

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

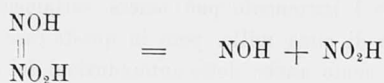
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Chimica. — *Sopra alcune reazioni del nitrossile*. Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO (1), presentata dal Socio CIAMICIAN.

In alcune precedenti comunicazioni noi abbiamo dimostrato che l'acido nitroidrossilamminico, sotto forma di sali, può facilmente scindersi in acido nitroso e nel residuo (NOH)", che noi abbiamo chiamato *nitrossile*, nel senso rappresentato dallo schema:



Il nitrossile, che in tal modo si pone in libertà, può fissarsi direttamente ad altre sostanze che si trovano presenti per fornire composti che si possono riguardare come prodotti di addizione. Così può unirsi alle aldeidi, ai nitrosoderivati, alle ammine ecc. in modo analogo a quanto fa l'ossigeno. In questa Nota riferiremo alcuni esempi che riguardano queste interessanti reazioni, riservandoci di comunicare più tardi i risultati per esteso delle nostre esperienze.

Queste reazioni avvengono tutte con la massima facilità e si compiono a temperatura ordinaria; solamente in alcuni casi, quando si tratta di sostanze che nell'acqua sono poco solubili, un lieve riscaldamento accelera la reazione in modo notevole.

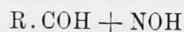
In questa Nota, come ognuno vede, non sono descritte sostanze nuove: nuove sono le reazioni soltanto.

a) Nitrossile ed aldeidi.

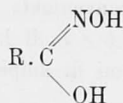
Partendo da una aldeide:



si ottiene il prodotto di addizione:



che è identico all'acido idrossammico.



Questa reazione permette di svelare minime quantità di aldeidi.

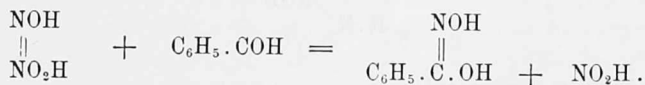
(1) Lavoro eseguito nel Lab. di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

*Aldeide benzoica.*

Alla soluzione acquosa di una molecola del sale sodico dell'acido nitro-idrossilamminico si aggiunge una molecola di benzaldeide. Il miscuglio viene riscaldato verso 50-60° e si agita fino a che tutta l'aldeide è passata in soluzione. Allora si riscalda per breve tempo a fuoco diretto in modo da decomporre piccole quantità del sale sodico che fossero rimaste inalterate, o di trasportare col vapore le ultime tracce di benzaldeide non ancora decomposta. Per aggiunta di poco alcool la reazione si compie in modo rapido, ma in questo caso si formano anche piccole quantità di prodotti resinosi che diminuiscono il rendimento. Il liquido in tal modo ottenuto viene trattato con un eccesso di cloruro di bario; così rimane in soluzione il nitrito e precipita il sale di bario dell'acido benzidrossammico, il quale viene raccolto su filtro e lavato con acqua. Il rendimento è quasi il teorico. Al precipitato in tal modo ottenuto, stemprato in poca acqua, si aggiunge una piccola quantità di metilorange, e quindi si tratta con acido cloridrico diluito fino a che la soluzione tende ad arrossare (l'acido benzidrossammico non arrossa il metilorange). Allora si estrae ripetutamente con etere il quale esporta l'acido benzidrossammico che, dopo una cristallizzazione dallo stesso solvente, è puro.

Azoto per  $C_7H_7NO_2$ , calcolato: 10,22, trovato: 10,28.

La reazione procede evidentemente secondo lo schema:



L'acido benzidrossammico per ebollizione con acido solforico diluito viene scisso in acido benzoico ed idrossilammina. Per raffreddamento si separa l'acido benzoico che si purifica per sublimazione; evaporando il liquido si ottengono grandi cristalli di solfato d'idrossilammina.

*Aldeide anisica.*

Si opera come per l'aldeide benzoica; in questo caso però dal sale di bario, per trattamento con acido cloridrico diluito, si separa subito l'acido idrossammico, poco solubile nell'acqua fredda. Viene purificato ricristallizzandolo un paio di volte dall'acetone.

Azoto per  $C_8H_7NO_3$ , calcolato: 8,38, trovato: 8,53.

*Aldeide piperonilica.*

Si procede come nei casi precedenti; l'aggiunta di poco alcool accelera la reazione. Dal sale di bario, per trattamento con acido cloridrico in presenza di metilorange, si separa subito l'acido piperonilidrossammico che si purifica dall'acetone bollente.

Azoto per  $C_8H_7NO_4$ , Calcolat: 7.73, Trovato: 7.80.

*Aldeide acetica, formica ecc.*

Siccome l'aldeide acetica è solubile nell'acqua, la reazione procede in modo istantaneo ed è accompagnata da notevole sviluppo di calore. Il sale di bario dell'acido acetoidrossamico è solubile nell'acqua e perciò non si può utilizzarlo per la sua purificazione. In questo caso conviene concentrare il liquido e poi riprendere con alcool. Questo scioglie il sale dell'acido acetoidrossammico e lascia indietro il nitrito sodico. Per trattamento con acetato di rame si ha il sale di rame insolubile.

b) Nitrossile e nitrosoderivati.

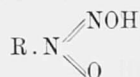
Il nitrossile si addiziona ai nitroderivati.



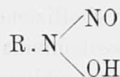
in modo perfettamente analogo a quanto fanno le aldeidi:



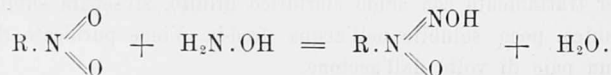
per dare prodotti che appartengono alla classe delle cosiddette nitrosoidrossilamine, alle quali viene attribuita la struttura:



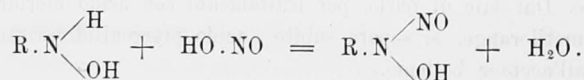
ovvero la forma tautomera:



La prima formola viene giustificata dal fatto che queste sostanze (sotto forma di sali) si formano per azione dell'idrossilammina sopra i nitroderivati (Angeli):



Bamberger preferisce la seconda perchè le stesse nitrosoidrossilamine (allo stato libero) si ottengono anche per azione dell'acido nitroso sopra le idrossilamine:



*Nitrosobenzolo.*

Anche in questo caso si opera come per l'aldeide benzoica. Quando tutto il nitrosoderivato è passato nella soluzione acquosa del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, si tratta il liquido ancora caldo con eccesso di cloruro di bario. In tal modo precipita subito il sale baritico della nitrosifenilidrossilammina che si purifica cristallizzandolo dall'acqua bollente.

Azoto per  $(C_6H_5N_2O_2)_2 Ba, H_2O$ , calcolato 13,82, trovato: 13,68.

Per trattamento con acido cloridrico diluito si mette in libertà la nitrosifenilidrossilammina, identica a quella preparata negli altri modi.

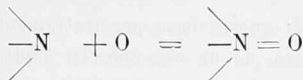
*Nitroso- p-toluolo.*

Si procede come per il nitrosobenzolo. Acidificando con acido cloridrico diluito il sale di bario sospeso nell'acqua, si separa la nitroso-p-tolilidrossilammina, identica a quella che si ottiene secondo le altre reazioni.

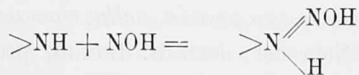
Azoto per  $C_7H_8N_2O_2$ , calcolato: 18,42, trovato: 18,43.

e) Nitrossile ed ammine secondarie (alifatiche).

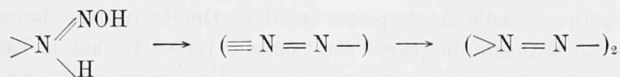
Come è noto, l'ossigeno nelle opportune condizioni può aggiungersi alle ammine per dare gli ossidi:



Finora noi ci siamo limitati a studiare l'azione del nitrossile sulle ammine secondarie alifatiche; nel caso delle ammine aromatiche la reazione si complica in causa del nitrito che contemporaneamente si pone in libertà. Con tutta probabilità, come per l'ossigeno, anche in questo caso in una prima fase della reazione il nitrossile si addiziona all'azoto:



Da questo prodotto intermedio si elimina acqua, e due residui si riuniscono per formare i *tetrazoni*:

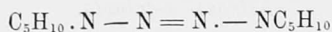


La facilità con cui questa reazione si compie rende improbabile che essa sia preceduta dalla formazione di iponitrito.

*Piperidina.*

Alla soluzione acquosa di una molecola del sale sodico dell'acido nitroindrossilamminico si aggiunge una molecola di cloridrato di piperidina. Riscaldando lievemente a b. m. dopo pochi istanti si separa un olio che per raffreddamento non tarda a rapprendersi in grandi cristalli incolori. Si purifica dall'etere petrolico nel quale è molto solubile. La reazione avviene pure operando in soluzioni molto diluite ed anche a temperatura ordinaria, sebbene per compiersi in questo caso sia necessario un tempo maggiore (qualche ora).

Il prodotto



è identico a quello ottenuto da Knorr per ossidazione con ossido di mercurio dell'idrazina (N — amminopiperidina):



Azoto per  $(C_5H_{10}N_2)_2$ , calcolato: 28,57: trovato 28,77,

Per trattamento con acidi minerali concentrati il prodotto si decompone con grande sviluppo di azoto.

*Conina.*

Anche il cloridrato di questa base per trattamento col sale sodico dell'acido nitroindrossilamminico, dà un olio che con acidi minerali sviluppa notevole quantità di azoto. La piccola quantità del prodotto non ci ha permesso di purificarlo e di analizzarlo, ma le sue proprietà non lasciano il menomo dubbio sopra la sua natura.

Appena potremo disporre dei mezzi necessari, completeremo lo studio di queste interessanti reazioni.

**Botanica.** — *La mesogamia nella comune Zucca (Cucurbita Pepo Lin.).* Nota del dott. B. LONGO, presentata dal Corrisp. R. PIROTTA.

La bella scoperta della *calazogamia (basigamia)*, fatta dal Treub un decennio fa, nelle *Casuarina*, diede l'impulso a nuove ricerche sul percorso del tubo pollinico nelle Angiosperme inferiori. Queste ricerche furono coronate da esito fortunato, in quanto che, non solo veniva trovata la basigamia anche nelle *Betulaceae*, nelle *Corylaceae* e nelle *Juglandaceae*, ma veniva perfino trovato, nelle *Ulmaceae* e nelle *Cannabinaceae*, un modo di percorso del tubo pollinico (*mesogamia*), che segnava il passaggio dalla basigamia