alla lampada. Dopo quasi un mese aprii uno dei tubi con le dovute precauzioni, versai la soluzione eterea colorata leggermente in giallo in un pallone e svaporai l'etere, senza riscaldare, per mezzo di una corrente d'aria ben secca. Questa volta non ottenni dall'etere un prodotto oleoso, come nelle esperienze precedenti, ma una sostanza cristallina, che trattata con ammoniaca si trasformò in un olio pesante. Per assicurarmi che il derivato acetilico si era completamente trasformato seguii il solito metodo; feci bollire cioè a ricadere l'olio ottenuto con ammoniaca per effettuare la saponificazione dell'acetilossima rimasta eventualmente inalterata. La quantità di sostanza oleosa diminuì sensibilmente dopo tale trattamento. Dalle acque ammoniacali si separarono per raffreddamento delle laminette trasparenti, che insieme all'olio furono estratte con etere. Le acque estratte, trattate con acido cloridrico, cedettero all'etere una piccola quantità di acido benzoico.

L'etere della prima estrazione fu seccato con cloruro di calcio e poi distillato a b. m.; ridotto il liquido ad un piccolo volume, si separarono a caldo delle laminette bianche splendenti, che furono raccolte sul filtro e lavate con etere. L'etere di lavaggio fu aggiunto al filtrato e svaporato completamente a b. m.. Il residuo

era costituito da un olio che aveva odore di benzonitrile e da una piccola quantità di laminette. Per constatare la presenza dell' α -benzaldossima si agitò l'olio con idrato sodico, si estrasse con etere la parte insolubile, e poi si saturò con anidride carbonica la soluzione dell'idrato. Non si ebbero tracce di benzaldossima, neppure estraendo con etere la soluzione del carbonato sodico; l'acetil- α -benzaldossima si era dunque completamente sdoppiata.

L'olio insolubile in idrato sodico era benzonitrile; per saponificazione con potassa si trasformò in acido benzoico fusibile a $121^{\circ},5$.

Le laminette splendenti separatesi dall'etere a caldo fondevano esattamente a 128° ; ricristallizzate dall'acqua calda fusero alla stessa temperatura. Questo punto di fusione, la proprietà di dare per saponificazione acido benzoico ed i risultati dell'analisi provano che la sostanza era benzammide.

I. gr. 0,1524 di sostanza diedero gr. 0,3862 di anidride carbonica e gr. 0,0822 di acqua.

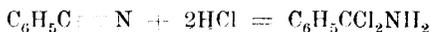
II. gr. 0,2066 di sostanza fornirono cc. 21,5 di azoto, misurati alla temperatura di 26° ed alla pressione di mm. 765.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_5CONH_2$		trovato	
			i.	n.
$C_7 =$	84	69,42	69,11	—
$H_7 =$	7	5,79	5,99	—
$N =$	14	11,57	—	11,62
$O =$	16	13,22	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	121	100,00		

Da gr. 4,5 di α -benzaldossima si ebbero circa due grammi di benzammide.

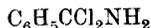
L'acido benzoico, la benzammide ed il nitrile ottenuti in questa terza esperienza non sono i prodotti diretti dello sdoppiamento del derivato acetilico dell' α -benzaldossima, ma si formano per l'azione dell'ammoniaca sulla sostanza cristallina che rimane, come fu detto, dalla soluzione eterea primitiva per evaporazione del solvente mediante una corrente di aria secca. Questa sostanza è, senza dubbio, il prodotto di addizione dell'acido cloridrico col benzonitrile, formatosi secondo l'equazione seguente :



Le esperienze di C. Engler ⁽¹⁾ e L. Henry ⁽²⁾ hanno provato, come è noto, che l'acido bromidrico si combina coi nitrili dando prodotti di addizione. Per azione dell'acido bromidrico sul benzonitrile Engler ottenne una sostanza cristallina $\text{NC}_7\text{H}_5, 2\text{HBr}$ che per l'azione dell'acqua fornisce le stesse sostanze che io ho ottenuto dal prodotto di addizione con l'acido cloridrico, cioè benzammide (prodotto principale), acido benzoico e benzonitrile.

I prodotti di addizione degli acidi coi nitrili sono però pochissimo stabili, e particolarmente instabile è il derivato del benzonitrile con acido cloridrico. Pinner e Klein ⁽³⁾, tentarono invano di isolarlo; essi constatarono solamente che aggiungendo cloruro di platino ad una soluzione eterea di benzonitrile satura di acido cloridrico, si forma un precipitato che non poterono però analizzare perchè anche nell'aria secca si decomponeva.

Operando nelle condizioni da me indicate ed escludendo completamente l'umidità si può avere il composto



allo stato cristallino, ma basta esporlo pochi momenti all'aria, perchè si decomponga. Infatti se si raccolgono i cristalli per mezzo di un po' di etere assoluto in un cristallizzatore e si mettono immediatamente in un essiccatore, si ridisciolgono e non si separano più neppure per raffreddamento con sale e neve. Si ottiene invece un olio che possiede l'odore del benzonitrile e che, trattato con acqua e poi con ammoniaca fornisce anche benzammide, acido benzoico e benzonitrile.

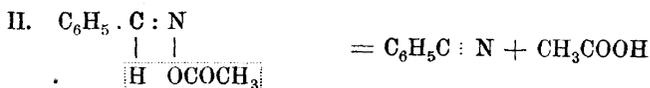
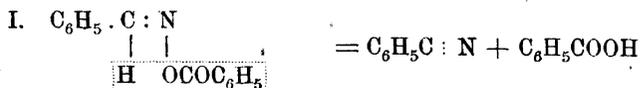
In queste ultime esperienze impiegai il contenuto del secondo tubo che era stato lasciato, come il primo, per circa un mese a temperatura ordinaria. Per la seconda volta feci la ricerca dell' α -benzaldossima fra i prodotti della reazione, operando nel modo sopradescritto, ma sempre con risultato negativo: l'acetil- α -benzaldossima si era completamente sdoppiata in acido acetico e benzonitrile.

(1) Annalen d. Chemie t. **149**, pag. 307.

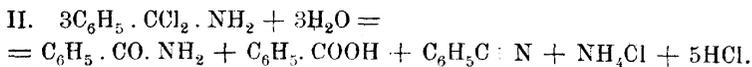
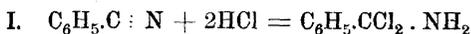
(2) Bull. Soc. chim. t. **7**, pag. 85.

(3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. **10**, pag. 1891.

Gli sdoppiamenti del derivato benzoilico e del derivato acetilico dell' α -benzaldossima avvengono secondo le equazioni seguenti :



Nella terza esperienza il benzonitrile formatosi dall'acetil- α -benzaldossima si combina coll'acido cloridrico dando un prodotto di addizione poco stabile che trattato con acqua fornisce acido benzoico, benzammide e benzonitrile :



Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1892.

40304



