

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Adoperando ora lo stesso metodo tenuto nei due paragrafi precedenti, ci si presentano immediatamente tre varietà della superficie generale; e cioè:

- a) Tutti i cinque punti sieno reali; le 10 rette sono tutte reali;
b) Sieno immaginari coniugati i punti 1, 2. Restano solo 4 rette reali di cui una incontra le altre tre che a due a due non si incontrano fra loro. Ogni retta immaginaria non incontra la propria coniugata, quindi esse non hanno punto reale.

Delle quaterne gobbe ve ne sono 2 formate con una retta reale e tre immaginarie, e 3 formate con due rette reali e due immaginarie coniugate.

Dei 15 piani π ve ne sono tre reali passanti per una stessa retta, e gli altri immaginari, e dei 15 punti P ve ne sono 3 reali situati su di una retta, e gli altri immaginari.

c) Sieno immaginari coniugati i punti 1, 2 e 3, 4. Restano reali solo due rette concorrenti; quattro altre sono immaginarie con punto reale, e le rimanenti quattro sono immaginarie ma senza punto reale. Vi sono 4 quaterne gobbe formate da una retta reale e tre immaginarie di cui due coniugate, e 1 quaterna formata con quattro rette immaginarie coniugate a due a due.

Vi sono 3 piani π reali, non aventi alcuna retta (fra le 10) in comune, e 3 punti P reali situati su rette diverse.

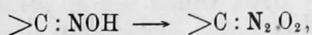
Queste sono le varietà che ci si presentano come le uniche possibili dal punto di vista del nostro metodo combinatorio.

Fisica. — *Sulla natura della pressione osmotica.* Nota di A. BATTELLI e A. STEFANINI.

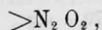
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della canfora* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. V. CASTELLANA.

Lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le ossime di alcuni chetoni terpenici condusse uno di noi e Rimini, ancora nel 1895 ⁽²⁾ alla scoperta dei *pernitrosoderivati*, che stanno in rapporto molto semplice con le sostanze da cui derivano:



dove lasciammo indeterminata la struttura del residuo

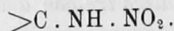


per attendere i risultati delle ulteriori ricerche.

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

⁽²⁾ Berliner Berichte XXVIII, 1077 e seg.

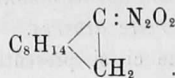
Dello stesso avviso non fu il compianto Tiemann, che quasi contemporaneamente a noi pervenne agli stessi composti; in seguito ad alcune trasformazioni non giustamente interpretate egli concluse che le sostanze in parola sono da considerarsi come *nitrammine* della forma (1):



È superfluo ripetere qui le considerazioni ed i fatti che uno di noi già espose a suo tempo (2) e che non permettono di accettare la formola di struttura proposta dal Tiemann.

Da allora noi abbiamo fatte poche esperienze sopra questo argomento, perchè la nostra attività è stata in gran parte assorbita da altri studi, che, almeno per noi, presentavano un maggiore interesse e nemmeno avremmo pubblicati i presenti risultati, se non ne avesse offerto occasione un lavoro, recentemente comparso, del prof. Roland Scholl del Politecnico di Karlsruhe (3).

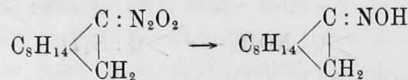
Le nostre ricerche, di cui diamo oggi un breve riassunto riservandoci a più tardi di comunicare i dettagli per esteso, riguardano sopra tutto alcuni prodotti che si ottengono per riduzione della pernitrosocanfora:



Scegliendo opportunamente i mezzi riducenti (4) ed operando nelle volute condizioni, ci fu possibile ottenere una serie di sostanze fra cui finora riuscimmo a caratterizzare: bornilammina, canforossima, azoto, canfene e canfanazina. Per lo più si forma anche canfora; in alcuni casi notammo l'acido nitroso ed un composto che, a caldo, riduce il liquido di Fehling; all'aria si altera ed in causa della piccola quantità non ci fu possibile identificarlo. Operando in presenza di acido cloridrico talvolta si formano anche prodotti clorurati.

La bornilammina, un termine di riduzione profonda, per il caso nostro è priva di significato giacchè è noto che nei pernitrosoderivati almeno un atomo di azoto è unito direttamente ad un atomo di carbonio.

Grande interesse invece presenta la formazione (in soluzione acida) della canforossima:



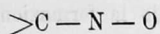
(1) Berliner Berichte XXVIII, 1079 e seg.

(2) Angeli, questi Rendiconti, 1897, vol. VI, 2° sem., pag. 26.

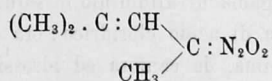
(3) Roland Scholl. Liebig's Annalen, 338, pag. 1.

(4) In alcuni casi, durante il processo di riduzione, i liquidi assumono colorazione violetta.

perchè dimostra che *nei pernitrosoderivati è contenuto l'aggruppamento*

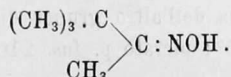


comune alle ossime da cui derivano e da cui si formano per azione dell'acido nitroso. Ciò era d'altronde reso molto probabile dal fatto, scoperto da Harries (1) che il composto:

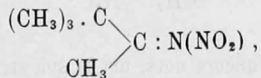


per azione degli alcali viene idrolizzato nelle sostanze che hanno servito a prepararlo, acido nitroso ed ossima dell'ossido di mesitile (2).

La formazione delle ossime nella riduzione dei pernitrosoderivati è stata notata la prima volta dallo Scholl stesso. Trattando infatti con amalgama di alluminio la sostanza che egli chiama pinacolinnitrimmina, egli ottiene in modo quantitativo la pinacolinossima:



Siccome lo Scholl, seguendo le vedute del Tiemann, attribuisce al suo prodotto la struttura (3):



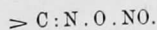
così egli per spiegare la formazione della pinacolinossima ammette che per riduzione si formi in una prima fase *pinacolina* (ovvero pinacolinimmina) ed *idrossilammina*, le quali reagendo fra loro darebbero origine all'ossima della pinacolina.

Bisogna però notare che la formazione quantitativa della pinacolinossima, seguendo questa interpretazione che dà lo Scholl, implica che si formi in modo quantitativo la pinacolina, che in modo quantitativo si formi idrossilammina e che queste due reagiscano fra loro per dare quantitativamente l'ossima della pinacolina. La cosa, come ognuno vede, è poco verosimile. Ma

(1) Annalen der Chemie, 319, 232.

(2) A questo riguardo interessa far notare che anche le isonitrammine di W. Traube possono fornire isonitrosoderivati (Berliner Berichte XXVII, 3293).

(3) Un prodotto analogo è stato preparato anche dalla santonica, da Francesconi ed Angelucci (Gazzetta chimica XXXI (2), 302), i quali, per ragioni che ancora non sono riuscito a comprendere, ammettono che tutte queste sostanze contengano l'aggruppamento:



Angelucci, che per il primo ha ridotto la pernitrosocanfora a bornilammina, sostiene tuttora che i pernitrosoderivati si devono considerare come eteri nitrosi delle ossime.

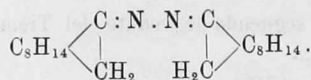
pure ammettendo che questa interpretazione sia esatta, torna invece impossibile spiegare nello stesso modo la formazione della canforossima, per riduzione della pernitrosocanfora.

In questo caso infatti, seguendo l'opinione dello Scholl, bisognerebbe supporre che in una prima fase si formassero canfora ed idrossilammina.

Invece che con amalgama di alluminio in soluzione eterea, noi abbiamo voluto operare in presenza di acido cloridrico; ora è noto che la velocità di formazione della canforossima, da canfora ed idrossilammina, in presenza di un acido energico è nulla ovvero piccolissima (senza pensare che a lungo andare gli acidi minerali tenderebbero a trasformare l'ossima nel nitrile canfolenico) e che l'idrossilammina agisce sulla canfora per dare canforossima solamente in mezzo alcalino ed anche in questo caso con difficoltà; invece la riduzione da noi osservata si compie in brevi istanti ed in presenza di un acido minerale libero, l'acido cloridrico.

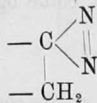
Ciò dimostra che l'interpretazione data da Scholl non è esatta.

Notevole è la comparsa dell'altro gruppo di prodotti: *azoto*, *canfene* e *canfanazina* (p. fus. 185°; picrato p. fus. 210°):

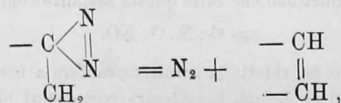


Quest'ultima non era ancora nota, ma la sua struttura rimane stabilita in modo non dubbio perchè trattata con acido solforico diluito subisce l'idrolisi e dà solfato di idrazina e canfora e per il fatto che ci fu possibile ottenere con tutta facilità e con ottimo rendimento la stessa sostanza facendo reagire una molecola di idrazina sopra due molecole di pernitrosocanfora (metodo di Angeli e Rimini).

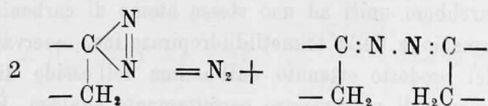
La formazione di questi tre prodotti, per riduzione della pernitrosocanfora, presenta come ognuno vede una grandissima analogia con il comportamento generale dei composti diazoici alifatici. È noto infatti che queste sostanze:



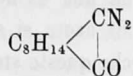
possono perdere tutto l'azoto per dare un prodotto non saturo:



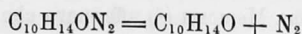
ovvero ne perdono solamente la metà con formazione di *azine* (azocomposti):



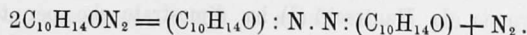
Per mantenersi nei derivati di questo gruppo, come esempio, basti ricordare che parecchi anni addietro, uno di noi, dalla *diazocanfora*



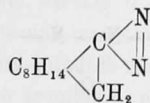
per eliminazione di *azoto* riuscì a preparare il *canfenone* (non saturo):



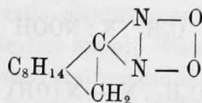
e l'*azina* (azocanfora) corrispondente:



Tale comportamento della pernitrosocanfora dimostra che questa sostanza, nel processo di riduzione, perdendo in una prima fase i due atomi di ossigeno, dà origine con tutta probabilità ad un composto diazoico intermedio, il quale in una fase successiva fornisce i prodotti cui si è accennato. Siccome il residuo da cui tale prodotto deriva non contiene gruppi negativi (1) ed il processo di riduzione può compiersi anche in mezzo acido, le trasformazioni descritte si spiegano nel modo migliore attribuendo al prodotto diazoico intermedio la forma

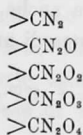


da cui per il pernitrosoderivato ne seguirebbe l'altra (2):



(1) Angeli, Berliner Berichte XXXVII.

(2) Secondo questo modo di vedere, tali sostanze completerebbero la serie:



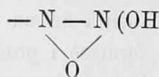
che dai diazocomposti va ai binitroderivati.

già proposta da uno di noi parecchi anni or sono⁽¹⁾ e nella quale i due atomi di azoto sarebbero uniti ad uno stesso atomo di carbonio.

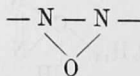
Anche la formazione della trimetildiidropirazolina, osservata da Harries nella riduzione del prodotto ottenuto dall'ossima dell'ossido di mesitile, si spiega bene per mezzo di un processo perfettamente analogo. È noto infatti che i composti diazoici alifatici reagiscono sopra le sostanze contenenti legami multipli per dare derivati del pirazolo.

Che nel processo, scoperto da uno di noi, di isomerizzazione dei pernitrosoderivati uno dei due atomi di azoto si stacchi dal carbonio, non deve recare meraviglia, dal momento che queste stesse sostanze, per mezzo di reazioni che si compiono in modo altrettanto blando, possono perdere tutto il loro azoto.

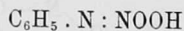
Lo Scholl, nella prima Memoria⁽²⁾ affermava che la sua pinacolinnitrimina rimane inalterata all'azione degli alcali, ma dopo che uno di noi, contrariamente a quanto asseriva Tiemann (la nostra osservazione è stata in seguito confermata da Hantzsch)⁽³⁾ ha dimostrato che per tale mezzo si ottengono isomeri a funzione acida, egli pure ha riscontrato che il suo prodotto fornisce un isomero, nel quale ammette l'aggruppamento:



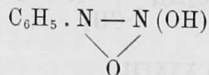
Prescindendo dal valore delle argomentazioni sopra le quali lo Scholl basa tale supposizione, farò notare che oramai è diventata problematica l'esistenza dell'anello:



il quale, più che altro, rappresenta un comodo ripiego. In tal modo per l'acido diazobenzolico:



si arriva allo schema



identico a quello cui si perverrebbe anche per la nitrosifenilidrossilammina (sempre sotto forma di sale), che uno di noi⁽⁴⁾ ha potuto preparare facendo

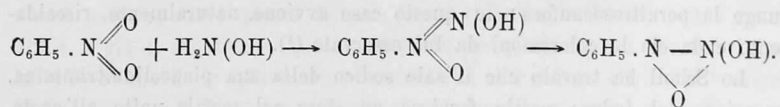
(¹) Questi Rendiconti 1897, vol. VI, 2° sem., pag. 28.

(²) Berliner Berichte XXVIII, 1361.

(³) Ibid., XXXV, 260.

(⁴) Angeli, Berliner Berichte XXIX, 1884.

reagire l'idrossilammina sopra il nitrobenzolo:



Così si finirebbe con l'assegnare una stessa formola di struttura a due sostanze essenzialmente diverse, ciò che a quanto io mi sappia non si è mai verificato nella chimica dei composti azotati.

Lo Scholl asserisce in seguito, che uno di noi ⁽¹⁾ ha trovato un mezzo sicuro (inattività rispetto al diazometano) per stabilire che i pernitrosoderivati sono da considerarsi come vere nitrimmine, ma aggiunge che lo stesso non seppe ricavare altra conclusione. E qui farò osservare al prof. Scholl che io mi sono limitato a giovarmi di questo mezzo diagnostico (diazometano) per dimostrare che la formola proposta da Tiemann non si poteva accettare e che altre conclusioni non ho voluto ricavare perchè i fatti non mi autorizzavano a farlo; e nemmeno Scholl ha saputo fare di più.

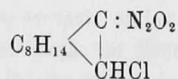
Ancora nella prima comunicazione, uno di noi, contrariamente a quanto Tiemann e Mahla asserivano, aveva detto che la pernitrosocanfora non dà la reazione di Liebermann; nel suo ultimo lavoro lo Scholl sostiene che questa sostanza presenta la reazione in modo perfetto. Nel timore di non aver ancora imparato ad eseguire questo saggio e quindi di essere io dalla parte del torto, ho ripetuta questa reazione ed anche fatta ripetere da qualche collega di altissima competenza: ma la reazione di Liebermann non si potè osservare. Alla soluzione di fenolo puro in acido solforico, ho aggiunta la pernitrosocanfora: non si ha colorazione. Versato il liquido in acqua e trattando con eccesso di idrato sodico si nota una colorazione azzurrognola che tosto scompare. La sostanza non presenta quindi la reazione di Liebermann, e solamente un osservatore superficiale può scambiare per tale il fugace mutamento di tinta accennato. Allo scopo di escludere che la mancanza delle colorazioni che caratterizzano la reazione di Liebermann fosse dovuta ad un'azione ossidante secondaria esercitata dalla pernitrosocanfora stessa, eseguiamo questi altri due saggi: al liquido alcalino azzurro ottenuto da una vera nitrosammina (dalla piperazina) aggiungemmo pernitrosocanfora: il colore rimane inalterato. Al miscuglio di fenolo, acido solforico e della stessa nitrosammina si aggiunse del pari pernitrosocanfora: per trattamento con idrato sodico si ottiene egualmente il liquido azzurro. La pernitrosocanfora non altera perciò la sostanza colorante azzurra e quindi non presenta la reazione di Liebermann.

D'altra parte la differenza dei risultati ottenuti da me e da Scholl si spiega facilmente, giacchè questo chimico ricorre ad un artificio che in questo caso non è permesso: invece di impiegare fenolo puro ed acido sol-

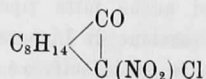
(1) Angeli, questi Rendiconti 1897, vol. VI, 2° sem., pag. 27.

forico, egli versa sopra l'acido solforico fenolo ed acqua ed in seguito aggiunge la pernitrosocanfora: in questo caso avviene, naturalmente, riscaldamento e da ciò le colorazioni da lui osservate (1).

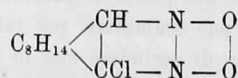
Lo Scholl ha trovato che il sale sodico della sua pinacolinnitrimmina, per azione del joduro metile, fornisce un etere col metile unito all'azoto, perchè bollito con acido cloridrico fornisce metilammina (l'odore di metilammina lo avverte anche senza bisogno di trattare con acido) mentre invece dal sale argentario otterrebbe un etere col metile unito all'ossigeno. A questo fatto lo Scholl attribuisce un'importanza che secondo noi non è affatto giustificata, giacchè egli non determina la struttura di questi eteri e perciò tanto meno stabilisce in quale rapporto essi stieno con la sostanza fondamentale da cui derivano. Nei composti ossigenati dell'azoto, gli atomi sono dotati di un'estrema mobilità: basti ricordare il fatto, da noi trovato, che la cloro-pernitrosocanfora (2):



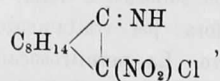
per alternato trattamento con basi e con acidi, fornisce con tutta facilità per lo meno quattro differenti isomeri, il terzo dei quali, la pseudocloropernitrosocanfora, bollito a lungo con acido solforico diluito, si trasforma in un nitroderivato (assieme ad ammoniaca), la cloronitrocandora di Cazeneuve:



Per questa ragione noi attribuiamo alla pseudocloropernitrosocanfora, di proprietà lievemente basiche, una struttura come la seguente:



la quale darebbe anche ragione dell'indifferenza della sostanza rispetto alla maggior parte dei reattivi: come termine di passaggio, fra la pseudocloropernitrosocanfora e la cloronitrocandora noi ammetteremo una sostanza della forma:



la quale darebbe completamente ragione dei prodotti che si ottengono nella

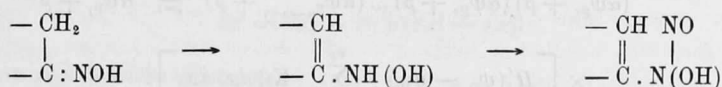
(1) La reazione di Liebermann è senza dubbio dovuta alla formazione di ossidi dell'azoto; perciò nella maggior parte dei casi e con vantaggio, invece di fenolo ed acido solforico, io impiego una soluzione solforica di difenilammina: colorazione azzurra.

(2) Questi Rend. 1903, vol. XII, 1° sem., pag. 428.

scissione operata dall'acido solforico. Che alla pseudocloropernitrosocanfora stessa possa spettare questa formola (come vorrebbe lo Scholl) non è ammissibile e già a suo tempo abbiamo esposto per quali ragioni. Lo Scholl pone in rilievo che nelle nitrammine aromatiche il residuo nitrico può migrare dall'azoto al carbonio; ma noi gli ricorderemo che questa proprietà non è caratteristica delle nitrammine soltanto, giacchè la stessa trasposizione viene anche presentata da alcune nitrosoidrossilammine, che con le prime sono isomere ma di costituzione ben diversa.

Accenneremo infine che anche il modo di formazione della pernitrosocanfora immaginato da Scholl è molto artificioso.

Se non si vuole supporre che in una prima fase l'acido nitroso reagisca sopra le ossime come fanno gli ipocloriti ed ipobromiti, sarebbe assai più semplice ammettere che in questo caso la canforossima si comporti come una idrossilammina (è noto che anche la canforossima per azione degli ossidanti dà prodotti colorati in verde od in azzurro, vale a dire veri nitrosoderivati); come tale, per azione dell'acido nitroso fornirà il corrispondente nitroso-composto:



il quale poi assumerebbe il nuovo assetto di pernitrosoderivato.

Non crediamo con questo d'aver detto l'ultima parola e tanto meno di aver fissata in modo definitivo la formola di struttura della pernitrosocanfora. Una esperienza oramai lunga ci ha imposto un necessario riserbo e ci ha insegnato che si deve essere molto cauti, specialmente quando si vuole dedurre la costituzione dei composti ossigenati dell'azoto studiando i loro prodotti di trasformazione. In questo caso si incontrano sovente difficoltà che sono tanto maggiori quanto più semplice è il residuo azotato e la chimica dell'acido fulminico ne porge il migliore esempio.

Nella Gazzetta chimica faremo seguire i dati sperimentali che si riferiscono alla presente comunicazione.