sperienza. Giudicando importante verificare tale fatto, ho preparato una sufficiente quantità d'acido salilico purissimo e sottoposi alla distillazione, in condizioni il più che è possibile eguali, due pesi eguali d'acido benzoico e d'acido salilico, ciascuno mischiato col triplo peso di calce. Ottenni così due campioni di benzene che, depurati egualmente, hanno caratteri identici, egual punto di fusione ($5^{\circ},5$) egual punto di ebollizione ($80^{\circ},5$). Bisogna dunque cercare in altro fatto la cagione dell'isomeria dei due acidi benzoico e salilico.

SULL' ACIDO ALFATOLUICO E SULL' ALDEIDE CORRISPONDENTE;
RICERCHE PER SERVIRE ALLO STUDIO DEGLI ACIDI ISOMERI; DEL
PROF. S. CANNIZZARO.

Nella Memoria sulla trasformazione del toluene in alcool benzoico ed in acido toluico (1) io ho fatto osservare che l'acido toluico prodotto dal cianuro di benzetile o toluene monocianico è più fusibile di quello descritto da Noad ed ottenuto coll'azione dell'acido nitrico sul cimene. I signori Moeller e Strecker (2) hanno ottenuto dalla decomposizione dell'acido vulpico per mezzo dell'idrato baritico un acido isomero ma non identico coll'acido toluico di Noad; a questo acido isomero essi hanno dato il nome di acido alfatoluico, ed hanno supposto che sia identico a quello ottenuto da me, scomponendo il cianuro di benzetile colla potassa. Io ho verificato questa supposizione. Ho perciò preparato due campioni di acido alfatoluico per mezzo di due campioni di cianuro di benzetile, di cui l'uno proveniva dall'alcool benzoico, l'altro dal toluene estratto dai prodotti della distillazione del litantrace. Non ostante che io ho descritto in questo Giornale la preparazione dell'acido alfatolui-

(1) *Nuovo Cimento*, II, 212.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Gennaio 1860.

co col cianuro di benzetile, pure non è inutile esporre qui con maggiore estensione il metodo da me seguito. Ottengo il cloruro di benzetile $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$ sia per l'azione dell'acido cloridrico sull'alcool benzoico ($\text{C}^7\text{H}^8\text{O} + \text{HCl} = \text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$); sia per l'azione convenientemente limitata del cloro sul toluene C^7H^8 . In questo ultimo caso, il prodotto deve essere rettificato più volte, raccogliendo quel che passa tra 170° e 182° per separare il toluene intatto e gli altri prodotti più clorurati di cui è quasi impossibile impedire la formazione. Non ostante le ripetute rettificazioni, il cloruro di benzetile preparato col toluene è sempre meno puro di quello preparato coll'alcool benzoico; ciò però non ha alcuna influenza sulla purezza dell'acido alfatoluico che se ne ottiene, purchè si sieguano le precauzioni che indicherò. Si fa bollire un miscuglio di un volume di cloruro di benzetile $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$, dieci volumi d'alcool a 0,80 e di un peso di cianuro di potassio un po' maggiore di quello indicato dall'equazione $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} + \text{KCy} = \text{C}^7\text{H}^7\text{Cy} + \text{KCl}$ in un pallone al quale è annesso un refrigerante di Liebig disposto in modo che l'alcool condensato ricada nel pallone. Dopo 40 ore circa di ebollizione, si verifica, se aggiunta ad una porzione del liquido filtrato una soluzione alcoolica di cianuro di potassio e bollito il miscuglio, si formi più cloruro di potassio; nel caso che il miscuglio liquido resti limpido si è certi che la reazione è compita. Allora si filtra tutto il liquido alcoolico; si pone a distillare a bagno d'acqua salata la più gran parte dell'alcool; al residuo si aggiunge acqua; si precipita così un olio bruno che si può facilmente decantare dall'acqua soprastante. Quando l'olio non si separa bene, si agita il liquido con etere, si decanta la soluzione eterea che galleggia sull'acqua e si svapora l'etere; si ottiene così come residuo l'olio bruno limpido. Quest'olio è formato nella più gran parte di cianuro di benzetile e può essere sottomesso all'azione della potassa senza depurarlo per ottenere l'acido alfatoluico. Ma si agevolano le operazioni necessarie per depurare quest'acido se si sottomette il cianuro di benzetile ad una distillazione; si ottiene così allo stato di olio senza colore, limpido, che bolle a 230° , ed ha un odore nauseoso.

Nella distillazione del cianuro di benzetile greggio, si ot-

tiene nelle ultime porzioni una piccola quantità di materia bianca cristallizzata che è forse cianato di benzetile, formatosi per la presenza di un po' di cianato nel cianuro potassico impiegato. Resta nella storta una piccola quantità di materia resinosa bruna la quale è molto più abbondante, quando il cianuro di benzetile è stato preparato col toluene clorurato. Il cianuro di benzetile si mischia con dieci volte il suo volume di soluzione alcoolica di potassa e si aggiunge al miscuglio un po' di acqua sinchè cominci appena ad intorbidarsi. Si fa bollire per molte ore tale miscuglio in un apparecchio simile a quello sopra indicato in modo che l'alcool condensato ricada; si sviluppano torrenti d'anmoniaca; quando tale sviluppo cessa nè ricomincia coll'aggiunta di un po' di potassa, la reazione è compiuta. Si distilla allora la più gran parte dell'alcool a bagno d'acqua sala a e sul residuo si aggiunge acqua, si suole così separare un po' di materia oleosa che si decanta. Se il liquido non resta limpido, si agita con un po' d'etere che ne separa ogni materia oleosa sospesa. Il liquido limpido contenente un eccesso di potassa è alfatoluato potassico, si svapora un po' in una cassula per liberarlo dalle ultime tracce di alcool, si filtra se occorre, e mentre è ancor caldo, si precipita per mezzo di acido cloridrico l'acido alfatoluico il quale si separa allo stato oleoso; col raffreddamento si rapprende in masse cristalline, e quella parte che si depone dal liquido sotto 70° si separa in belle lamine. L'acido raccolto su di un filtro, lavato con un po' d'acqua e seccato tra carte si distilla e dopo si scioglie in una soluzione acquosa di barite; con acido carbonico si precipita l'eccesso di barite impiegata, e la soluzione bollente si filtra. Dalla soluzione del sale di barite si precipita l'acido che si fa cristallizzare due o tre volte nell'acqua bollente.

I due campioni di acido alfatoluico preparati con tale metodo, l'uno per mezzo dell'alcool benzoico, l'altro per mezzo del toluene, hanno tutti e due caratteri identici a quelli che Moeller e Strecker hanno descritto nell'acido alfatoluico proveniente dalla decomposizione dell'acido vulpico. Cristallizzano in sottili lamine iridate, fondono a 76°,5 al disotto di 100° incominciano ad emettere vapori irritanti e distillano senza alterazione a 265°,5.

Esistono dunque due acidi aventi la formula $C^8H^8O^2$; l'uno detto da Moeller e Strecker acido alfatoluico è stato ottenuto la prima volta da me per l'azione della potassa sul cianuro di benzetile, ed ultimamente dai due chimici sopracitati nella decomposizione dell'acido vulpico per mezzo della barite; l'altro era già stato preparato da Noad per mezzo dell'azione dell'acido nitrico sul cimene, $C^{10}H^{14}$.

L'esistenza dei due acidi toluici fa nascere il quesito seguente: quale dei due è il vero omologo dell'acido benzoico? Moeller e Strecker inclinano a credere che questo omologo sia l'acido alfatoluico per l'analogia delle proprietà che pare loro osservare tra esso e l'acido benzoico e per la reazione da cui proviene. Difatto si ammette generalmente che per mezzo del cianuro di un radicale alcoolico si ottenga l'acido della serie alcolica omologa superiore. Però non manca qualche fatto che sparge il dubbio almeno sulla generalità di tale legge. Wurtz (1) difatto ottenne col cianuro di amile un acido caproico dotato di potere rotatorio nello stesso senso dell'etere amilico adoperato, mentre che l'acido caproico estratto dai corpi grassi è del tutto inattivo sulla luce polarizzata; or tutto ci spinge ad ammettere che sia quest'ultimo il vero omologo all'acido valerico. Il sig. Becker (2) col cianuro di cetile ottenne un acido più fusibile dell'acido margarico; in questo caso però resta il dubbio se l'acido margarico estratto dai corpi grassi sia realmente unico acido o il miscuglio di due acidi palmitico e stearico come crede Heintz. Se esistesse l'alcool o almeno l'aldeide della serie toluica, noi potremmo risolvere il quesito, poichè dovremmo riguardare come l'omologo al benzoico quell'acido che risulterebbe dall'ossidazione dell'aldeide omologa alla benzoica. Ma della serie toluica non si conosce nè l'alcool nè l'aldeide. Ho perciò tentato di preparare quest'ultima seguendo il metodo per mezzo del quale Piria (3) giunse a convertire gli acidi benzoico cinnamico ed anisico nel-

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 3. série; T. LI (1837) p. 368.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1837, p. 209.

(3) *Nuovo Cimento*, T. 5, p. 126.

le aldeidi corrispondenti, ed ho così ottenuto l'aldeide corrispondente all'acido alfatoluico.

Ho distillato un miscuglio d'alfatoluato e di formiato di calce ed ho ottenuto un olio bruno; ho agitato quest'olio con una soluzione bollente di bisolfito di soda, una porzione di olio si discioglie, un'altra rimane galleggiante; mentre era ancor calda ho separata la soluzione bollente dall'olio che vi galleggia e l'ho lasciato raffreddare; ha così cristallizzato in lamine un composto di bisolfito di soda e dell'aldeide alfatoluica. Questo composto ben seccato tra carte è stato cristallizzato in un miscuglio di parti eguali d'alcool e d'acqua, ben seccato sotto una campana accanto dell'acido solforico e sottoposto all'analisi alla quale ha dato i risultati seguenti:

I°. 0^{gr},4795 di materia calcinati coll'aggiunta in fine di un po' d'acido solforico hanno lasciato 0^{gr},153 di solfato di soda.

II°. 0^{gr},378 di materia calcinati hanno lasciato 0^{gr},120 di solfato di soda.

III°. 0^{gr},738 di materia bruciati col cromato di piombo hanno dato 0^{gr},274 d'acqua e 1^{gr},152 d'acido carbonico.

Da questi risultati deducendo la composizione centesimale, comparandola con quella dedotta dalla formula $\int \text{NaH}\Theta^s, \text{C}^s\text{H}^s\Theta$, si ha:

Calcolo		Esperienza		
		I ^a .	II ^a .	III ^a .
C ^s	— 42,85			42,57
H ^s	— 4,01			4,12
Na	— 10,26	10,33	10,28	
$\int$	—			
Θ^s	—			
<hr/>				
100,00				

Da questo composto col bisolfito di soda si può isolare l'aldeide alfatoluica come si fa ad estrarre le altre aldeidi dai composti analoghi. Difatto sciogliendo il composto nell'acqua e

versandovi una soluzione di carbonato sodico, agitando il liquido coll'etere, decantando la soluzione eterea e svaporandola, si ottiene come residuo una materia trasparente senza colore, vischiosa. Questa materia vischiosa bollita con una soluzione di bisolfito sodico non forma più il composto di prima, sottomessa alla distillazione dà sulle prime un liquido mobile senza colore che è men del quarto della materia messa nella storta; ed in questa rimane una sostanza resinosa che se si scalda più oltre, si scompone.

Il liquido passato alla distillazione si combina col bisolfito di soda, dando un composto che pare identico a quello che fu sottomesso all'analisi, e che come esso scomposto dà una materia vischiosa che alla distillazione si scinde in poco liquido ed in resina.

Questa maniera di comportarsi veramente differisce dal modo di comportarsi delle vere aldeidi omologhe alla benzoica, le quali tutte separate dal composto col bisolfito tornano a combinarsi, nè per la sola distillazione si alterano. Pare invece che l'aldeide alfatoluica al momento di separarsi dal composto col bisolfito, subisce una modificazione che la rende inatta a tornarsi a combinare con esso; nella distillazione questa modificazione dell'aldeide alfatoluica ritorna in piccola parte allo stato in cui era prima ed in gran parte si muta in sostanza resinosa. Io mi propongo di studiare più accuratamente queste modificazioni che subisce l'aldeide alfatoluica, appena potrò disporre di una notevole quantità di essa. Sin d'ora però posso annunciare un altro fatto che conduce alla conclusione che essa non è l'omologo dell'aldeide benzoica.

Difatto l'aldeide benzoica, ottenuta per mezzo dell'acido, torna a dare per ossidazione l'acido da cui provenne, mentre che l'aldeide alfatoluica, ossidata per mezzo dell'acido nitrico, dà un acido che non è punto identico coll'acido alfatoluico da cui provenne. Pochi caratteri ho potuto sinora esaminare sulla piccola quantità di questo acido di cui ho potuto disporre. Io sottoporro ad uno studio comparativo accurato l'acido ottenuto dalla ossidazione del cimene secondo le indicazioni di Noad, Se potrò disporre di una certa quantità di quest'ultimo acido, io mi propongo di prepararne l'aldeide per compararla

alla aldeide alfatoluica, poichè giudico di grande importanza il risolvere il quesito se i due acidi isomeri hanno realmente due aldeidi isomere. I chimici i quali sanno le difficoltà che si incontrano per ottenere notevoli quantità dell'acido toluico di Noad, e che sanno inoltre come col metodo di Piria (1) devono consumarsi notevolissime quantità d'acido per averne piccolissime quantità dell'aldeide corrispondente, spiegheranno il ritardo che deve subire una ricerca tanto importante.

ESI DELL' ACIDO SUCCINICO; MAXWEL SIMPSEN.

(*Proceedings of the R. Society*, T. x. p. 574).

Nel tomo IX di questo Giornale p. 190 è inserita la notizia che Wanklyn si occupava della sintesi dell'acido succinico con un metodo analogo a quello che l'aveva condotto alla sintesi dell'acido propionico; cioè col bisodio-eterene $\text{C}_2\text{H}_2\text{Na}_2$ e l'acido carbonico. Questa notizia fu ricavata da una lettera particolare dalla quale pareva che Wanklyn avesse cominciato ad ottenere il risultato previsto. Ma ulteriormente Wanklyn ha descritto tutti i suoi tentativi che sono falliti, non avendo potuto ottenere il bisodio-etilene.

Se però non si riesce col metodo di Wanklyn, si è riesci-
to alla sintesi dell'acido succinico coll'antico metodo dei cia-
nuri, che conduce allo stesso risultato. Difatto

(1) Piria nella sua Memoria, tomo 5 p. 126, avverte come bisogna distillare poche quantità alla volta di sale di calce e formiato di calce e come il prodotto è molto inferiore a quello indicato dalla teoria.