SULL'ALCOLE BENZOICO;

TERZA MEMORIA DI S. CANNIZZARO.

Sin dal 1853 annunziando l'esistenza dell'alcole benzoico (1) diedi un cenno di alcuni suoi eteri composti, i quali dimostravano che esso, benchè fosse di una classe diversa da quella, a cui appartenevano gli alcoli sin allora studiati, nondimeno per l'insieme delle sue trasformazioni somigliava tanto agli alcoli $C^6H^5 \cdot CH_2O^2$, quanto si somigliano tra loro questi ultimi.

Progredendo nell'esame dei derivati del benzalcole, ho ottenuto risultati, i quali hanno confermato sempre più le analogie che aveva annunziato, e promettono di concorrere a rischiarare l'istoria generale degli alcoli additandoci nuovi mezzi di produrli, e di trasformarne gli uni negli altri i derivati.

Ho esposto parte di questi risultati nelle due memorie pubblicate in questo giornale l'una sull'alcole benzoico (2), l'altra sulle trasformazioni del toluene in benzalcole, ed in acido toluico (3).

Descriverò in questa memoria alcuni eteri composti dei quali sinora non ho dato che alcuni cenni, ed altri due derivati di cui non ho parlato nelle memorie precedenti.

Cloruro di benzetile.

(Sin. Etere Benzidroclorico. Toluene monoclorico)

Il cloruro di benzetile si ottiene o dall'azione del cloro sul toluene, o da quella dell'acido cloridrico sul benzalcole. Ho descritto il modo di ottenerlo per mezzo del toluene in una delle memorie sopracitate. Col benzalcole si prepara facendovi passare una corrente di gas cloridrico secco, sinchè il liquido scaldatosi per la

(1) Cannizzaro (1853) *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXXVIII. 129 (1854) *Ann. der Chem. u. Pharm.* XC. 254.

(2) *Nuovo Cimento* I. 84.

(3) *Nuovo Cimento* II. 212. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3.^a S.^e). XLV. 468.

reazione siasi raffreddato. Lasciandolo allora in riposo, si divide in due strati: l'inferiore è una soluzione acquosa satura di acido cloridrico; il superiore contiene il cloruro di benzetile. Si distilla quest'ultimo strato in una rapida corrente di gas cloridrico; si lava il prodotto ottenuto prima con acqua, e poi con una soluzione di carbonato alcalino, si dissecca sul cloruro di calcio fuso e si distilla o sotto la pressione atmosferica, o meglio sotto una pressione inferiore.

Il cloruro di benzetile è un liquido oleoso, scolorito, di un odore irritante. La sua densità è compresa tra 1,413 e 1,417.

Distillato sotto la pressione atmosferica, si decompone in parte sviluppando acido cloridrico, e lasciando per residuo una sostanza resinosa. Ciò mi ha impedito di determinare con esattezza il suo punto di ebollizione. Ho però osservato costantemente, che nella distillazione la temperatura si mantiene per lungo tempo tra 175° e 176°, e che l'innalzamento della temperatura del liquido al di sopra di 176° coincide sempre con un sensibile sviluppo di acido cloridrico. Si attenuano gli effetti di tale decomposizione distillando il cloruro di benzetile nel vuoto.

Sottomesso all'analisi, mi ha dato i seguenti risultati:

	1. ^a	2. ^a	5. ^a	4. ^a
Materia impiegata	0g,3305	0g,456	0g,392	0g,3615
Acqua prodotta	0g,169	0g,244	0g,204	0g,183
Acido carbonico ottenuto	0g,813	0g,112	0g,946	0g,874

I quali tradotti in centesimi e confrontati coi numeri dedotti dal calcolo della formula danno:

CALCOLO			ESPERIENZA			
			1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a
C ¹⁴	84,00	66,42	67,08	67,04	65,74	66,02
H ⁷	7,00	5,53	5,67	5,94	5,77	5,67
Ch	35,46	28,05				
	<u>126,46</u>	<u>100,00</u>				

Il gas acido cloridrico agisce dunque sul benzalcole, come fa sull'alcole vinico ed i suoi omologhi. Difatto

Ho già fatto notare che il cloruro di benzetile col riscaldamento sviluppa acido cloridrico, e lascia per residuo una sostanza resinosa. Questa dai suoi caratteri pare identica col metabenzeterene nC^{14}H^6 (1); e laddove una tale identità venisse confermata da nuove esperienze, la decomposizione sarebbe espressa dall'equazione:

In tal caso il cloruro di benzetile si comporterebbe come i corrispondenti eteri omologhi dell'etere etilico.

Ossido doppio di etile e di benzetile.

(Sin. Etere etilo-benzetilico)

Il cloruro di benzetile può venire distillato in contatto d'una soluzione acquosa concentratissima di potassa senza che si decomponga sensibilmente; ma se si fa bollire per qualche tempo con una soluzione di potassa nell'alcole in un apparecchio disposto in modo che il liquido distillato possa ricadere nella soluzione alcalina a misura che si condensa, si formerà ben presto un deposito solido di cloruro di potassio e nella soluzione si troverà dell'etere etilo-benzetilico.

Per estrarlo si evapora con un po' di acqua la soluzione alcolica filtrata sinchè siasi divisa in due strati, dei quali l'inferiore è una soluzione concentratissima di potassa alla cui superficie galleggia l'etere misto.

Si distilla raccogliendo ciò che passa a 185° ; si dissecca sul cloruro di calcio fuso, e si rettifica. È un liquido scolorito, mobilissimo, più leggiero dell'acqua, nella quale è insolubile. Si mischia

(1) Nuovo Cimento I. 84.

all' alcole ed all' etere; ha un grato odore etereo, e bolle senza decomorsi a 185°.

Sottomesso all'analisi, ha dato i risultati seguenti:

	1. ^a	2. ^a
Materia impiegata	0g,363	0g,325
Acqua prodotta	0g,292	0g,274
Acido carbonico ottenuto	1g,049	0g,950

Traducendo questi risultati in centesimi, e confrontandoli con quelli dedotti dal calcolo della formula si ha:

CALCOLO			ESPERIENZA		
			1. ^a		2. ^a
C ¹⁸	108	79,41 . . .	78,81 . . .		79,69
H ¹²	12	8,82 . . .	8,92 . . .		9,05
O ²	16	11,77			
	<u>136</u>	<u>100,00</u>			

La formazione di questo etere misto è rappresentata dall'equazione seguente:

Si produce scaldando a bagno-maria in un tubo chiuso una soluzione alcolica d' ammoniaca e di cloruro di benzetile. Facendo passare nel liquido raffreddato una corrente d'ammoniaca, trattando con etere il precipitato che vi si è formato ed evaporando la soluzione eterea si ottiene questo alcaloide in belle lamine splendenti, che si depurano sciogliendole nell' alcole bollente, e facendole cristallizzare per raffreddamento.

È una sostanza bianca cristallizzata in lamine splendenti, poco solubile nell'acqua, e nell'alcole freddo, assai più solubile nell'alcole bollente, solubilissima nell'etere.

La soluzione ha reazione alcalina sulle carte rosse di tornasole. Fonde a 91°,3 in un liquido oleoso scolorito; ad una temperatura

superiore a 360° in parte distilla ed in parte si decompone, sviluppando un odore, che sa ora di benzina, ora di essenza di mandorle amare.

Sottomesso all'analisi mi ha dato i seguenti risultati:

0g,429 di materia hanno prodotto 0g,288 di acqua, e 1g,378 di acido carbonico:

0g,660 di materia hanno dato 21^{cc.} di azoto umido alla temperatura di 21° ed alla pressione di 751^{mm.}

Questi risultati ridotti a 100 parti di sostanza e messi in confronto con quelli calcolati sulla formula, danno:

	CALCOLO		ESPERIENZA	
C ⁴²	252	87,80		87,60
H ²¹	21	7,32		7,45
N	14	4,88		4,93
	<u>287</u>	<u>100,00</u>		

L'idroclorato di tribenzetilammina è pochissimo solubile nell'acqua a freddo, poco più a caldo, solubilissimo nell'alcole. Dalla soluzione acquosa bollente cristallizza per raffreddamento in aghetti.

Versando una soluzione alcolica concentrata di bicloruro di platino nella soluzione alcolica d'idroclorato di tribenzetilammina si depone il cloroplatinato in aghetti cristallini di colore aranciato.

Per averlo puro basta lavarlo con alcole ed etere; 1g,500 di questo cloroplatinato ha lasciato 0g,3005 di platino: ciò che fa 20,04 $\%$. La formula

Da ciò che precede si scorge come l'azione del cloruro di benzetile sull'ammoniaca sia analoga a quella di tutti i corrispondenti eteri degli alcoli $\text{C}^n\text{H}^n + 2\text{O}^2$.

Tenterò di ottenere la monobenzetilammina, e la dibenzetilammina variando le condizioni dell'esperienza. La prima di queste due basi dovrebbe essere identica colla toluidina.

Acetato di benzetile.

(Sin. Etere benzacetico)

Si prepara questo etere versando un volume di benzalcole sciolto

in egual volume di acido acetico concentratissimo in un miscuglio di due volumi di acido acetico. Il liquido dopo pochi minuti comincia ad intorbidarsi, e si formano poco a poco delle goccioline oleose, che vengono a galleggiare alla superficie. Si raccoglie questo olio, si lava con acqua e con una soluzione di carbonato alcalino, si dissecca sul cloruro di calcio fuso, e si distilla raccogliendo la parte che bolle a 210° . Essa è l'acetato di benzetile.

Può anche prepararsi quest'etere per doppia decomposizione facendo bollire una soluzione alcolica d'acetato di potassa, e di cloruro di benzetile (1).

L'acetato di benzetile è un olio più denso dell'acqua e scolorito, il quale rifrange fortemente la luce, è insolubile nell'acqua e nell'acido acetico, solubile nell'alcole e nell'etere. Il suo odore è soavissimo, e rammenta l'essenza di certe specie di pere. Bolle a 210° .

Mi ha dato all'analisi i risultati seguenti:

	1. ^a	2. ^a
Materia impiegata	0g,588	0g,436
Acqua prodotta	0g,369	0g,287
Acido carbonico ottenuto	1g,554	1g,155

Traducendo questi risultati in centesimi, e comparandoli con quelli dedotti dalla teoria si ha:

TEORIA			ESPERIENZA		
			1. ^a		2. ^a
C ¹⁸	108	72,00 . . .	72,07 . . .		72,43
H ¹⁰	10	6,67 . . .	6,96 . . .		7,31
O ⁴	32	21,33			
	<u>150</u>	<u>100,00</u>			

La potassa in soluzione acquosa dopo lunga ebollizione decompone l'acetato di benzetile dando acetato di potassa ed alcole benzoico. La decomposizione è più pronta e completa colla soluzione alcolica di potassa (2).

(1) Nuovo Cimento II. 213.

(2) Id. 214.

Benzoato di benzetile.

(Sin. Etere benzo-benzoico)

Il miglior metodo per preparare quest'etere è il seguente. Si mischiano pesi equivalenti di benzalcole e di cloruro di benzoile, e si scalda il miscuglio al bagno-maria; la reazione comincia e si compie al di sotto di 100°. Quando cessa lo sviluppo d'acido idroclorico si lava il prodotto ottenuto più volte con acqua e con una debole soluzione di carbonato di soda, si dissecca nel vuoto, e si pone a cristallizzare raffreddandolo con miscuglio refrigerante. Il prodotto cristallizzato si sprema più volte tra carte suganti in un ambiente freddo.

Il benzoato di benzetile è un corpo solido, bianco, cristallizzato; fonde a circa 22°; la più piccola quantità di materia straniera, che non ne muta sensibilmente la composizione elementare, ne abbassa di molti gradi il punto di fusione. Quando anche è puro resta lungo tempo liquido molti gradi sotto il punto di fusione. Ad una temperatura sopra 340° distilla in piccola quantità, ma la più gran parte si decompone. Si può distillare nel vuoto. Ha un odore appena sensibile a freddo, irritante a caldo.

Mi ha dato all'analisi i risultati seguenti:

	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	5. ^a
Materia impiegata	0g,721	0g,668	0g,277	0g,291	0g,561
Acqua prodotta	0g,382	0g,560	0g,150	0g,151	0g,288
Acido carbonico ott.	2g,087	1g,943	0g,803	0g,847	1g,622

I quali risultati tradotti in centesimi, e comparati con quelli dedotti dalla teoria ci danno i numeri:

TEORIA			ESPERIENZA				
			1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	5. ^a
C ²⁸	168	79,245	78,945	79,327	79,061	79,381	79,066
H ¹²	12	5,660	5,886	5,988	6,013	5,794	5,704
O ⁴	32	15,095					
		<u>212</u>	<u>100,000</u>				

Il benzoato di benzetile disciolto nella soluzione alcolica d'idrato

di potassa dà dopo pochi istanti benzoato di potassa che cristallizza, ed alcole benzoico che resta disciolto nel liquido. La reazione è in apparenza simile a quella che subisce nelle stesse circostanze l'essenza di mandorle amare; solamente col benzoato di benzetile pare che lo sviluppo di calore sia minore.

Conclusioni e considerazioni generali.

Da ciò che ho esposto in questa memoria e nelle altre precedenti sopracitate si deducono le seguenti conclusioni ed osservazioni generali:

1° L'alcole benzoico si comporta come gli alcoli $C^nH^{n+2}O^2$ trasformandosi per l'ossidazione prima in benzaldeide, quindi in acido benzoico; per l'azione degli eterificanti nel benzetere; per l'azione degli acidi in eteri composti.

2° Il benzetere $C^{14}H^6$ corrispondente al metilene, all'etere ecc. subisce nelle stesse condizioni in cui si produce una trasformazione polimerica, probabilmente simile a quella che subisce l'amilene, nelle condizioni nelle quali l'ottenne Cahours (1).

3° Comparando l'azione dell'idrato di potassa sulla benzaldeide e sull'etere benzo-benzoico parerebbe sulle prime, che questi due corpi avendo la medesima composizione elementare, e dando per l'azione dello stesso reattivo con egual prontezza gli stessi prodotti (alcole benzoico, e benzoato di potassa) subiscano la medesima trasformazione. Ma comparando le loro formule dedotte dal loro modo di generarsi, e dalle loro trasformazioni, e dalla densità del vapore si ricava la certezza, che le trasformazioni dell'uno e dell'altro in apparenza simili sieno in fondo differenti. L'etere benzo-benzoico per l'azione dell'idrato di potassa subisce un'unica reazione: si scinde nei due gruppi dei quali vi esistono i residui. L'aldeide benzoica invece in contatto della potassa si divide in due parti, ognuna delle quali subisce una reazione distinta; l'una si muta in benzoato di potassa lasciando liberi due equivalenti d'idrogeno; l'altra fissa quest'idrogeno convertendosi in alcole benzoico per un'azione inversa di quella, che trasforma gli alcoli in aldeidi.

Difatto

Questo ritorno dell'aldeide all'alcole corrispondente non pare sia un fatto ristretto alla serie benzoica, nella quale fu la prima volta osservato, poichè è stato trovato che l'aldeide cuminica e l'anisica si comportano come la benzaldeide (1) dando gli alcoli corrispondenti.

4° L'idrogeno nascente dalla trasformazione del benzalcole in benzoato di potassa agisce su di una porzione del benzalcole stesso convertendolo in toluene C^{14}H^8 . Questa reazione pare sia comune all'alcole cuminico (2).

Lo studio dunque dell'alcole benzoico ci ha tracciata una nuova via, per passare dagli alcoli agli aceteni, più diretta di quella sinora conosciuta.

5° Questo stesso studio ci ha anche fruttato il primo esempio della trasformazione di un acetene nell'alcole corrispondente. Alla speranza da me manifestata in una delle memorie sopra citate, che questa importante reazione divenisse sorgente di nuovi alcoli, rispose il risultato ottenuto da Hoffman e Cahours, i quali produssero col propilene l'alcole acrilico (3), che anche esso, oltre l'alcole benzoico, cuminico ed anisico, è un nuovo esempio di una nuova classe di alcoli.

6° Studiando anche questa serie benzoica si è offerto il primo esempio di trasformazione di un acetene nell'acido da cui deriva. La trasformazione del toluene in acido toluico può considerarsi come una vera sintesi di quest'acido; ed in vero a questo scopo io tentai l'esperienza.

(1) Nuovo Cimento I. 99 — 143.

(2) Nuov. Cim. 244.

(3) Nuovo Cimento III. 49.

Da più anni Piria, nelle sue pubbliche lezioni di Chimica organica fatte nell'università di Pisa, discutendo la teoria di Mitscherlich sulla costituzione dell'acido benzoico, esponeva quelle idee, che ha pubblicato nel fascicolo precedente di questo stesso giornale (1): da più anni egli spingea i suoi allievi ed i suoi amici alla ricerca dei mezzi di accoppiare l'acido carbonico cogli aceteni. Avendomi egli comunicato i risultati delle sue esperienze intorno la genesi delle aldeidi, i tentativi da lui fatti e quelli che si proponeva di fare per accoppiare l'acido carbonico agli aceteni, mi invitava a rivolgere verso questa mira le mie esperienze. Questi impulsi mi mossero a tentare la trasformazione del toluene in acido toluico.

Queste cose io non dissi nella memoria comunicata all'Istituto di Francia; perchè sperava che il prof. Piria, il quale recandosi a Parigi si era incaricato di far presentare la mia memoria, annunziasse nello stesso tempo le proprie esperienze. Egli però nol fece e si limitò ad annunziarle oralmente ai chimici suoi amici. Ho colto volentieri questa occasione per narrare l'origine di una delle esperienze, che io credo tra le più feconde di quelle, alle quali mi abbia condotto lo studio dell'alcole benzoico.

6° Aggiungendo ai mezzi che già si conoscevano per trasformare i termini di una serie in altri termini o della medesima serie o di altre omologhe, quelli che ci sono stati indicati dallo studio dell'alcole benzoico la Chimica ha già risoluto il seguente problema: « dato un termine di qualsiasi serie produrre tutti i termini non solo della medesima serie, ma di tutte le altre omologhe superiori ed inferiori ». Difatto per mezzo di un acetene si può produrre o l'acido da cui deriva, o l'alcole della serie inferiore. Per mezzo dell'acido si può produrre l'aldeide corrispondente, o col mezzo indicato dal prof. Piria nel fascicolo precedente di questo giornale, o per quello adoperato da Chiozza, cioè convertendo l'acido nel cloruro corrispondente, e questo nell'aldeide per l'azione dell'idruro di rame. Dall'aldeide può rimontarsi all'alcole per l'azione dell'idrogeno nascente, e dall'alcole all'acetene derivato dall'acido della serie superiore. Dall'alcole può venirsi anche all'eterene, dal quale ritornare all'alcole. L'eterene può anche prodursi dalla dissossidazione dell'acetone corrispondente all'acido della serie in-

(1) Nuovo Cimento III. 126.

feriore (1). Col progresso della scienza saranno non solo moltiplicate ed accorciate le vie, che conducono dai termini di una serie a quelli delle altre serie omologhe, ma ben anche trovati i mezzi di trasformare i termini di una serie nei termini di altre serie non omologhe. E di già ne abbiamo un esempio nelle trasformazioni del propilene, il quale, grazie ai lavori di Berthelot e De Luca, è nello stesso tempo il generatore della serie propilica, e dell'acrilica; nella prima funzionando da eterene, nella seconda da acetene.

SULLA MANNITE ESTRATTA DAL FRUTTO DEL FICO D'INDIA

(*Cactus Opuntia*); S. DE LUCA.

La pianta del fico d'India (*cactus opuntia*) è abbondantissima nella Calabria ed in Sicilia, come pure in moltissimi siti dell'Algeria. I frutti di essa di un sapore aggradevole sono attualmente utilizzati dall'industria per l'estrazione dell'alcole. Le ricerche da noi intraprese fin dal 1852 sul frutto del *cactus opuntia* proveniente dalla Sicilia e dall'Algeria, ci han dato, tra gli altri risultati non ancora pubblicati, i seguenti:

1° Il frutto del fico d'India contiene da 11 a 12 per 100 di sostanze zuccherine separabili dall'azione dissolvente dell'alcole.

2° La quantità d'acqua che si contiene nel frutto anzidetto varia dagli 81 agli 83 per 100. Essa è stata determinata disseccando a 100 gradi il frutto spoglio della corteccia in una stufa di Gay-Lussac.

5° Le sostanze insolubili nell'alcole e non volatili a 100 gradi si sono elevate da 5 a 6,5 per 100. Esse si distruggono per mezzo della calcinazione, lasciando un residuo fisso di poco rilievo, il quale oscilla tra 0,005 e 0,01.

(1) Nuovo cimento II. 474. — La trasformazione dell'acetone in propilene è una reazione simile a quella, che muta l'alcole benzoico in toluene, cioè una disossidazione.