©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

## *Sopra la fenilsinnamina e le sue combinazioni.*

Indagini del **Dott. Giovanni Bizio.**

Dall'azione dell'ammoniaca sopra l'essenza di senape è noto come abbia origine il solfallicarbamide o tiosinnamina, e come da questa per mezzo dell'ossido di piombo o del biossido di mercurio ne derivi la sinnamina. Appresso fu sperimentata sopra la stessa essenza anche l'azione di alcune basi artificiali, e sappiamo che, mediante l'anilina, il Zinin ottenne la feniltiosinnamina, dalla quale stessa, notò egli, potersi coll'ossido di piombo conseguire un nuovo prodotto, che rimase poi privo di alcuna ricerca.

Nell'occasione pertanto, di avere per alcuni particolari miei studii, apparecchiato più derivati dell'allile, e tra questi la stessa feniltiosinnamina, feci anche reagire sopra la medesima l'ossido di piombo collo scopo di averne la nuova sostanza, della quale mi proposi di verificare la composizione e di studiare le proprietà.

Trattai adunque, a mitissima temperatura, una soluzione alcoolica di feniltiosinnamina con ossido di piombo idrato, sino a che una piccola porzione del liquido, saggiato a parte, indicasse compiuta la reazione. Feltrato allora il liquido, e diluito con acqua così che, riscaldandolo all'ebullizione, mantenesse ancora un lieve inalbamento, n'ebbi, col raffreddarsi del liquore, separata la sostanza in una bella cristallizzazione aghiforme, di splendore setaceo. Ridisciolta questa iteratamente nell'alcoole, e separata di bel nuovo da esso nel modo sopra indicato, quantunque presentasse l'apparenza di una sostanza purissima, non lo era però giammai perfettamente, in forza di altra sostanza semiresinosa la quale formasi contemporaneamente alla prima, e viene assieme a questa precipitata in parte per l'acqua dalla sua soluzione alcoolica. Per conseguirla nel grado della voluta purezza, dovetti aggiungere alla sostanza, previamente trattata nel modo testè indicato, tanto etere che bastasse solo a

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

formarne una densa poltiglia; vi toglieva poscia la soluzione eterea mediante compressione fra carta asciugante; scioglieva di bel nuovo il residuo nell'alcoole, dal quale separava al modo solito i cristalli coll'aggiunta dell'acqua; e ripetuto un tale trattamento per due o tre volte riusciva ad avere un prodotto del tutto puro. È certo che in tal maniera ha luogo una perdita notevole, ma per altra via non mi fu dato di venire a risultati soddisfacenti.

E qui nell'accennare le cure che si resero necessarie a condurre la sostanza nel grado di purezza richiesto dallo scopo per cui veniva apparecchiata, merita di essere menzionata una specialità che accidentalmente mi fu dato d'incontrare. Quando si tratta la soluzione alcoolica della feniltiosinnamina coll'ossido di piombo notai che se, durante la reazione, non si abbia la cautela di scaldare il miscuglio niente più in là della temperatura alla quale si vede l'ossido cominciar già ad annerire, si forma una maggior copia di prodotti secondarii, e riesce per conseguenza più difficile, mediante i consecutivi trattamenti, l'averne un prodotto puro. Pensai adunque di poter raggiungere l'effetto medesimo senza opera di calore, abbandonando all'ordinaria temperatura una soluzione alcoolica di feniltiosinnamina con ossido di piombo idrato; ed infatti dopo una settimana, durante la quale veniva solo di tratto in tratto agitato il miscuglio, rinvenni che la reazione era compiuta. Feltrato il liquore alcoolico, e diluitane una parte con acqua, non ebbi però separati i consueti cristalli aghiformi, ma il liquido divenne invece lattiginoso per minute goccioline oleose che rimanevano in esso sospese. Posi allora la soluzione ad evaporare sopra l'acido solforico nel vuoto, e quivi pure non si separò materia cristallina di sorta alcuna, rimanendo solo per residuo una sostanza scorrevole, perfettamente limpida e scolorita, di densità sciropposa. Dopo tre settimane incirca che mantenevasi sotto la campana della macchina pneumatica comparvero alla superficie più cristalli prismatici rettangolari, alcuni de' quali erano lunghi 2 millimetri incirca e larghi $^2/_3$ di millimetro, e che aggregandosi fra loro andavano a costituire altrettante tavole quadrilatere. Sciolti questi nell'alcoole, venivano precipitati dall'acqua sotto la consueta forma di esili aghi, dandosi nelle loro proprietà a riconoscere per la sostanza medesima, la quale sin dapprincipio avrebbe dovuto sotto forma cristallina separarsi per mezzo dell'acqua dalla sua soluzione alcoolica.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Io accenno questo fatto unicamente per la sua specialità, giacchè i cristalli che si sono formati nel corso di due mesi, erano cosa si piccola da non poterne trarre partito per una serie di ricerche.

La sostanza adunque, sopra la quale ho instituito le mie indagini, proveniva dal modo di trattamento che ho per il primo indicato, e si presentava, come già accennai, sotto la forma di esili aghi a lucentezza setacea, untuosi al tatto. Essa è insolubile nell'acqua, e solubilissima così nell'etere come nell'alcoole. Ha un lieve sapore amaro, che lascia poi un senso di raschiamento nelle fauci. Non presenta azione alcuna sulla curcuma, nè sulla carta arrossata di tornasole. Asciugata nel vuoto, non perde punto del suo peso alla temperatura di 100°. Fonde ai gradi 105 senza perdita di peso, e si rappiglia col raffreddamento in una massa pellucida, a tessitura cristallina.

Riferendosi all'origine della sostanza, essa dovea presentare rispetto alla feniltiosinnamina la relazione medesima che la sinnamina riguardo alla tiosinnamina. Disseccata adunque a 100°, ne ho instituita l'analisi elementare, mediante la combustione con ossido di rame che veniva poi compiuta da una corrente di ossigeno somministrato da un gasometro; e n'ebbi il seguente risultato:

0 gr., 3545 di sostanza diedero 0·9875 di acido carbonico, e 0·1990 di acqua.

Per cui in centesimi:

| | Sperienza. | Teoria. | |
|---|---|---|---|
| Carbonio . | 75·97 | $C_{10}$ | 75·95 |
| Idrogeno | 6·24 | $H_{10}$ | 6·33 |
| Nitrogeno | — | $N_2$ | 17·72 |
| | | | 100·00 |

Essa può adunque realmente considerarsi quale il *fenilallilcianamide*, che brevemente diremo *fenilsinnamina*. Rappresentarebbe in altri termini la sinnamina, in cui il terzo atomo dell'idrogeno del tipo è sostituito dal radicale monatomico il fenile, e per conseguenza può considerarsi costituita secondo l'espressione della formula

$$\left.\begin{matrix} C\,N \\ C_3H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

L'equazione seguente dimostra il modo della sua formazione:

$$\underbrace{\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{12}\mathrm{N}_2\mathrm{S}}_{\text{Feniltiosinnamina.}} + \mathrm{Pb}_2\mathrm{O} = \underbrace{\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{10}\mathrm{N}_2}_{\text{Fenilsinnamina.}} + \mathrm{Pb}_2\mathrm{S} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

Riscaldata questa sostanza al di là del punto della fusione, incomincia tosto a decomporsi con isviluppo di vapori bianchi, grandemente pungenti l'olfato e gli occhi. La maggior parte però del prodotto della distillazione è un liquido denso, scolorito e trasparente, il quale si rappiglia col raffreddamento, e consiste in pura fenilsinnamina che volatilizzò inalterata. Solo in sul finire della distillazione si condensa poca materia oleosa giallastra, nella quale è contenuta dell'anilina. Rimane per ultimo nella storta un lieve residuo carbonioso.

L'acido solforico concentrato scioglie la fenilsinnamina, ed aggiuntavi tosto dell'acqua se ne ha un liquido lattiginoso, dal quale, pochi istanti appresso, separasi una materia viscosa, che si rende poi concreta e fragile.

L'acido nitrico diluito non la scioglie punto. È solubile invece nell'acido nitrico concentrato, il quale poco dopo si fa giallo-brunastro, ed abbandona nel stesso tempo alcune goccioline di una materia oleosa, bruna, che vengono a galleggiare alla superficie del liquido. Se, appena sciolta la fenilsinnamina nell'acido predetto, si diluisca la soluzione con acqua, si separa una materia resinosa gialla, e con essa pochi fiocchi cristallini di fenilsinnamina inalterata.

La fenilsinnamina è insolubile nell'acido valerico, e nell'acido lattico.

È prontamente sciolta dall'acido acetico, dal quale si separa inalterata mediante diluizione con acqua.

Con uguale facilità si scioglie nell'acido butirrico. Diluita ed agitata la soluzione con poco acqua, si separa a goccie un liquido trasparente e scolorito, il quale va mano a mano raccogliendosi al fondo. Aggiuntavi nuova quantità di acqua, svanisce il liquido predetto, e sotto la consueta forma di fiocchi cristallini, precipita la fenilsinnamina inalterata. Attesa la solubilità dell'acido butirrico in ogni proporzione di acqua, non potea esser originato quel liquido (il quale reagisce acidissimo) che da una combinazione dell'acido colla fenilsinnamina. Collocai adunque ad evaporare, in una campana

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sopra la calce, una soluzione di fenilsinnamina nell'acido mentovato; ma nel residuo dell'evaporazione non restava punto di acido ad essa combinato.

Collo stesso acido ossalico non mi venne dato di conseguire combinazione alcuna. Mescolata una soluzione alcoolica di questo acido con altra soluzione alcoolica di fenilsinnamina, n'ebbi colla evaporazione sopra l'acido solforico un residuo cristallino, il quale non consisteva che in un miscuglio delle due sostanze.

L'acido cloridrico concentrato si manifesta ne' primi istanti senza azione sopra la fenilsinnamina; ma i cristalli di essa non tardano tuttavia a perdere in seno di quest'acido il loro splendore, e ad agglutinarsi poscia in una massa bianca e viscosa che viene a galleggiare alla superficie del liquido. Parte della fenilsinnamina trovasi però sciolta nell'acido, e può venire da esso separata per mezzo dell'acqua.

Sottoposi anche una certa quantità di fenilsinnamina ad una corrente di gaz acido cloridrico secco. Essa si ammollisce tosto, e si conglutina in una materia pellucida, la quale nella consistenza e nell'aspetto ricorda lo spermaceti. Questa materia è insolubile nell'acqua, dalla quale è solo resa opaca; si scioglie invece nell'alcoole, che diluito poscia con acqua abbandona cristalli di pura fenilsinnamina.

La materia stessa, riscaldata a bagno d'acqua, fonde in un liquido scorrevolissimo; ma volatilizzato che sia l'acido cloridrico rappigliasi tosto in altrettanti mamelloni, costituiti da cristalli aghiformi disposti intorno ad un centro, i quali non consistono che in fenilsinnamina inquinata da poco acido cloridrico.

Riscaldata invece ad una temperatura superiore ai 100° si decompone, e fra i prodotti che ne risultano è agevole il notare la presenza del cloruro di anilina.

I differenti saggi tentati adunque per condurre la fenilsinnamina ad unirsi con qualche acido dimostrano che, quand'anche con alcuno di essi fosse mai avvenuta una combinazione, non è dato di poterlo con sicurezza precisare, giacchè tratterebbesi sempre di una unione sì labile che i mezzi adoperati per togliere l'eccesso dell'acido, sarebbero sufficienti a scomporre anche la combinazione formatasi. Passai quindi a vedere se per altra maniera di composti si potesse conseguire qualche dato, dal quale trarne un lume maggiore sopra la

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

vera natura della sostanza esaminata, e raffermarne con precisione l'equivalente.

Lievemente acidulata pertanto con acido cloridrico una soluzione alcoolica di fenilsinnamina, vi aggiunsi un eccesso di soluzione di cloruro di platino, senza però che, nè anche dopo un lungo riposo, si separasse precipitato di sorta alcuna. Collocai allora il liquido ad evaporare sotto la campana della macchina pneumatica, e n'ebbi così un residuo sciropposo, nel quale, dopo un mese che restava sotto la campana stessa, non appariva indizio di cristallizzazione alcuna. Tolto perciò di là, senza speranza di averne un risultato, dopo tre giorni che trovavasi al libero contatto dell'atmosfera sotto una semplice campana atta a guarentirlo dalla polvere, rinvenni che alla superficie erasi formata una crosta cristallina, partendo dalla quale tutta la massa erasi poi in breve assodata in un insieme di minuti cristalletti. Essi sono solubili così nell'alcoole come nell'etere, per cui, a togliervi l'eccesso del cloruro di platino, aggiuntavi pochissima acqua, mi valsi della compressione fra carta asciugante, iterando il trattamento finchè i cristalli fossero del tutto puri. In tale stato presentarono essi una tinta giallo-ranciata, ma la loro forma è così irregolare per mancanza di angoli e di spigoli bene determinati, da non potersi in verun modo stabilire; per il maggior numero posseggono, nella loro irregolarità, forme più o meno globulari, per cui si può ammettere che verosimilmente appartengano al sistema esaedrico.

Riscaldati questi cristalli alla temperatura di 100°, si fanno dapprima bruni, anneriscono poi del tutto prolungandone lo scaldamento, ed ammolliscono per ultimo e gonfiano così da agglutinarsi assieme, e rappigliarsi poscia col raffreddamento in una massa nera e spugnosa.

Un' analisi dei medesimi non mi diede risultati soddisfacenti; ed infatti potei accertarmi che vi si trovava mescolata della fenilsinnamina, separatasi senza incontrare combinazione col cloruro di platino.

Ripetei perciò un tale sperimento mescolando una soluzione alcoolica ed acidulata di fenilsinnamina ad un grande eccesso di questo cloruro. Ottenuto come la prima volta, mediante l'evaporazione nel vuoto, un residuo sciropposo, e lasciato ancora per qualche giorno sotto la campana della macchina pneumatica, lo esposi appresso alla libera azione dell'atmosfera, e quivi, dopo una settimana rinvenni

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

tutta la massa ripiena di minuti cristalletti, i quali però, in luogo di presentare il colore giallo-ranciato de' primi, erano tinti in un bel rosso granato. Depurati dall'eccesso del cloruro di platino nel modo tenuto nel primo saggio, disseccati nel vuoto sopra l'acido solforico, e sottoposti all'analisi, mi diedero i seguenti risultati:

I. 0 gr., 3130 di sostanza diedero 0·3795 di acido carbonico, e 0·0855 di acqua.

II. 0 gr., 7405 di sostanza diedero 0·8770 di cloruro d'argento.

III. 0 gr., 9140 di sostanza diedero coll'arroventamento 0·2470 di platino metallico.

E perciò in centesimi:

| | Sperienza. | | | Teoria. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | | |
| Carbonio | 33·07 | — | — | $C_{10}$ | 32·95 |
| Idrogeno | 3·04 | — | — | $H_{11}$ | 3·02 |
| Nitrogeno | — | — | — | $N_2$ | 7·69 |
| Cloro | — | 29·28 | — | $Cl_3$ | 29·24 |
| Platino | — | — | 27·02 | Pt | 27·10 |
| | | | | | 100·00 |

Questo sale è adunque il cloruro doppio di platino e di fenilsinnamina, quale lo dimostra la seguente sua formola:

$$N \left\{ \begin{matrix} C\,N \\ C_3H_5 \\ C_6H_5 \\ H \\ Cl \end{matrix} \right\} + PtCl_2.$$

In quanto poi alla circostanza che, dopo avere evaporata la soluzione nel vuoto, la cristallizzazione di questo sale si compia solo sotto l'influenza del libero contatto atmosferico, è cosa indubitata. La seconda volta infatti che io ebbi ad apparecchiarlo, prima di esporlo all'atmosfera ne separai una piccola parte in un vetro di orologio, che collocai sotto una campana con cloruro di calcio. Erano già scorsi più giorni che, nella massa principale esposta all'aria eransi formati i cristalli, senza che nella piccola quantità

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mantenuta sopra il cloruro di calcio vi fosse traccia di cristallizzazione. Tolto allora di là, ed esposto al contatto dell'atmosfera, siccome trattavasi di poca sostanza, essa perdette la sua trasparenza nello spazio di mezz'ora incirca, rendendosi come lattiginosa, e nel corso della giornata medesima era già ripiena di cristalli. Io credo non potersi attribuire tale fenomeno senonchè all'azione dell'umidità atmosferica, la quale, venendo assorbita, induce nel liquido, ridotto prima al massimo di concentrazione nel vuoto, quel lieve grado di diluizione acquosa sufficiente a far separare sotto forma cristallina il composto, per se insolubile nell' acqua. Un atmosfera secca vedemmo infatti essere del tutto inerte nella produzione di un tal fenomeno; per cui non può questo entrare nella serie di que' fatti analoghi, e ad ogni modo pure ben differenti, i quali trovano la loro ragione nel contatto dell' aria, quale semplice forza di urto molecolare.

La fenilsinnamina può somministrare eziandio una combinazione col bicloruro di mercurio. Mescolai una soluzione alcoolica di fenilsinnamina con un eccesso di soluzione, pure alcoolica, di bicloruro di mercurio. Da un tale miscuglio non si separò sostanza alcuna; ma collôcato poscia il liquido nel vuoto, sopra l'acido solforico, mano a mano che l'alcoole evapora si vede formarsi lungo le pareti della capsula, a modo di strie longitudinali, una sostanza solida, opaca, bianco-gialliccia, la quale termina col coprire tutto il fondo della capsula stessa. Evaporato che fu tutto l'alcoole essa si fece pellucida ed un po' molle, ma ritornò nuovamente opaca, e del tutto soda e fragile coll'infondervi altro alcoole, e tale poi si mantenne col disseccamento.

Questo composto, il quale si presenta in istato amorfo, a tessitura quasi granellosa, è pressochè insolubile nell'etere e nell'alcoole, e non viene punto alterato dall'acqua; così che vi può esser tolto l'eccesso del sale di mercurio tanto coll'acqua come coll'alcoole. Fonde ad una temperatura inferiore al punto di ebullizione dell'acqua. A $+ 100°$ comincia già a decomporsi, ed imbrunisce. A contatto dell'acido solfidrico la sua tinta non viene mutata. Disseccato nel vuoto sopra l'acido solforico, ed eseguita la determinazione del mercurio in esso contenuto, ebbi i seguenti risultati:

I. 0 gr., 7590 di sostanza diedero 0·3550 di mercurio metallico; il che equivale a 46·77 per cento di mercurio.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. 0 gr., 5375 di sostanza diedero 0·2525 di mercurio, equivalente a 46·98 per cento.

Questi numeri si accordano colla formola

$$N \left\{ \begin{array}{l} \text{Є}\,N \\ \text{Є}_3 H_5 \\ \text{Є}_6 H_5 \end{array} \right. + 2\,Hg\,Cl,$$

nella quale il calcolo somministra 46·62 per cento del predetto metallo.

Singolare poi è la grande mobilità di aggregazione molecolare manifestata da questo composto. Io indicai infatti poco dianzi la forma sotto cui mi venne separato dal liquore alcoolico. Altra volta che ripetei il saggio medesimo, compiuta l'evaporazione dell'alcoole, la sostanza, la quale come al solito era solida ed opaca, si tramutò senz' altro in un liquido viscoso, trasparente, giallastro, del tutto simile nell'aspetto ad una densa mucilaggine di gomma. Versatovi dell'alcoole si fece tosto di bel nuovo opaca, rappigliandosi di primo tratto in una materia elastica, che appresso si rese del tutto soda e fragile.

In altro sperimento, nel quale il composto erasi ugualmente tramutato in un fluido viscoso, lasciatolo sotto una campana con acido solforico si rappigliò nuovamente da se stesso nel corso di alcuni giorni in una massa solida granellosa. Trattato allora con alcoole, per togliervi l'eccesso del bicloruro di mercurio, rimase una sostanza semipellucida, molle ed elastica, la quale non veniva questa volta indurita dall'alcoole, ma lo era bensì appresso dal contatto dell'acqua. Nell'alcoole poi adoperato a togliere l'eccesso del cloruro si trovò questa volta esservi molta parte del composto disciolta, avvegnachè, come notai più sopra, si fosse sempre manifestato quasi insolubile in questo liquido. Aggiuntavi dell'acqua, la soluzione si rese densamente lattiginosa, e la materia andò poi lentamente depositandosi così da essere dopo qualche giorno solidamente aggregata nella consueta sua forma al fondo del vase; trattata allora con alcoole non era più in esso solubile.

La proporzione del mercurio, nei prodotti avuti in questi varii casi, si trovò sempre costante; per cui non possono tali fenomeni attribuirsi che a semplici modificazioni molecolari, nelle quali non è

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

forse estranea l'influenza di una diversa temperatura, o la presenza di un eccesso più o meno grande di bicloruro di mercurio.

Avea per ultimo tentato se dalla fenilsinnamina si potessero anche conseguire combinazioni appartenenti al tipo dell'ossido di ammonio idrato, ma una soluzione di essa, mescolata con ioduro di etile, non formò combinazione alcuna, nè dopo molti giorni di contatto alla temperatura ordinaria, nè dopo più ore di riscaldamento ai 100° in tubo chiuso alla lampada. Sotto lo scaldamento essa subì piuttosto una parziale alterazione, che diede perciò luogo ad alcuni prodotti secondarii.

---

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44_2

Autor(en)/Author(s): Bizio Giovanni

Artikel/Article: Sopra la fenilsinnamina e le sue combinaxioni. 75-86