SULLA TRASFORMAZIONE DEL TOLUENE IN ALCOLE BENZOICO ED
ACIDO TOLUICO — *Del Prof. S. CANNIZZARO.*

Diversi Chimici hanno riguardato gl'idrocarburi omologhi dell'acetene C^mH^{n+2} come il punto di partenza delle serie alcoliche, e come gli anelli per mezzo dei quali una serie si rannoda all'altra. Per provare l'esattezza di questo modo di vedere bisognava dimostrare che partendo da questi idrocarburi si poteva ottenere l'alcole corrispondente, e l'acido $C^mH^nO^4$ della serie immediatamente superiore; bisognava, per esempio, poter trasformare l'acetene, da un lato in alcole metilico e dall'altro in acido acetico.

La questione sarebbe stata risolta se si fosse potuto dimostrare che l'acetene monoclorico è identico col cloruro di metile, perchè per mezzo di questo ultimo si può ottenere da un lato l'alcole metilico, e dall'altro il cianuro di metile o acetonitrile, che coll'azione degli alcali si sdoppia in ammoniaca ed acido acetico. Per lungo tempo si è ammessa questa identità senza averla dimostrata coll'esperienza; ma più tardi essa è stata revocata in dubbio per modo, che fino qui non si era ancora riusciti a trasformare un carburo qualunque C^mH^{n+2} nè in alcole, nè nell'acido $C^mH^nO^4$ della serie superiore.

Lo studio dell'alcole benzoico, e le analogie numerosissime che ho osservato fra questo corpo e gli alcoli ordinari, mi hanno condotto a fare i ragionamenti seguenti: essendo il toluene all'alcole benzoico e all'acido toluico ciò che l'acetene è all'alcole metilico e all'acido acetico, non sarebbe egli possibile che il toluene monoclorico fosse identico col cloruro di benzetile? E d'altra parte se questa previsione si fosse realizzata, non sarebbe egli evidente che avrei potuto rimontare dal toluene fino all'alcole benzoico ed all'acido toluico?

Avendo tentato di risolvere tali quistioni colla esperienza, ho trovato che esse venivano risolte in un modo affermativo: infatti avendo trattato il toluene col cloro ho ottenuto il toluene monoclorico $C^{14}H^7Cl$, che ha non solo la

composizione del cloruro di benzetile, ma è identico con esso e può essere convertito facilmente, tanto in acido benzoico, quanto in acido toluico coi processi che passo a descrivere.

Il toluene che ho impiegato nelle mie esperienze è stato ottenuto dalla benzina del commercio sottomettendola a distillazioni frazionate; ho riguardato come toluene sufficientemente puro per l'uso che mi proponeva di farne il prodotto che passava fra 108° e 113°. Per preparare il toluene monoclorico ho distillato diverse volte di seguito il toluene greggio in una corrente di gas cloro: ho agitato il prodotto prima con potassa, poi con acqua, ed infine l'ho disseccato sul cloruro di calcio e distillato. Frazionando i prodotti di questa distillazione e tenendo conto di quelli che offrono un punto di ebollizione sensibilmente costante, si giunge ad ottenere in definitiva del toluene monoclorico. Questo corpo è identico col cloruro di benzetile non solo per la sua composizione che è rappresentata da $C^{14}H^7Cl$, ma ancora per le proprietà fisiche e per le reazioni. Questi due prodotti hanno difatto lo stesso punto di ebollizione (175 a 176 gradi) e la stessa densità allo stato liquido (1,117 a 0 gradi). Essi si decompongono inoltre nelle stesse condizioni e danno dei prodotti identici. Così assoggettandoli all'azione di una soluzione alcolica di potassa si ottiene un etere misto, cioè un ossido doppio di etile e di benzetile rappresentato da

Trattandoli con l'acetato di potassa essi si trasformano ambedue per doppia decomposizione in cloruro di potassio e in acetato di benzetile, che riscaldato con una soluzione alcolica di potassa si sdoppia in acido acetico ed in alcole benzoico.

L'identità del prodotto preparato per tal guisa coll'alcole benzoico è stata verificata non solo coll'analisi elementare, che conduce esattamente alla formula $C^{14}H^7O^2$, ma ancora col confronto delle proprietà delle due sostanze. Infatti riscaldando il prodotto derivante dal toluene con l'acido nitrico diluito, esso si trasforma in essenza di mandorle ama-

re, che ho potuto separare allo stato di perfetta purezza col bisolfito di soda, valendomi del metodo di Bertagnini. Ora è noto che nelle medesime condizioni l'alcole benzoico ottenuto col metodo ordinario prova una trasformazione interamente simile.

Da ciò che precede rimane sufficientemente dimostrato che il toluene può essere convertito in cloruro ed in acetato di benzetile, e quindi in alcole benzoico.

L'esperienza che sono per riferire dimostrerà che si può risalire dal toluene all'acido della serie immediatamente superiore, cioè all'acido toluico.

Per operare questa trasformazione singolare è necessario passare dapprima per il cianuro di benzetile, che si prepara facilmente per doppia decomposizione, facendo reagire il toluene monoclorico sul cianuro di potassio. Basta infatti far bollire una soluzione alcolica di questi due corpi fino che non cessi la precipitazione del cloruro di potassio; si filtra allora il liquido, e si distilla per scacciarne la più gran parte dell'alcole, arrestando l'operazione quando il residuo si separa in due strati distinti, di cui il superiore costituisce il cianuro di benzetile.

Allorquando si sottopone quest'ultimo prodotto a una ebollizione prolungata in contatto di una soluzione concentrata di potassa caustica, il liquido etero che galleggia si decompone a poco a poco sviluppando ammoniaca, e finisce col disciogliersi interamente. Saturando allora l'alcali con acido idroclorico in eccesso, l'acido toluico si precipita in lamine cristalline più o meno colorate. Per purificare il prodotto greggio si discioglie nell'acqua di barite, si precipita la base in eccesso con una corrente di acido carbonico, si concentra la soluzione del sale di barite, si decompone di nuovo con l'acido idroclorico, si agita il precipitato coll'etere e si evapora infine la soluzione eterica.

L'analisi elementare dell'acido e quella del suo sale d'argento conducono ai rapporti seguenti:

$C^{10}H^8O^4$, acido libero

$C^{16}H^7AgO^4$, sale d'argento,

formule che sono identiche con quelle dell'acido toluico e del toluato d'argento.

L'acido così preparato cristallizza in aghi bianchi e in piccole lamine perlacee. Fonde a una temperatura inferiore a 400°, e ad un grado di calore più elevato distilla senza decomposizione apprezzabile. I suoi vapori sono acri come quelli dell'acido benzoico. È solubilissimo nell'alcole e nell'etere, poco solubile nell'acqua a freddo, e molto più solubile a caldo: la sua soluzione arrossa la carta di tornasole.

Ora può domandarsi se l'acido che ho descritto è realmente identico, o solamente isomero coll'acido toluico che deriva dall'azione dell'acido nitrico sul cimene? La sola circostanza che lasci qualche dubbio nel mio spirito sulla loro identità, si è la più grande fusibilità del prodotto da me esaminato; proprietà che potrebbe d'altronde dipendere da qualche traccia di materia estranea.

Ma identico o no, rimane ciò non pertanto dimostrato dalle esperienze che ho esposto, che un carburo d'idrogeno, qual è il toluene, può appropriarsi carbonio e ossigeno per trasformarsi in un acido della serie immediatamente superiore, fatto che fino qui non ha analoghi nella scienza.

SOPRA UN NUOVO METODO PER OTTENERE VANTAGGIOSAMENTE
L'ALLUMINIO — H. ROSE — *Poggend. Ann. t. xcvi, p. 152.*

(Estratto)

Nel tomo primo del nostro Giornale, pag. 250, abbiamo descritto le proprietà dell'alluminio ed indicato i metodi coi quali si era giunti ad ottenere in certa abbondanza questo importante metallo. Da quel tempo in poi sono stati fatti in Francia molti saggi per rendere più semplice e meno costosa tale preparazione; ma disgraziatamente l'esperienza non ha ancor corrisposto alle grandi speranze che si erano concepite, di veder presto passare l'alluminio nel dominio dell'industria.

I saggi che sono stati fatti riguardo alle sue applicazioni sembrano aumentar vie maggiormente il suo pregio. Alla