

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



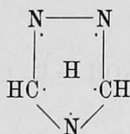
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Pertanto essendo dimostrata l'identità della coppia dei triazoli 1. 2. 4 e 1. 3. 4, e non essendoci nessuna ragione di preferire la formula asimmetrica a quella simmetrica, propongo la seguente formula oscillatoria



Con essa rimangono indeterminate le posizioni delle doppie valenze, dipendendo queste dal punto ove s'immagina fissato l'idrogeno iminico e perciò cinque valenze sono accennate con punti piuttosto che con linee. Con formule simili bisognerà esprimere tutti i *c* derivati e soltanto quando l'idrogeno iminico sia sostituito si avranno allora derivati simmetrici o asimmetrici del triazolo.

È probabile che anche per l'altra coppia di triazoli 1. 2. 3 e 1. 2. 5 esista lo stesso caso di tautomeria, tanto più che le proprietà assegnate da Bladin (1) al suo triazolo 1. 2. 3 non sono molto dissimili da quelle dell'osotriazolo di Pechmann e Baltzer (2). In quest'anno mi propongo di fare uno studio comparativo delle due sostanze. Se l'identità loro sarà dimostrata, anche la nomenclatura dei derivati potrà semplificarsi adoperando i soli nomi di triazolo e osotriazolo ed aggiungendo soltanto il distintivo di simmetrico o asimmetrico quando ne sia il caso.

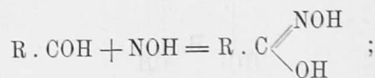
**Chimica.** — *Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Dopo aver dimostrato che l'acido nitroidrossilamminico ed alcuni composti analogamente costituiti (acido idrossilamminosolfonico e benzolsolfonidrossilamminico) possono facilmente cedere il residuo NOH, noi abbiamo eseguito alcune esperienze per vedere se anche altre sostanze, note da lungo tempo, si comportassero nello stesso modo od almeno fossero in grado di fornire il suo polimero più semplice, l'acido iponitroso (NOH)<sub>2</sub>. La ricerca degli iponitriti riesce assai facile; ma nel caso del residuo NOH ci sarebbe stato impossibile svelarne la presenza senza i risultati dei nostri precedenti studi. Noi abbiamo trovato infatti che questo residuo può aggiungersi con somma faci-

(1) Berichte XXVI, 2737.

(2) Liebig's, Ann. 262, pag. 320.

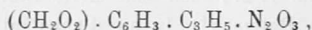
lità a molti composti per trasformarli in sostanze che facilmente si riconoscono per le loro proprietà caratteristiche. Esso si comporta in modo perfettamente analogo all'ossigeno. Fra queste reazioni è particolarmente caratteristica la formazione degli acidi idrossammici per azione delle aldeidi:



la presenza di questi acidi, come è noto, si può rivelare per la intensa colorazione violetta che le loro soluzioni forniscono con cloruro ferrico.

Naturalmente per le nostre esperienze noi non abbiamo scelti i composti a caso, ma bensì abbiamo rivolta la nostra attenzione a quelle sostanze, nella decomposizione delle quali con maggiore probabilità doveva liberarsi il residuo NOH.

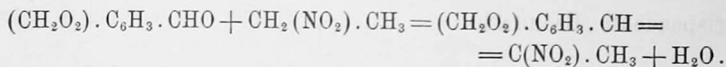
Fra queste ci apparvero subito meritevoli di studio alcuni prodotti di addizione dell'acido nitroso ai composti olefinici. Così l'isosafrolo può addizionare una molecola di anidride nitrosa per dare il corrispondente nitrosito:



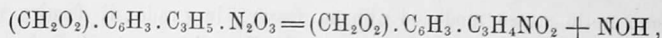
che per azione della potassa alcoolica fornisce un nitrosafrolo<sup>(2)</sup> al quale spetta in modo non dubbio la struttura



giacchè ci è stato possibile di prepararlo anche sinteticamente per condensazione del piperonalio con nitroetano:



La decomposizione del nitrosito dell'isosafrolo, operata dalla potassa, si potrà dunque esprimere per mezzo dell'eguaglianza:



e perciò era prevedibile che il liquido dovesse fornire le reazioni degli iponitriti ed anche quella del residuo NOH.

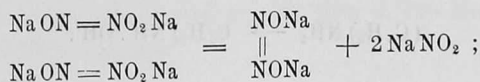
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Angeli e Rimini, Gazzetta chimica, XXVI, a, 7.

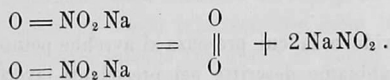
L'iponitrito infatti si può riscontrare per mezzo del sale d'argento ed il residuo NOH operando in presenza di una aldeide.

Anche il nitrosito isomero che deriva dal safrolo si comporta in modo analogo.

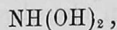
Nelle reazioni in cui prende parte il gruppo NOH, come uno di noi ha recentemente esposto (1), si può ammettere che esso reagisca come tale, oppure si può supporre che esso si comporti come il corrispondente idrato (biossiamoniaca). Che esso si comporti come nel primo caso è necessario ammetterlo, p. e. nella scissione che il sale sodico subisce per azione del calore. In tal modo, come abbiamo descritto a suo tempo, si forma nettamente iponitrito e nitrito.



tale trasformazione, come ognuno vede, presenta una grande analogia con la scissione, effettuata del pari per mezzo del calore, del nitrato sodico in ossigeno e nitrito:



Quando però si opera in presenza di acqua non si può escludere che il residuo reagisca sotto forma dell'idrato



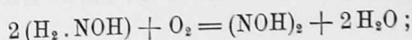
corrispondente all'acido ipofosforoso, tanto più che l'acido ipofosforoso stesso può addizionarsi alle aldeidi.

Prima di eseguire le esperienze dirette ad isolare tale idrato, dati i mezzi limitati di cui possiamo disporre e le difficoltà sperimentali che queste ricerche presentano (2), abbiamo giudicato opportuno effettuare alcune altre esperienze soprattutto per raccogliere nuovi dati sopra alcune reazioni che, a nostro modo di vedere, non sono state studiate in modo esauriente.

(1) Angeli, questi Rendiconti, 1901, 158.

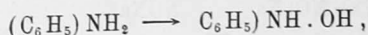
(2) Probabilmente l'idrato  $\text{NH(OH)}_2$  avrà proprietà quasi neutre: infatti esso starebbe fra l'idrossilammina (base debolissima) e l'acido nitroso, molto debole ( $K = 0,045$ ; Schümann, Berl. Berichte XXXIII, 533).

Per azione degli ossidanti, come è noto <sup>(1)</sup>, l'idrossilammina, assieme ad altri prodotti, può fornire acido iponitroso:



anche in questa reazione si può ammettere che in una prima fase si formi il residuo NOH, oppure il suo idrato, e perciò noi abbiamo cercato di rintracciarne la presenza per mezzo dei nuovi reattivi.

Per le nostre esperienze abbiamo giudicato opportuno dare la preferenza all'acido di Caro <sup>(2)</sup>, anche per il fatto che Bamberger <sup>(3)</sup> per mezzo di questo ossidante ha potuto trasformare direttamente l'anilina in fenilidrossilammina:

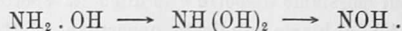


che egli è riuscito ad isolare sotto forma di fenilazoidrossanilide.

Fra i prodotti di ossidazione dell'idrossilammina era quindi prevedibile che si formasse anche l'idrato:



ovvero la sua anidride e la cui presenza si avrebbe potuto svelare per mezzo delle reazioni che abbiamo descritte nei precedenti lavori. Noi abbiamo impiegata una soluzione del reattivo neutralizzata con carbonato potassico, ed una soluzione di solfato di idrossilammina pure resa neutra con carbonato. Al principio si osserva un lieve sviluppo gassoso, la soluzione assume reazione acida e dopo qualche tempo (per lo più 1-2 ore) il liquido non riduce più il reattivo di Fehling (assenza di idrossilammina). Tale liquido per trattamento con le aldeidi (formica, acetica, isopropilica, benzoica e furfurolo) fornisce in modo intenso le reazioni degli acidi idrossammici e quindi con tutta probabilità, fra i prodotti di ossidazione dell'idrossilammina, in questa reazione si forma anche l'idrato ovvero l'anidride corrispondente:



Che la formazione dell'acido idrossammico sia dovuta ad azioni secondarie, vale a dire all'azione dell'idrossilammina sopra l'aldeide (formazione dell'ossima) e successiva ossidazione <sup>(4)</sup> non è ammissibile, giacchè il liquido

<sup>(1)</sup> Thum, Monatshefte XIV, 299.

<sup>(2)</sup> A. von Baeyer, Berl. Berichte XXXII, 3625: XXXIV, 853.

<sup>(3)</sup> Berl. Berichte XXXII, 1676.

<sup>(4)</sup> Bamberger, Berl. Berichte XXXIII, 1781.

che forniva le reazioni degli acidi idrossammici non riduceva il reattivo di Fehling. Riduce invece a caldo il nitrato d'argento ammoniacale (come fanno gli ipofosfiti).

Estraendo il liquido con etere, e quindi trattando l'estratto eterico nel solito modo, non si hanno le reazioni degli acidi idrossammici; il composto non passa quindi nell'etere.

Descriveremo per esteso a suo tempo i risultati delle nostre esperienze.

**Zoologia.** — *Sull'esistenza di una secrezione emessa dalla superficie del corpo dei Cestodi adulti.* Nota di PIO MINGAZZINI, presentata dal Socio TODARO.

Dopo di aver mostrato con metodi più esatti di quelli adoperati dai precedenti autori, che dal corpo degli Elminti intestinali, e prevalentemente da quello dei Cestodi, si può estrarre una sostanza a caratteri fisico-chimici determinati, avente proprietà patogene costanti e quasi immediate, capace anche di produrre, quando venga iniettata in dosi piuttosto elevate, la morte di Uccelli e Mammiferi in tempo relativamente assai breve, e quella quasi istantanea di vari Protozoi quando con questi si ponga a contatto <sup>(1)</sup>, io mi sono occupato di una questione attinente a tale soggetto, quella cioè della dimostrazione dell'esistenza di una secrezione per parte della superficie esterna del corpo dei Cestodi adulti. Infatti una fra le più gravi obiezioni che potesse muoversi alla teoria della velenosità dei Cestodi, era quella dell'esistenza di una secrezione per parte della superficie del loro corpo, che non era stata fin qui dimostrata da alcuno; perchè l'estrazione di una sostanza tossica dagli elementi del corpo dei parassiti intestinali, senza distinzione della sua provenienza, coi metodi che attualmente possediamo, non escludeva la possibilità della sua derivazione da organi e tessuti non secernenti all'esterno, come per quelli di molti animali è stato già dimostrato da diversi sperimentatori. Mi è sembrato per conseguenza necessario di vedere se col metodo istologico potesse dimostrarsi l'esistenza di una tale secrezione esterna dal corpo dei Cestodi adulti, e dagli studi fatti fino ad ora, che esporrò in succinto nella presente Nota, sono giunto a stabilire:

1) che tutta la superficie del corpo dei Cestodi adulti segrega una sostanza che ha un'azione fisico-chimica notevole sul contenuto intestinale dell'ospitatore;

(1) *Ricerche sul veleno degli Elminti intestinali*, in: *Rassegna internaz. Medicina moderna*, anno II, n. 6. Catania, 1901.