

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Io mi limito a ricordare che i nostri giacimenti non sono molto lontani dal Monte Amiata e meno dalle rocce eruttive di Radicofani. Sono ancora da notarsi la vicinanza e l'analogia geologica e mineralogica di altri giacimenti minerari, come: Monte Orsaio, Cetine di Cotorniano ecc. ecc. Finalmente non si deve dimenticare che prossima ai nostri giacimenti è la storica sorgente termale di Petriolo, coronata di putizze, le quali emettono zolfo e silice geysieriana.

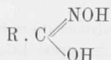
Dalle osservazioni esposte ci sembra che, con tutte le riserve del caso, si possa attribuire l'origine delle miniere di antimonio e di galena a *metasomatismo*. Il cinabro poi deve ritenersi come *d'impregnazione metallifera* del filone quarzoso, con analoga formazione, quantunque con ricchezza diversa, dei filoni quarzosi cinabrifera di Almaden.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici* (1). Nota di A. ANGELI, F. ANGELICO e F. SCURTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Col nome di acidi idrossammici si indicano comunemente i derivati dell'idrossilammina della forma.



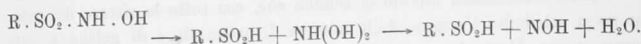
dove R indica un radicale qualunque; a queste sostanze sotto forma di sali, spetta con tutta probabilità la struttura:



nella quale uno o tutti e due gli atomi di idrogeno possono venire rimpiazzati dai metalli. In soluzione alcalina sono molto stabili, mentre i mezzi acidi facilmente li idrolizzano con formazione di idrossilammina e del carboacido. Le ricerche ulteriori hanno dimostrato che anche gli acidi minerali possono fornire con l'idrossilammina composti di struttura analoga; così sono stati preparati l'acido idrossilammiosolfonico, l'acido nitroidrossilammico e l'acido benzosolfoidrossammico; anche a queste sostanze allo stato libero, oppure sotto forma di sali spettano strutture analoghe ai derivati dei carboacidi, però, nel loro comportamento differiscono da questi ultimi in modo notevole. L'acido benzosolfoidrossammico e l'acido idrossilammiosolfonico per azione degli acidi, al pari degli acidi idrossammici del carbonio, si scindono facilmente in idrossi-

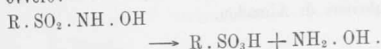
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

lammina e nel corrispondente acido, solforico o benzolsolfonico; l'acido nitrossilamminico invece perde subito una molecola di acqua per dare biossido di azoto. Per azione degli alcali invece tutti e tre si scindono in modo identico: nel residuo NOH che uno di noi ha chiamato *nitrossile* e rispettivamente negli acidi solforoso, benzolsolfonico e nitroso. Queste differenti scissioni operate dai mezzi alcalini, oppure acidi, si possono attribuire alla diversa ripartizione degli elementi dell'acqua:



H OH

ovvero:



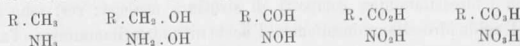
OH H

*Nel primo caso al posto del residuo RSO<sub>2</sub> — nell'idrossilammina si porta un ossidrile; nel secondo invece va un atomo di idrogeno; questo fatto importante, come vedremo in seguito, è di indole generale. Come è noto, nelle ordinarie scissioni (catalisi degli eteri, saponificazione delle ammidi, inversione dello zucchero ecc.) i mezzi acidi, oppure alcalini, conducono sempre agli stessi prodotti finali.*

Il nitrossile, come uno di noi ha posto recentemente in rilievo, si può riguardare come una anidride della biossiammoniaca (1).

Allo scopo di meglio approfondire il meccanismo secondo cui si compiono queste interessanti trasformazioni, noi abbiamo esteso lo studio degli

(1) Ricordando le analogie che esistono fra molti composti che al posto di un atomo di azoto N contengono il residuo HC≡ oppure RC≡, dove R indica un radicale monovalente, si nota che i derivati che l'azoto fornisce con l'idrogeno e con l'ossigeno corrispondono ai prodotti che si ottengono dal carbonio. Ora che Adolfo Baeyer (Berichte XXXIII, 1569) ha completata la serie per i derivati del toluolo si vede subito che a ogni termine dei composti dell'azoto corrisponde un termine analogo per i derivati del carbonio. Prescindendo da ogni formula di struttura, i primi differiscono dai secondi per sostituzione dell'atomo di azoto con il residuo (R. C), dove per brevità R indica C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



Al toluolo corrisponde l'ammoniaca, all'alcool benzilico l'idrossilammina, all'aldeide benzoica il nitrossile, all'acido benzoico l'acido nitroso all'acido perbenzoico di Baeyer l'acido nitrico; oltre alle molte analogie che si osservano fra i termini corrispondenti delle due serie è notevole il fatto che la benzaldeide facilmente si polimerizza per dare il benzoino



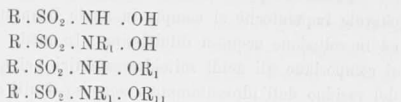
nello stesso modo che il nitrossile



si trasforma in acido iponitroso.

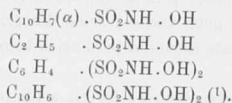
acidi idrossammici cercando anche di utilizzare i risultati cui erano pervenuti altri sperimentatori.

Noi abbiamo incominciate le nostre esperienze sopra gli acidi idrossammici dello zolfo, siccome quelli che più facilmente si prestano a queste reazioni. A tale scopo abbiamo preparati gli acidi



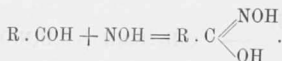
dove R rappresenta un residuo alifatico od aromatico, R<sub>1</sub> e R<sub>11</sub> residui aromatici, alifatici oppure radicali acidi.

Per gli acidi del primo gruppo, analoghi all'acido di Piloty (Berichte XXIX, 1559)

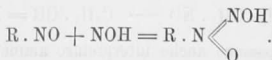


abbiamo potuto constatare che tutti e con eguale facilità subiscono le scissioni perfettamente identiche a quelle presentate dall'acido benzolsolfidrossammico.

Nella scissione alcalina abbiamo operato in presenza di una aldeide che fissava il nitrosile per trasformarsi nell'acido idrossammico:



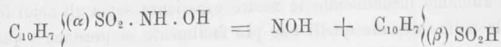
In modo analogo, operando in presenza di nitrosobenzolo, questo si trasforma nella nitrosofenilidrossilammina:



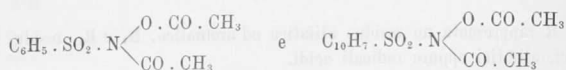
Mentre però l'acido benzolsolfidrossammico viene scisso in acido ben-

(<sup>1</sup>) Questi acidi si possono quasi tutti preparare secondo il metodo di Piloty; noi però abbiamo trovato più conveniente impiegare invece di una soluzione alcoolica di idrossilammina ed etilato sodico, una base che fosse capace di salificare un acido energico quale il cloridrico che si pone in libertà e d'altra parte forse così debole da non scindere gli acidi solfidrossammici che si formano. La piridina corrisponde assai bene allo scopo; in tal modo queste preparazioni sono più rapide, meno costose ed i rendimenti molto maggiori.

zolsolfonico e nitrossile, nel caso dell'acido  $\alpha$ -naftalinsolfoidrossammico assieme al nitrossile si forma l'acido  $\beta$ -naftalinsolfonico:

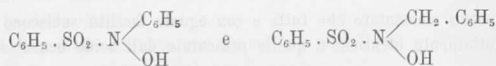


Questa trasposizione del residuo dell'acido solforico è tanto più rimarchevole in quantochè si compie in modo istantaneo, a temperatura ordinaria ed in soluzione acquosa diluitissima. In modo identico, rispetto agli alcali, si comportano gli acidi solfoidrossammici nei quali i due atomi di idrogeno del residuo dell'idrossilammina sono sostituiti con radicali acidi, quali p. e.:

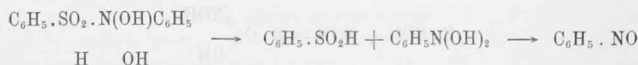


per azione degli alcali queste sostanze vengono dapprima saponificate, si rigenera l'acido solfoidrossammico primitivo, il quale viene tosto scisso nel modo prima accennato. Come è noto, anche l'acido dibenzidrossammico per azione degli alcali viene facilmente saponificato in acido benzoico ed acido benzidrossammico.

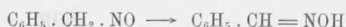
Scissioni analoghe presentano anche gli acidi preparati da Piloty:



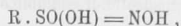
Il primo fornisce acido benzolsolfonico e nitrosobenzolo, che in questo caso corrisponde al nitrossile:



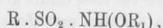
Il secondo fornisce un nitrosotoluolo, il quale naturalmente tosto si trasforma nell'ossima della benzaldeide:



Tali scissioni si possono anche interpretare ammettendo che tutti questi composti, in soluzione alcalina, reagiscano secondo la forma tautomerica:

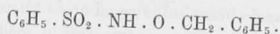


un comportamento molto differente si osserva invece per gli acidi idrossammici della forma:

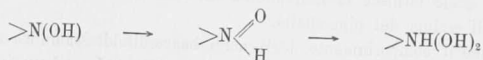


dove R, indica un residuo alcoolico.

Noi abbiamo preso in esame l'acido



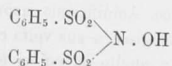
Esso si scioglie negli alcali e dalla soluzione si precipita inalterato anche dopo prolungato riscaldamento. Questo fatto dimostra che affinché gli alcali determinino la scissione è necessario che sia libero l'atomo di idrogeno che nell'idrossilammina appartiene all'ossidrilico. Ancora non ci è ben chiaro a qual ragione sia da attribuirsi tale comportamento; non ci sembra però improbabile che l'ossigeno ossimico, in presenza di alcali, assuma la forma di un ossido:



L'idrossilammina stessa, come è noto, in soluzione alcalina si comporta in tutt'altro modo che in soluzione acida; a questo riguardo ci basti ricordare che il cloridrato di idrossilammina riduce a ferroso il cloruro ferrico, mentre invece, in soluzione alcalina ossida l'idrato ferroso a ferrico (Haber, Berichte, XXIX, 2444). Il prodotto si comporta quindi ad un dipresso come una amide, e le proprietà acide sono senza dubbio dovute all'atomo di idrogeno unito all'azoto, che probabilmente passa al residuo  $SO_2$ .



Per azione ulteriore del cloruro benzolsolfonico sopra l'acido benzolsolfidrossammico, ovvero per ossidazione moderata di quest'ultimo, Piloty ha preparato l'acido dibenzolsolfidrossammico.



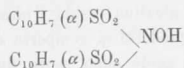
il quale è perfettamente identico ad un acido che Koenigs<sup>(1)</sup> ha ottenuto facendo reagire l'acido nitroso sopra l'acido benzolsolfonico. Evidentemente in questo caso l'acido nitroso reagisce come triossiammoniacca  $N(OH)_3$  e la reazione è analoga a quella che si compie fra solfiti e nitriti.

Siccome le esperienze fatte da Koenigs sopra questo acido interessante sono incomplete, noi abbiamo giudicato opportuno di sottoporlo ad uno studio ulteriore allo scopo di determinare in modo sicuro il suo comportamento e di porre in rilievo le analogie che passano fra esso e l'acido benzolsolfidrossammico. Koenigs e Piloty assegnano all'acido da loro ottenuto il punto di fusione  $109^\circ$ ; noi, invece, sopra un campione purissimo ed analizzato, preparato secondo le loro indicazioni, abbiamo trovato che fonde a  $126^\circ$ ; non sappiamo a qual fatto attribuire tale differenza.

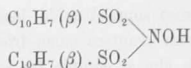
(<sup>1</sup>) Berl. Berichte XI, 615.

Secondo Koenigs, l'acido dibenzosolfoidrossammico per azione degli alcali si scinde di nuovo in acido benzosolfonico ed acido nitroso; egli non descrive l'esperienza ma noi abbiamo potuto convincerci in modo diretto trattando la soluzione alcalina dell'acido con cloruro di bario; precipita subito il sale baritico dell'acido benzosolfonico ed il nitrito rimane in soluzione. Per trattamento con acido solforico Koenigs ottiene un liquido che ha proprietà riducenti; noi abbiamo trovato che tale proprietà è dovuta alla formazione di idrossilammina che noi riuscimmo ad identificare trasformandola nell'ossima del piperonalio. Anche l'acido benzosolfoidrossammico di Piloty per trattamento con acido fornisce idrossilammina che identificammo del pari convertendola nell'ossima del piperonalio.

Sebbene il comportamento degli acidi benzosolfoidrossammico e dibenzosolfoidrossammico rispetto agli alcali sembri a tutta prima alquanto diverso, esaminando attentamente si osserva che esso presenta la più stretta analogia. E questa analogia si rende ancora più manifesta quando si prenda in esame il corrispondente derivato della naftalina

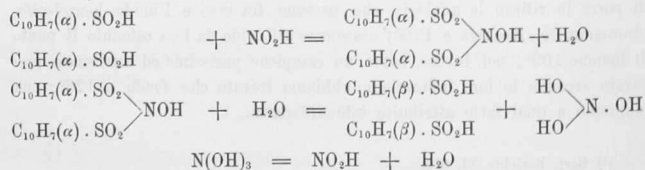


che preparammo per azione dell'acido nitroso sopra l'acido  $\alpha$ -naftalinsolfonico. Il prodotto fonde a 102°. Anche questo acido, al pari dell'acido dibenzosolfoidrossammico, quando venga trattato con alcali si scinde in acido nitroso ed in un acido solfonico; però non si forma l'acido  $\alpha$ -naftalinsolfonico da cui si è partiti, ma bensì l'acido  $\beta$ -naftalinsolfonico in modo precisamente identico come dall'acido  $\alpha$ -naftalinsolfoidrossammico per azione degli alcali si ottiene acido  $\beta$ -naftalinsolfonico. Acidificando nuovamente il liquido, l'acido  $\beta$ -naftalinsolfonico formatosi reagisce a sua volta con l'acido nitroso per dare origine ad un acido isomero a quello da cui si è partiti, l'acido di- $\beta$ -naftalinsolfoidrossammico che fonde a 115°:

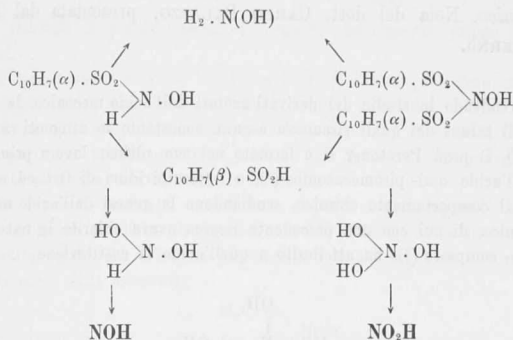


Anche in questo caso, nella scissione alcalina, *all'atomo di azoto per ogni residuo solfonico che si stacca si porta un residuo ossidrilico*:

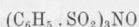
Il seguente schema chiarisce meglio le reazioni:



La stessa reazione e la stessa trasposizione molecolare del residuo solforico avviene come si è detto anche nella scissione dell'acido naftalin- $\alpha$ -solfidrossammico; il seguente specchio illustra bene il completo parallelismo che esiste fra queste interessanti trasformazioni:



Il nitrossile (biossiammoniaca) e l'acido nitroso (triossiammoniaca) si formano quindi per mezzo di reazioni analoghe e che si compiono nell'identico modo. Diremo infine che anche la tribenzolsolfidrossilammina di Koenigs

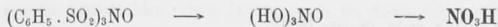


può subire scissioni che con le precedenti presentano grande rassomiglianza.

Per azione degli acidi fornisce idrossilammina che, come nei casi precedenti, noi abbiamo caratterizzata trasformandola nell'ossima del piperonalio:



Per azione degli alcali invece fornisce acido nitrico. In questo caso non ci fu possibile isolare l'acido benzolsolfonico che contemporaneamente si forma, giacchè dovendo insistere nell'ebollizione con alcali non si ottengono che i prodotti di decomposizione. Anche in questa reazione, ad ogni residuo solforico che si stacca, all'azoto si porta un ossidrilite:



Reciprocamente la tribenzolsolfidrossilammina si può preparare per azione diretta dell'acido benzolsolfonico sopra l'acido nitrico.

Il nitrossile, l'acido nitroso e l'acido nitrico si formano quindi per mezzo di reazioni analoghe.