

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

gliose dell'Eocene medio e che tale ipotesi urta nei particolari a gravi difficoltà. Le fratture con rigetto, che spiegano il contatto brusco tra Eocene e terreni secondari, non sono nel nostro caso il discreditato, vecchio *Deus ex machina* che si vuol far credere, ma fatti realmente esistenti, rifiutando i quali si può andare incontro ad interpretazioni tettoniche inesatte ed arbitrarie. Vedremo in una Nota successiva se l'ipotesi dei carreggiamenti sia meglio sostenibile nella sua applicazione alla Sicilia orientale.

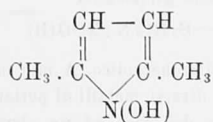
**Geologia.** — *La serie eocenica dell'isola di Arbe in Dalmazia.* Nota del Socio C. DE STEFANI e di A. MARTELLI.

**Chimica.** — *Il più urgente problema della chimica. A proposito di una pubblicazione di Franz Wald.* Nota del Socio R. NASINI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Ricerche sopra gli ossipirroli* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI e di G. MARCHETTI.

Dopo aver studiato il comportamento degli indoli e pirroli rispetto all'azione dell'acido nitroso, abbiamo giudicato opportuno, per dare maggiore generalità alla reazione da noi scoperta, di prendere in esame anche quei derivati nei quali l'idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. La ricerca sopra l'ossifenilindolo di Emilio Fischer (2) ha già fatto l'oggetto di due Comunicazioni presentate a questa Accademia (3); oggi descriveremo brevemente i risultati ottenuti dal dimetilossipirolo di Knorr (4):



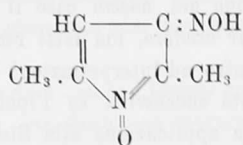
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Berliner Berichte, XXVIII, 586.

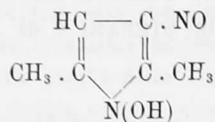
(3) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° Sem. (1904), 255; *ibid.* vol. XV, 2° Sem. (1906), 762.

(4) Liebig's Annalen, 236, 302.

Anche questa sostanza fornisce con tutta facilità il corrispondente nitroso-derivato al quale senza dubbio spetta la struttura:

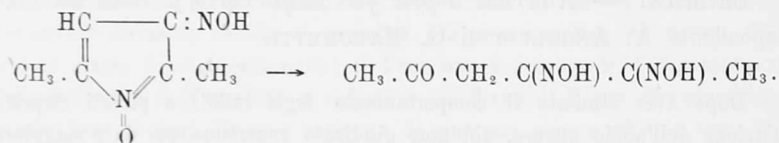


che ne spiega il comportamento meglio della tautomera <sup>(1)</sup>:



Tale composto è caratteristico per la facilità con cui viene idrolizzato, con apertura dell'anello, ed a seconda dei reattivi che si impiegano si ottengono prodotti svariati, ma che stanno in rapporto molto semplice non la sostanza da cui si parte.

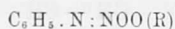
In ogni caso, come primo termine si forma senza dubbio la diossima di un chetone, che però non riuscimmo ad isolare e vedremo per quale ragione:



<sup>(1)</sup> Per lo più viene preferita l'una o l'altra forma dallo studio del comportamento delle sostanze, dei loro sali e dei derivati che questi possono fornire. Ad esempio, come tutti sanno, dal cianuro di potassio si ottengono i nitrili e da quello di argento gli isonitrili: il sale sodico della fenilnitrammina fornisce gli eteri:



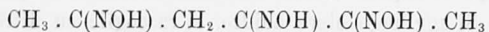
mentre dal sale di argento si hanno gli isomeri



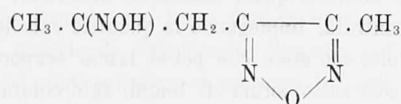
che corrispondono al vero acido diazobenzolico. A mio modo di vedere, non è improbabile che questa proprietà che hanno i diversi metalli di portarsi in un determinato punto della molecola e di fissarsi, a seconda dei casi, ad un elemento piuttosto che ad un altro (C, N, O, S ecc.) stia in rapporto col valore della loro tensione di soluzione elettrolitica. Come è noto i metalli alcalini possiedono forte tensione di soluzione al contrario dell'argento e degli altri metalli nobili. Quella dell'idrogeno ha valore intermedio e ciò forse spiega perchè in alcuni casi sia stato anche possibile ottenere le due forme di un composto (p. es. nitroderivati ed acidi nitronici) sebbene a parità di condizioni, una sola sia la stabile. Così si potrebbero spiegare alcune di quelle differenze di comportamento che ordinariamente si attribuiscono a tautomeria, desmotropia ecc.

A. ANGELI.

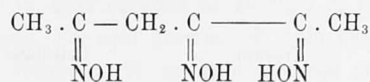
Se si opera in presenza di idrossilammina si ottiene la triossima corrispondente:



la quale è identica a quella che uno di noi ha preparata qualche anno addietro (1) per azione dell'idrossilammina sopra il nitrosodimetilpirrolo. Questa sostanza perde con grande facilità una molecola di acqua per dare l'anidride:



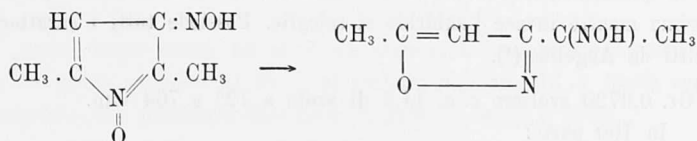
La triossima, non essendo simmetrica, si potrà presentare in otto forme stereoisomere; tenendo conto però dell'azione ripulsiva che esercita il metile sopra l'ossidrile, come risulta dalle estese ricerche di Hantzsch e della facilità con cui fornisce l'anidride, rimane senz'altro determinata anche la sua configurazione:



Trattando il sale sodico del nitrosopirrolo con cloruro di benzoile, si ottiene il derivato benzoilico della diossima cui prima si è accennato:



Se invece la soluzione acquosa del sale sodico, intensamente colorata in giallo aranciato si acidifica con poco acido solforico diluito, il chetone che dapprima si forma perde subito una molecola di acqua per dare origine ad un prodotto incolore, isomero del nitroso derivato da cui si è partiti:



#### PARTE SPERIMENTALE.

Ad una soluzione eterea di ossidimetilpirrolo (1 molecola) si aggiunge un atomo di sodio, sciolto in alcool assoluto e successivamente, raffreddando con

(1) Angeli, Angelico e Calvello, Gazz. chimica, XXXIII, 270.

ghiaccio, una molecola di nitrito di amile. Il liquido si colora in rosso e dopo breve tempo si separa il sale sodico sotto forma di polvere cristallina rosso aranciata. Si aggiunge etere anidro, si raccoglie su filtro alla pompa e si lava con etere fino a che questo passa quasi scolorato.

*Nitrosoderivato.* Siccome il nitrosoossidimetilpirrolo è un acido piuttosto forte, il suo sale sodico non viene decomposto dagli acidi molto deboli (acido acetico); gli acidi minerali lo decompongono, e perciò noi lo mettemmo in libertà con acido tartrico, quasi insolubile nell'etere. Bisogna operare in soluzione molto concentrata, impiegando la quantità calcolata di acido tartrico ad estrarre molte volte con etere che poi si lascia evaporare spontaneamente all'aria. Si ottiene così sotto forma di lunghi aghi colorati in aranciato; per riscaldamento incomincia a decomporre verso 80°, senza però fondere; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, poco solubile nel benzolo; però non si può purificare perchè si decompone con grande facilità.

I gr. 0,1907 diedero gr. 0,3569 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1040 di H<sub>2</sub>O.

II - 0,1207 diedero c. c. 20 di azoto a 12° e 761 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	
C	51,03	—	51,42
H	6,05	—	5,71
N		19,87	20,00

*Triossima.* Si riscalda a bagno maria una soluzione acquosa del sale sodico, resa fortemente alcalina con potassa, con un eccesso di cloridrato d'idrossilammina. Quando il colore rosso del liquido è passato al bruno, si fa passare una corrente di anidride carbonica, si aggiunge carbonato potassico in eccesso e si estrae ripetutamente con etere. Il residuo dell'evaporazione di questo solvente si tratta con benzolo; la triossima rimane indietro purissima mentre invece l'anidride si scioglie. Possiede tutti i caratteri già descritti da Angelico (\*).

Gr. 0,0720 svolsero c. c. 14,6 di azoto a 12° e 764 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
N	24,42	24,27

*Anidride della triossima.* Per purificare l'anidride si distilla il benzolo ed il residuo viene ricristallizzato da poca acqua bollente; si ottiene in tal modo sotto forma di aghi incolori che fondono a 83°.

(\*) Gazzetta chimica, XXXIV, 38.

I gr. 0,1869 diedero gr. 0,3190 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1008 di acqua.

II " 0,1375 diedero c. c. 31,3 d'azoto e 11° a 756 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	
C	46,54	—	46,45
H	5,98	—	5,74
N	—	27,14	27,10

Questa anidride fornisce con tutta facilità un *derivato monobenzoilico*, che si prepara col metodo di Schotten e Baumann. Purificato da un miscuglio di benzolo ed etere petrolico, si presenta in aghi che fondono a 106°.

Gr. 0,1215 diedero c. c. 16,4 d'azoto a 7° e 764 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (CO . C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
N	16,54	16,22

*Azione del cloruro di benzoile.* Il sale sodico del nitrosoderivato primitivo viene sciolto in soda caustica al 10 % e si tratta nel solito modo con cloruro di benzoile. Per ogni grammo di sale vanno impiegati circa 2 c. cub. di cloruro di benzoile. Il prodotto ottenuto viene lavato con molta acqua, lasciato in contatto per qualche ora con alcool, a freddo, e poi ricristallizzato un paio di volte dallo stesso solvente. Si ha così sotto forma di laminette splendenti, perfettamente incolore. Fonde a 169°.

I gr. 0,1938 diedero gr. 0,4663 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0900 d'acqua.

II " 0,1222 diedero c. c. 8,1 di azoto a 7° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	I	II	
C	65,61	—	65,58
H	5,15	—	4,92
N	—	7,97	7,65

*Azione degli acidi.* La soluzione acquosa del sale sodico primitivo trattata con acido solforico al 25 % si scolora rapidamente e lascia separare l'isossazolo, che purificato dall'etere di petrolio fonde a 117°.

Gr. 0,1372 diedero c. c. 23,3 di azoto a 13° e 763 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
N	20,33	20,00

Il prodotto è identico a quello che anni addietro Angelico ottenne in altro modo (1); la nuova sintesi ne determina completamente la struttura.

(1) Gazzetta chimica, loco citato.