

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Gr. 0,1222 di sost. diedero gr. 0,1038 di CO₂ e gr. 0,0122 d. H₂O

Gr. 0,1073 di sost. diedero cm³ 11 di N (29°, 766 mm)

Br₃ C₆ H₂ N₂ CN. Calc. c. 22,83; H 0,54; N 11,41.

Trov. * 23,16; * 1,10; * 11,27.

Dalla prova all'oscuro si riottenne il sin-s-tribromodiazobenzolcianuro inalterato. La soluzione precedentemente colorata in giallo, si era colorata però in rossastro.

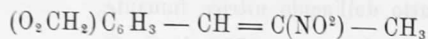
Chimica. — *Sopra i β-nitroisapioli* ⁽¹⁾. Nota di E. RIMINI ed F. OLIVARI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Per azione del cloruro di acetile sul nitrosito di anetolo e successiva distillazione nel vuoto del composto acetilato, il Toennies ⁽²⁾ ottenne un prodotto che erroneamente ritenne per una monossima del dichetone dell'anetolo.

Più tardi Angeli ⁽³⁾ facendo agire la potassa alcoolica sul nitrosito di isosafrolo, preparò un prodotto di natura analoga a quello del Toennies.

In seguito in collaborazione con Rimini ⁽⁴⁾ ne modificò il metodo di preparazione, producendolo cioè per azione della piperidina sul nitrosito.

Il buon rendimento permise uno studio particolareggiato di questa sostanza sino a determinarne la costituzione, che risultò quella di un β-nitroisosafrolo:



costituzione questa che fu poi confermata dallo stesso Angeli ⁽⁵⁾ colla sintesi operata per mezzo del piperonalio e del nitroetano.

Molto posteriormente il Wallach ⁽⁶⁾ il quale, secondo sue dichiarazioni, non conosceva le succitate ricerche di Angeli e Rimini, preparò e studiò il β-nitroanetolo, il β-nitroisosafrolo ed il β-nitrometilisoegenolo, confermando la struttura già data per questi composti.

Lo scorso anno Rimini ⁽⁷⁾ preparò la β-nitroisomiristicina.

Noi abbiamo completato la preparazione dei β-nitroderivati dei composti sinora conosciuti della serie dell'anetolo, e ci siamo indotti a farne oggetto della presente Nota avendo potuto altresì isolare ed identificare una sostanza che in piccolissima quantità accompagna la formazione del nitrocomposto.

Le interessanti ricerche di Ciamician e Silber hanno dimostrato che in natura esistono due diversi apioli, uno nell'olio di prezzemolo, l'altro nel-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Berl. Ber. 20, pag. 2983.

⁽³⁾ Gazz. Chim. Ital. XXII, parte II, pag. 446.

⁽⁴⁾ Gazz. Chim. Ital. XXVI, parte I, pag. 7.

⁽⁵⁾ Gazz. Chim. Ital. XXIX, parte I, pag. 275.

⁽⁶⁾ Liebig's Annalen 332, pag. 305.

⁽⁷⁾ Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

l'olio di aneto, i quali per trattamento con potassa alcoolica o meglio con etilato sodico, danno origine a due nuovi prodotti isomeri, cioè a due isapioli.

Di entrambi questi isapioli noi abbiamo preparato i rispettivi β -nitroderivati.

Il nitrosito d'isapiolo d'aneto, preparato colle modalità indicate da uno di noi ⁽¹⁾, è costituito da una polvere finissima, giallocitrina che fonde con decomposizione verso 134°.

Gr. 0,2405 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Trovato
N = 9,59	9,60

Questo nitrosito, sospeso in alcool, si scioglie con leggero riscaldamento e con svolgimento gassoso nella piperidina; la soluzione per aggiunta di acqua diviene lattiginosa e col riposo lascia un piccolo deposito.

Filtrando e facendo gorgogliare a traverso il liquido filtrato, di colore leggermente giallognolo, una corrente di acido carbonico, si separa un bel precipitato giallo che ricristallizzato dall'alcool fonde a 94°-95°.

La piccola quantità d'isapiolo d'aneto di cui disponevamo (tre grammi) non ci ha permesso di estendere le nostre indagini.

Peraltro una determinazione di azoto, il modo di formazione ed il colore, non lasciano alcun dubbio che si tratti del β -nitroisapiolo d'aneto.

Gr. 0,4116 di sostanza diedero cc. 19,6 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,39

Il β -nitroisapiolo di prezzemolo, che noi abbiamo preparato in modo perfettamente identico, cristallizza dall'alcool in magnifici aghi setacei di color giallo, i quali fondono a 96°.

Gr. 0,4267 di sostanza diedero cc. 19,8 di azoto misurati a 13° ed a 768 mm. di pressione.

In cento parti

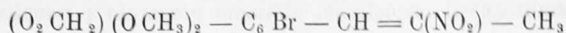
Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,54

Trattando la soluzione acetica di questo nitroderivato con bromo sino a persistenza di colore, versando poi in molt'acqua ed eliminando con anidride solforosa l'eccesso di bromo, si ottiene una polvere lievissimamente giallognola che, riscaldata su lamina di platino, deflagra, e cristallizza dall'alcool in laminette che fondono a 120°.

Il prodotto era in quantità insufficiente per un'analisi; ma dopo quanto uno di noi ha dimostrato a proposito dell'azione del bromo sulla β -nitroiso-

⁽¹⁾ Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

miristicina⁽¹⁾, con tutta probabilità esso è da considerarsi come un bromo-derivato della seguente costituzione:



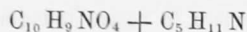
Il β -nitroisapiolo di prezzemolo trattato in soluzione acquosa alcoolica con quantità equimolecolari di cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico, dà origine ad una sostanza perfettamente bianca che purificata, per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fonde a 160° ed all'analisi dà numeri i quali concordano con quelli richiesti dall'apiolaldossima.

Gr. 0,3593 di sostanza diedero cc. 19 di azoto misurati a 13° ed a 765 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{10}NO_3$	Trovato
N = 6,22	6,29

Parecchi anni or sono, Angeli in collaborazione con uno di noi ebbe a dimostrare che dalle acque madri della preparazione del β -nitroisosafrolo, si separa una sostanza bianca, fusibile verso i 134° che deve considerarsi come un prodotto di addizione del nitrocomposto colla piperidina:



Nella preparazione della β -nitroisomiristicina e del β -nitroisapiolo di prezzemolo, ci è stato dato di isolare dalle acque madri oltre del composto di addizione della piperidina, di cui non abbiamo creduto opportuno occuparci, un'altra sostanza la quale si forma in piccolissima quantità.

Per la identificazione ci siamo serviti di quella isolata nella preparazione della β -nitroisomiristicina.

Cristallizzata dall'alcool, in cui è abbastanza solubile, fondeva a 115°; le analisi peraltro hanno posto in evidenza che essa conteneva costantemente tenuissime quantità di azoto da attribuirsi anzichè ad azoto costituente della molecola, ad impurità presumibilmente dovute a tracce del composto di addizione colla piperidina, che l'inquinavano e dalle quali, data la scarsità del materiale, non era possibile liberarla con ripetute cristallizzazioni.

Il punto di fusione, il quale si avvicinava a quello dell'aldeide miristicinica (130°), ci ha fatto dubitare di aver a che fare con questa sostanza e ci ha indotto a trattarla con semicarbazide.

Abbiamo così potuto preparare un semicarbazone poco solubile in alcool e dal quale cristallizza lentamente in minutissimi aghi bianchi setacei che fondono con leggera decomposizione a 215°.

L'analisi ha dato numeri i quali sufficientemente concordano con quelli richiesti dalla formula del semicarbazone nell'aldeide miristicinica.

(¹) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pagg. 408-411.

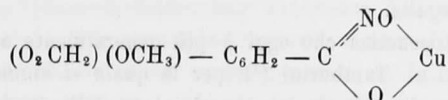
Gr. 0,1596 di sostanza diedero cc. 26,7 di azoto misurati a 25° ed a 735 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Trovato
N = 17,72	18,02

Per meglio stabilire la natura aldeidica della nostra sostanza, l'abbiamo posta a reagire coll'acido benzosolfoidrossilamminico nelle condizioni richieste per tal genere di ricerca (1).

Abbiamo così ottenuto un liquido che, acidificato con acido solforico, dà evidentissima, col percloruro ferrico, la colorazione violetta degli acidi idrossammici; se invece lo si acidifica con acido acetico e si aggiunge una soluzione satura di acetato di rame, si ottiene un precipitato color verde-bottiglia che, lavato su filtro ripetutamente con acqua ed asciugato prima all'aria, poi in istufa a 110° fino a costanza di peso, ad una determinazione di azoto dà numeri i quali conducono alla seguente formula:



Gr. 0,3304 di sostanza diedero cc. 16,6 di azoto misurati a 22° ed a 746 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_7NO_5Cu$	Trovato
N = 5,14	5,75

Il prodotto che si forma nella preparazione del β -nitroisapiolo di prezzemolo, era formato di minutissimi aghi i quali fondevano verso 100°; punto di fusione assai prossimo a quello che Ciamician e Silber diedero per l'aldeide apiolica (102°).

Sia per la esigua quantità del materiale e più ancora in seguito alle ricerche sopra riportate, ci siamo limitati a far reagire una piccolissima porzione della sostanza coll'acido benzosolfoidrossilamminico ed abbiamo poi, col percloruro di ferro, constatata la formazione di un acido idrossammico, fatto questo che depone in modo assoluto sulla natura aldeidica del prodotto in esame.

In seguito a questa dimostrazione delle aldeidi miristicinica ed apiolica, rimane provato che oltre i β -nitroderivati ed i loro prodotti di addizione colla piperidina, per opera di questa base sui nitrositi, si ottengono altresì piccolissime quantità di aldeide, la cui formazione si può spiegare ammettendo un'azione ulteriore della piperidina sul nitrocomposto che, come fu dimostrato a suo tempo, è suscettibile di scindersi, per idrolisi, in aldeide e nitroetano.

(1) Gazz. Chim. Ital. XXXI, parte II, pag. 84.