SULLE METAMORFOSI DELL' ACIDO CAPROICO ARTIFICIALE;
DI A. ROSSI.

Dopo che uno studio più approfondito degli acidi, prodotti per l'azione della potassa caustica sui cianuri di benzile e di cuminile, ebbe dimostrato che detti acidi per le loro peculiari proprietà e per quelle più straordinarie ancora dei loro derivati, non potevano più riguardarsi per i veri omologhi degli acidi benzoico e cuminico, come si era creduto da prima, tenendo conto soltanto della loro composizione, mi corse alla mente il pensiero, che anche gli acidi ottenuti dagli eteri idrocianici degli alcoli ordinarii, tanto simili agli alcoli aromatici, offrissero le stesse particolarità, di guisa che fosse inesatta la legge dei cianuri dei radicali alcoolici formulata da Dumas, Malaguti e Leblans.

Per risolvere sperimentalmente questa importante questione ho esaminato sotto questo punto di vista l'acido caproico preparato artificialmente per mezzo del cianuro d'amile. Ecco le esperienze che ho fatte a questo oggetto:

Ho preso dell'alcole amilico, depurato con ripetute distillazioni frazionate, bollente alla temperatura di 131° , inattivo sulla luce polarizzata, e ne ho fatto da prima il cloruro, seguendo il metodo, assai conveniente, suggerito dal sig. Balard, cioè distillando ripetute volte un miscuglio d'acido cloridrico concentrato e d'alcole amilico. L'etere amilcloridrico così ottenuto bolliva a 98° . In seguito ho preparato il cianuro d'amile per doppia decomposizione, facendo reagire il cloruro d'amile con cianuro potassico. Ho trovato molto conveniente di produrre questa reazione in vasi chiusi. Perciò sciolsi il cloruro d'amile in cinque a sei volte il suo volume d'alcole a 85 , posi

questa soluzione con un eccesso di cianuro di potassio puro in palloncini, che chiusi alla lampada, e scaldai a bagno maria fino a che la reazione fu compiuta.

Aperti i palloncini, filtrai o distillai il liquido per scacciare la maggior parte dell'alcole, ed aggiunsi dell'acqua al residuo. Il cianuro d'amile così si separò e venne a galleggiare sul liquido sotto forma di una sostanza oleosa bruna. Questo prodotto lavato con acqua, seccato sul cloruro di calcio fuso e distillato, costituiva un liquido limpidissimo, bollente a 154°. Il cianuro d'amile così ottenuto fu sottomesso ad una prolungata ebollizione con una soluzione alcoolica di potassa caustica sino a che non si sviluppava più ammoniacca; dalla soluzione alcalina distillata per scacciare l'alcole, e saturata poscia con acido cloridrico in eccesso, si separò l'acido caproico, che venne a galleggiare come un olio alla superficie del liquido. Quest'acido raccolto, lavato con acqua, seccato con cloruro di calcio e purificato con ripetute distillazioni, costituiva un liquido limpidissimo, di odore particolare, che s'accosta a quello del sudore, e bollente alla temperatura fissa di 193°, sotto la pressione di 0^m,746, col termometro immerso nel vapore. Col metodo del Professore Piria ho trasformato l'acido caproico così ottenuto nella rispettiva aldeide, che, credo, non sia ancora stata preparata allo stato puro, ma solo intraveduta dai signori Brazier e Gossleth (1) negli olii che accompagnano la distillazione secca del caproato di barite.

A tal fine ho distillato rapidamente e a piccole porzioni per volta un miscuglio intimo di caproato e di formiato di calce, ed ho ottenuto un'abbondante materia oleosa, la quale agitata con una soluzione concentrata e calda di bisolfito di soda, vi si combinò per la massima parte, formando una combinazione, che col raffreddamento del liquido si depose cristallizzata. Questo composto spremuto bene fra carta sugante e depurato con successive cristallizzazioni nell'alcole debole, si presenta in belle lamine lucenti, grasse al tatto, di odore leggermente aromatico insieme e d'acido solforoso, abbastanza solubile nell'acqua fredda, assai solubile nell'acqua bollente senza sensi-

(1) *Ann. der chem. u. pharm. t. LXXV. p. 256.*

bile alterazione. Esse si sciolgono poco nell' alcole freddo, più assai nell' alcole caldo.

Le analisi che ho fatte di questo composto non mi hanno dato risultati abbastanza concordanti per poterne dedurre la formula; ma, non v'ha dubbio, che è la combinazione dell' aldeide caproica col bisolfito di soda. Difatti sciolto nell' acqua calda, e versando nel liquido una soluzione concentrata di carbonato di potassa, si separa una materia sotto forma di gocce oleose che, col riposo, presto guadagnano la superficie del liquido. Questa sostanza lavata con acqua, seccata sul cloruro di calcio e distillata, costituisce un liquido etereo limpidissimo di odore aromatico penetrante, piuttosto gradevole, solubile in tutte le proporzioni nell' alcole, nell' etere e nell' acido acetico cristallizzabile; pochissimo solubile nell' acqua. Bolle alla temperatura di 121° sotto la pressione di $0^m,743$. La sua composizione è quella dell' aldeide caproica rappresentata dalla formula $C^6H^{12}O$, la quale è stata dedotta dalle analisi seguenti:

I. $0^gr,531$ di sostanza bruciati con ossido di rame nell' apparecchio di Piria hanno dato $1,397$ d' acido carbonico e $0,571$ d' acqua.

II. $0,328$ di materia hanno prodotto $0,865$ d' acido carbonico e $0,354$ d' acqua.

Questi risultati ridotti in centesimi danno dei numeri che s' accordano perfettamente con quelli dedotti dal calcolo della formula anzidetta, come può vedersi dal confronto seguente:

<i>Media delle analisi</i>		<i>Teoria</i>
Carbonio	71,93	$C^6 = 72$
Idrogeno	11,94	$H^{12} = 12$
Ossigeno	16,13	$O = 16$
<hr/>		<hr/>
100,00		100

Questa sostanza che, come si vede, ha realmente la composizione dell' aldeide caproica, possiede poi tutte le proprietà che deve possedere una vera aldeide. Difatti come tutte le aldeidi forma un composto cristallizzato col bisolfito di soda, riduce

il nitrato d'argento ammoniacale, ed infine assorbe l'ossigeno dall'aria trasformandosi nell'acido corrispondente.

L'identità dell'acido caproico ottenuto col cianuro d'amile, con quello che nasce dall'ossidazione della rispettiva aldeide è stata verificata coll'analisi elementare e con un diligente esame comparativo delle proprietà dei due acidi di differente origine. Per ossidare l'aldeide caproica ed averne l'acido, ho impiegato l'idrato d'argento; ho composto il sale d'argento prodotto con della potassa caustica, ed in seguito ho separato dal sale alcalino l'acido caproico col metodo dianzi indicato. L'acido caproico così ottenuto bolle a 195° come quello che proviene dal cianuro d'amile; possiede lo stesso odore, e tutte le altre proprietà. Il sale d'argento sottoposto all'analisi ha fornito i risultati seguenti:

- I. 0^{gr},454 di composto calcinati all'aria hanno lasciato per residuo 0,219 d'argento.
- II. 0,362 di sostanza bruciati con ossido di rame hanno dato 0,663 d'acido carbonico e 0,235 d'acqua.

Questi numeri ridotti in centesimi danno:

<i>Analisi</i>		<i>Teoria</i>	
Carbonio	32,17	C ¹ = 72	32,29
Idrogeno	5,04	H ¹¹ = 11	4,93
Argento	48,23	Ag 108	48,43
Ossigeno	14,56	O ⁸ 32	14,35
		<hr/>	<hr/>
		223	100,00

L'aldeide caproica sottomessa all'azione dell'idrogeno nascente, secondo il metodo di Wurtz, si trasforma come le altre aldeidi nell'alcole rispettivo. Per operare questa importante trasformazione ho disciolto l'aldeide caproica nell'acido acetico concentrato e vi ho fatto reagire dell'amalgama di sodio sino a che scomparve quasi intieramente l'odore caratteristico dell'aldeide. Allora aggiunsi acqua al miscuglio, separai il prodotto oleoso formatosi, l'agitai prima con una soluzione di bisolfito di soda, poscia lo feci digerire con dell'idrato di potassa

e distillai. Ottenni così un liquido oleoso, scolorito, limpidissimo, di odore particolare che s'accosta a quello dell'alcole amilico, ma meno sgradevole, che bolle verso i 150°. Sottomesso all'analisi ha dato i risultati seguenti:

0,57,614 di sostanza bruciati con ossido di rame hanno dato 0,756 d'acqua e 1,588 d'acido carbonico.

Questi risultati tradotti in centesimi danno dei numeri che s'accordano perfettamente colla formula $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}$ dell'alcole caproico, come si rileva dal confronto seguente:

<i>Esperienza</i>		<i>Teoria</i>	
Carbonio	70,52	$\text{C}^6 = 72$	70,59
Idrogeno	13,68	$\text{H}^4 = 14$	13,72
Ossigeno	15,80	$\text{O} = 16$	15,69
	<hr/> 100,00	<hr/> 102	<hr/> 100,00

L'identità del composto in esame coll'alcole caproico, scoperto da Faget e studiato recentemente dai signori Peluze e Cahours (1), viene confermata dalla produzione di alcuni dei suoi derivati più importanti. Mescolato con acido solforico concentrato quest'alcole vi si discioglie con innalzamento di temperatura; il prodotto diluito con acqua e saturato con carbonato di barite, il liquido filtrato, coll'evaporazione lascia deporre un sale bianco cristallizzato, che non è altro che del solfo-caproato di barite. Lo stesso alcole caproico scaldato a bagno maria in tubi chiusi alla lampada con dell'acido cloridrico fumante, produce l'etere caproilcloridrico, liquido mobilissimo, di odore aromatico piacevole. Il cloruro di caproile così preparato scaldato in tubo chiuso con una soluzione alcoolica di ammoniaca, dà origine al cloridrato di caproiliaca recentemente scoperto dai signori Peluze e Cahours.

Il cloroplatinato di caproiliaca è poco solubile nell'acqua; si scioglie assai bene nell'alcole bollente da cui cristallizza col raffreddamento in bellissime scaglie di un giallo d'oro lucentis-

(1) *Comptes rendus*, t. 54, p. 1245; e t. 56, p. 105,

sime. La composizione di questo sale è rappresentata dalla formula $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{Cl, pt Cl}^2$, che s'accorda coi risultati dell'analisi seguente :

0^{gr},557 di materia calcinati all'aria hanno lasciato per residuo.
0,178 di platino, ciò che fa per cento 31,95.

La formula dianzi indicata richiede 31,97.

Risulta adunque dai fatti sommariamente esposti, che gli acidi che si ottengono per l'azione della potassa caustica sugli eteri cianidrici degli alcoli ordinarii, sono affatto identici con quelli che derivano direttamente dall'ossidazione degli alcoli rispettivi, e per conseguenza sta la legge dei cianuri dei radicali alcoolici, ristretta però agli alcoli ordinarii, e ci fornisce un metodo facile per passare da una serie all'altra immediatamente superiore. Resta però a spiegare la singolare anomalia che presentano i cianuri dei radicali degli alcoli aromatici, le cui analogie coll'altra classe d'alcoli sono state, fin qui, osservate completissime.