

63. RICERCA DELL'ACIDO MALEICO CON BENZIL-ISOTIUREA.

Per alcune esperienze in corso era necessaria una reazione che permettesse la identificazione rapida dell'acido maleico in una soluzione acquosa contenente altri acidi organici.

Come è noto, l'acido maleico è facilmente solubile, a temperatura ordinaria, in acqua, in alcool, in molti solventi organici, insolubile in etere solforico ed in benzene e non ha reazioni colorate o specifiche. La sua identificazione a mezzo del sale di piombo, di calcio, ecc., non sarebbe stata agevole specie nel caso in esame per la contemporanea presenza di altri acidi organici.

Ho ritenuto perciò opportuno utilizzare, per la ricerca, una delle sostanze organiche, consigliate da vari sperimentatori, per ottenere con acidi organici la formazione di prodotti di addizione o di sali insolubili e che nel tempo stesso soddisfacesse le condizioni di precipitare la maggior parte dell'acido maleico lasciando gli altri acidi in soluzione, e consentisse inoltre la facile esecuzione della reazione e la identificazione rapida del prodotto di precipitazione.

Per le prove eseguite, ho ottenuto risultati soddisfacenti con la benzilisotiurea, che, come è noto, venne studiata da Bernthsen ⁽¹⁾ ed ottenuta pura da Werner ⁽²⁾, il quale osservò per primo che può fondere sia a 146° che a 173° per dimorfismo, come confermarono con estese ricerche Lecher ⁽³⁾ e collaboratori.

Chambers e Scherer ⁽⁴⁾ impiegarono il cloridrato di benzilisotiurea per riconoscere alcuni acidi naftalinsolfonici, Hann ⁽⁵⁾ per caratterizzare l'acido p-fluoro-benzensolfonico; Rugeley e Johson ⁽⁶⁾ per identificare l'acido succinico. Più tardi Donleavy ⁽⁷⁾ con il cloridrato di benzilisotiurea ha preparato i corrispondenti sali di alcuni acidi organici e ne ha descritto le caratteristiche ed il metodo di preparazione che è il seguente: alla soluzione acquosa o alcoolica concentrata del sale sodico o potassico

dell'acido organico si aggiunge un piccolo eccesso di soluzione alcoolica al 15 % di cloridrato di benzilisotiurea, quindi si raffredda la mescolanza con ghiaccio, si raccoglie il precipitato e si ricristallizza dall'alcool etilico.

Weibel e Lillelund (*), ai quali era sfuggito il precedente lavoro di Donleavy, hanno preparato pure una serie di sali di acidi organici operando nel modo seguente: 0,01 dell'equivalente di acido da identificare viene disciolto in 10 cm³ di acqua o, se l'acido è poco solubile, nella minor quantità possibile di acqua calda. Alla soluzione aggiungono alcune gocce di rosso metile e di idrato sodico normale fino a viraggio dell'indicatore; quindi due gocce di acido cloridrico normale e g. 2 di cloridrato di benzilisotiurea in cm³ 10 di acqua. Il sale spesso precipita quasi subito ma è meglio raffreddare la mescolanza con ghiaccio. Il precipitato viene raccolto alla pompa e cristallizzato dall'alcool diluito.

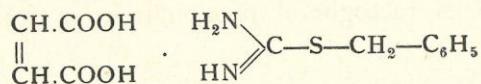
La differenza tra i due metodi consiste che nel primo si opera in ambiente neutro, mentre nel secondo in ambiente appena acido per acido cloridrico; in entrambi i metodi è consigliato di ricristallizzare dall'alcool dato che i sali ottenuti con il cloridrato di benzilisotiurea ed acidi organici tendono ad idrolizzarsi oppure a trasformarsi in benzilmercaptani se ricristallizzati da soluzione acquosa.

Nel caso in esame essendo presenti in soluzione acquosa gli acidi succinico, malonico e maleico operando con l'un metodo o con l'altro il cloridrato di benzilisotiurea avrebbe precipitato sotto forma di sali gli acidi presenti nella soluzione. Da ciò la necessità di modificare i metodi predetti e dopo alcuni tentativi sono riuscito a separare l'acido maleico trattando 50 cm³ della soluzione naturalmente acida, e contenenti circa l'1 % di acido succinico, malonico e maleico con 20 cm³ di soluzione acquosa al 4 % di cloridrato di benzilisotiurea. Si agita e si lascia in riposo a temperatura ambiente. Dopo qualche ora cristallizza il maleato di benzilisotiurea, che raccolto alla pompa e cristallizzato dall'alcool fonde a 173°.

L'analisi del prodotto corrisponde per il composto di addizione di una molecola di benzilisotiurea con una molecola di acido maleico:

trov. %: N 9,85; per C₁₂H₁₄O₄N₂S calc. %: N 9,21.

A tale composto che è da considerare come maleato acido di benzil-isotiurea si può assegnare la seguente formula:



Il maleato acido di benzilisotiurea non contiene acqua di cristallizzazione.

Lo stesso risultato si ottiene se in soluzione sono contemporaneamente presenti gli acidi formico, acetico, tricloroacetico, lattico, tartarico, citrico e se è pure presente il 0,5 % di acido cloridrico. Se come precipitante si impiegano g. 2 di cloridrato di benzilisotiurea disciolti in circa 25 cm³ di acqua la precipitazione dell'acido maleico, a temperatura ordinaria, avviene subito con rendimento dell'85 % da soluzioni che contengono l'1 % di acido; comincia dopo 15 minuti ed è completa dopo circa due ore da soluzioni a 0,50 %, mentre ha inizio dopo 3 ore da soluzioni a 0,15 % di acido maleico.

Ho notato pure che la soluzione acquosa all'1 % di acido ossalico o le soluzioni idroalcoliche all'1 % di acido benzoico e salicilico, trattati con g. 2 di cloridrato di benzilisotiurea precipitano dopo almeno due ore dall'aggiunta del reattivo il corrispondente sale, però la precipitazione è lenta ed anche raccogliendo il prodotto dopo molte ore il rendimento non supera il 50 %.

Le soluzioni acquose o idroalcoliche di acido oleico, fumarico, barbiturico, ippurico, gallico, antranilico, ftalico, cinnamico, ftalonico, metilossibenzoico non danno nelle condizioni predette precipitato alcuno.

Per preparare la benzilisotiurea ho seguito le indicazioni di Weibel e Lillielund che sono molto simili a quelle precedentemente date da Chambers e Scherer.

76 g. di tiurea vengono disciolti in 200 cm³ di acqua calda e la soluzione viene diluita con 200 cm³ di alcool a 95° ed aggiunta di g. 125 di cloruro di benzile. Si fa bollire a ricadere a b.m. bollente fino a soluzione del cloruro di benzilisotiurea e cioè per circa 15 minuti, poi si continua l'ebollizione per altri 30 minuti.

Si raffredda per parecchie ore il pallone con ghiaccio: precipita così il cloridrato di benzilisotiurea che viene raccolto alla pompa; si evapora

quindi il filtrato a piccolo volume, si raffredda con ghiaccio e si recupera altra quantità di cloridrato di benzilisotiurea.

Rendimento totale g. 186 corrispondente al 92 %, p. f. del prodotto grezzo 149-150°. Per purificarlo si ricristallizza dall'HCl N/5, impiegando 370 cm³ di acido per g. 186 di cloridrato. Il prodotto cristallizzato fonde a 150-151°.

Hann e Keenan indicano che la benzilisotiurea fonde a 176°. Werner a 174° ed a 142-143° dimostrando che si tratta di modificazioni dimorfe.

La sostanza ottenuta nel modo suddetto ha il p. f. 150-151°, però ricristallizzata da HCl N/20 fonde a 175-176°.

RIASSUNTO

Trattando una soluzione acquosa contenente l'1 % di acido maleico e di altri acidi organici con soluzione di cloridrato di benzilisotiurea precipita solo il maleato di benzilisotiurea.

L'acido ossalico, benzoico e salicilico precipitano solo in parte e dopo almeno due ore. Gli acidi formico, acetico, oleico, malonico, succinico, lattico, tartarico, citrico, gallico, antranilico, ftalico, ecc., non danno nelle condizioni adottate alcun precipitato.

SUMMARIUM

Si quis solutioni cuidam aquosae, in qua centesima pars (1 %) sit acidi maleici aliorumque acidorum organicorum, solutionem addiderit chlorhydrati benzilisotiureae, nihil praecipitabit nisi maleatum benzilisotiureae.

Acida vero assolicum, benzoicum, salicilicum partim modo praecipitant, idque non ante tertiam horam. Acida denique formicum, aceticum, oleicum, malonicum, lacticum, tartaricum, citricum, gallicum, anthranhylicum, phthalicum, nullum, his quidem condicionibus dant praecipitatum.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Ber., 12, 574 (1879).
- (²) J. Chem. Soc., 57, 285 (1890).
- (³) Ann., 438, 169 (1924); 445, 35 (1925).
- (⁴) J. Ind. Eng. Chem., 16, 1272 (1924).
- (⁵) J. Am. Chem. Soc., 57, 2166 (1935).
- (⁶) J. Am. Chem. Soc., 47, 3000 (1925).
- (⁷) J. Am. Chem. Soc., 58, 1005 (1936).
- (⁸) Bull. Soc. Chim., [5], 5, 1153 (1938); [5], 6, 1634 (1939).
- (⁹) J. Am. Chem. Soc., 61, 3251 (1939).

