

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

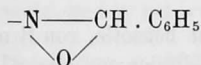
nitroso, e forse possiede, come accennano le riduzioni compiute da certi corpi che cedono il nitrossile, un potere riducente notevole.

La stranezza e la caratteristica dei ferronitrososolfuri risiede nella forma speciale di combinazione dell'azoto, che in essi esiste. Lo studio di questo tipo di combinazione inorganica dell'azoto, che le mie esperienze hanno messo in evidenza, io intendo proseguirlo: sia cercando di porre in maggior luce l'aggruppamento (NO)' nei nitrososolfuri in genere, e nei composti affini; sia cercando di estendermi ad altri composti del ferro, come di altri elementi (1).

**Chimica.** — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina* (2). Nota di LUIGI FRANCESCONI e GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Nella precedente Nota furono descritti i composti che si ottengono per azione dell'idrossilammina sulla santonina; nella presente riportiamo i primi risultati dello studio di essi.

Come E. Bamberger e L. Rudolf (3) hanno dimostrato, nelle idrossilamminossime i gruppi idrossilamminici si combinano con la benzaldeide e danno il benzalderivato della formola



e tanto i suddetti quanto i gruppi ossimici reagiscono con il cloruro di benzoile e danno i benzoilderivati. Noi abbiamo perciò sottoposto all'azione di questi reattivi i nostri prodotti al fine di dimostrarne la costituzione.

#### SANTONINIDROSSILAMMONIO-IDROSSILAMMINOSSIMA.

##### *Benzalderivato.*

Si sospendono g. 2 di santoninidrossilammonio-idrossilamminossima in poco alcool metilico, si porta all'ebollizione e si va aggiungendo a poco a poco benzaldeide fino a che non si ha soluzione limpida. A questo modo s'impiega, rispetto alle quantità equimolecolari, un eccesso di benzaldeide.

(1) Ho scelto il nome di nitrososolfuri, in luogo di quello di nitrosolfuri, per lo stato di riduzione in cui si trova l'azoto del gruppo NO di questi corpi rispetto a quello dei nitroprussati.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

(3) Berichte XL, pag. 2236.

Dopo un paio d'ore di riscaldamento si forma, a un tratto, un precipitato bianco cristallino che non aumenta di volume per ulteriore riscaldamento. Raccolto alla pompa e lavato con alcool metilico e con etere si presenta in cristallini frammentati microscopici e pesa gr. 1,9. È pochissimo solubile nei comuni solventi. Cristallizza lentamente dall'alcool assoluto o dall'etere acetico in prismetti corti e grossi. Seccato sull'acido solforico non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100°. A 170° comincia a contrarsi, a 171°-171,5 si decompone rapidamente, lasciando un residuo bianco.

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,1536; CO<sup>2</sup> g. 0,3450; H<sup>2</sup>O g. 0,1174.  
 II<sup>a</sup> " g. 0,2620; CO<sup>2</sup> g. 0,5892; H<sup>2</sup>O g. 0,1810.  
 III<sup>a</sup> " g. 0,1970; N cc. 15,9; 23°; 760 mm.

	Provato %			Calcolato per C <sup>22</sup> H <sup>21</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup>
	I	II	III	
C	61,2	61,3	—	60,90
H	8,4	7,67	—	7,2
N	—	—	9,09	9,7

Questo prodotto si scioglie in piccola quantità in acqua fredda: la soluzione si colora in violaceo con cloruro ferrico. Fatto bollire lungamente con acqua, al contrario di quanto si osserva per la sostanza madre, rimane inalterato.

Per azione del cloruro di benzoile, con il metodo di Schotten-Baumann, si ottiene dalla santoninidrossilammonio-idrossilamminossima il benzoilderivato della idrossilamminossima  $\beta$ , che sarà in seguito descritto.

#### SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA $\beta$ .

##### *Benzalderivato.*

Grammi 2 d'idrossilamminossima  $\beta$  si fanno bollire in alcool assoluto insieme con benzaldeide in quantità eccedente sull'equimolecolare. A poco a poco si ha soluzione. Raffreddando, dopo alcune ore di riscaldamento, non cristallizza nulla e così pure in seguito a concentrazione. Allora si aggiunge acqua, che determina la precipitazione di un olio rossastro, e si sbatte il tutto con etere. Nello strato eterico si separa una massa bianca cristallina che viene spremuta e lavata alla pompa. Si hanno così g. 1,8 di un prodotto solubilissimo in alcool metilico, alcool etilico ed etere acetico, alquanto meno solubile in etere. Da tutti questi solventi cristallizza in tavolette rettangolari, incolori, trasparenti, che all'aria però divengono opache e tenute a 100° rigonfiano rapidamente, perdendo solvente di cristallizzazione. Portato a peso costante, questo prodotto a 140° comincia a svolgere bollicine gassose e a

poco a poco, fra larghi limiti di temperatura, si trasforma in un olio giallastro che resta aderente alle pareti del tubicino per punti di fusione.

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,1884; CO<sup>2</sup> g. 0,4732; H<sup>2</sup>O g. 0,1242.

II<sup>a</sup> " g. 0,1974; N cc. 14; 23°; 762 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>22</sup> H <sup>20</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup>
C	68,49	69,08
H	7,3	6,8
N	8,0	7,33

*Bensoilderivato.*

Si prepara mediante il processo di Schotten-Baumann; cioè g. 1 d'idrossilamminossima  $\beta$  sciolto in soda, si agita con cloruro di benzoile in quantità eccedente sul calcolato di due molecole per una di composto: si nota un leggero sviluppo di calore e si forma un grumo pastoso. Per purificare il prodotto, il modo migliore è di sciogliere il grumo suddetto in alcool e aggiungere poi la soluzione con acqua: si ha così un precipitato polverulento che si sbatte con carbonato sodico per liberarlo dall'acido benzoico. Il residuo (g. 0,8) si cristallizza più volte dall'alcool metilico, dov'è discretamente solubile, e allora si presenta in bei prismetti duri, incolori, lucenti, che a 180° cominciano a divenir bruni, e a 184° fondono decomponendosi. Il composto si analizza dopo averlo tenuto nel vuoto sino a peso costante.

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,1570; CO<sup>2</sup> g. 0,3966; H<sup>2</sup>O g. 0,0922.

II<sup>a</sup> " g. 0,2176; N cc. 11; 23°; 750 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>20</sup> H <sup>30</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup>
C	68,88	69,3
H	6,5	6,0
N	5,62	5,57

SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA  $\alpha$ .

*Benzalderivato.*

Grammi 1 (1 mol.) sciolti a caldo in alcool a 96° si tengono un'ora su b. m. a ricadere insieme con g. 0,72 (2 mol.) di benzaldeide. Con il raffreddamento cristallizzano ciuffi di prismetti incolori trasparenti, i quali all'aria divengono opachi. Il prodotto vien purificato per cristallizzazioni ripetute dall'alcool acquoso nel quale è facilmente solubile a caldo, molto meno a freddo. Fonde, allora, a 217° con sviluppo di bollicine gassose. Portato a peso costante viene analizzato.

Sostanza g. 0.2084; N cc. 14,9; 28°,5; 750 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>22</sup> H <sup>26</sup> O <sup>4</sup> N <sup>3</sup>
N	7,71	7,34

Non riduce il liquido di Fehling a freddo neppure dopo lungo tempo.

*Acido santoninico della santonin-idrossilamminossima α.*

Se si scioglie la santoninidrossilamminossima α, in soda a freddo e si aggiunge poi alla soluzione una quantità d'acido cloridrico corrispondente alla base impiegata, entro qualche ora cominciano a separarsi delle rosette formate di cristalli in tavole rettangolari, incolori, trasparenti. Il prodotto così ottenuto, ricristallizza allo stesso modo dall'acqua bollente; è pochissimo solubile nei solventi organici. Seccato su acido solforico nel vuoto, dove raggiunge assai lentamente il peso costante, dà all'analisi:

I<sup>a</sup> sostanza g. 0,1924; CO<sup>2</sup> g. 0,4012; H<sup>2</sup>O g. 0,1413  
 II<sup>a</sup> " g. 0,1462; N cc. 12; 26°; 760 mm.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>24</sup> O <sup>5</sup> N <sup>3</sup>
C	56,86	57,6
H	8,1	7,7
N	9,0	8,9

Per riscaldamento a 100°, si disidrata con molta lentezza; portato, però, alla temperatura di 140° svolge acqua tumultuosamente e lascia un residuo bianco, solido, il quale si decompone poi a 230° circa. Questo residuo sciolto nell'acqua bollente cristallizza con il riposo nella forma caratteristica dell'idrossilamminossima α. La soluzione acquosa del composto che descriviamo ha reazione fortemente acida; riduce lentamente il liquido di Fehling a freddo, rapidamente a caldo; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO SULLE SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIME.

1°. *Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima.* L'acido cloridrico diluito, agisce su di essa a freddo provocando subito separazione d'idrossilamina. Per aggiunta di carbonato sodico alla soluzione acida precipita l'idrossilamminossima β.

Una soluzione acquosa del sale suddetto, addizionata con qualche goccia d'acido cloridrico, dopo pochi minuti d'ebollizione separa un precipitato risultante d'un miscuglio di santonina, santoninidrossilamminossima β e santoninossima.

2°. *Santoninidrossilamminossima β.* Trattata a freddo con acido cloridrico diluito si scioglie. Dalla soluzione lasciata a sé alla temperatura am-

biente, anche dopo molto tempo, riprecipita con carbonato sodico in gran parte inalterata.

A caldo, per ebollizione prolungata, la soluzione acida dà, santoninossima e santonina.

3°. *Santoninidrossilamminossima α*. Solubilissima in acido cloridrico, a cui cede facilmente a freddo idrossilammina. Le soluzioni cloridriche col tempo depositano aghetti bianchi riuniti in ciuffetti, che si decompongono a 200°-201°: non abbiamo ulteriormente verificato a causa della piccola quantità di tale prodotto disponibile, se si tratti o meno di un miscuglio dei prodotti di decomposizione dell'idrossilamminossima α.

La soluzione di questa sostanza in acido cloridrico diluito 1 a 20, dopo mezz'ora di riscaldamento a b. m. deposita santonina. Le acque madri portate a secco lasciano un residuo egualmente formato di santonina.

La santoninidrossilamminossima α si decompone per mezzo dell'acido cloridrico assai più facilmente dell'isomero.

*Ossidazione delle santoninidrossilamminossime.*

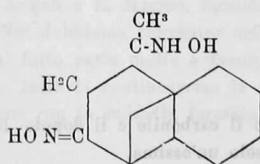
Se si fa bollire una soluzione in acqua, o cloroformio, o alcool metilico della santoninidrossilamminossima α in presenza d'un eccesso di ossido di mercurio precipitato di recente, questo vien ridotto energicamente e la soluzione si colora prima in giallo chiaro e poi sempre più intensamente fino a giallo rossastro.

Adoperando come ossidante il miscuglio cromatico non si osserva una colorazione diversa.

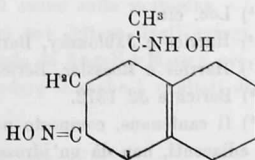
Analogamente si comporta, nelle stesse condizioni, la santoninidrossilamminossima β.

I risultati di queste ricerche ci permettono soltanto alcune osservazioni.

Le formole che rappresenterebbero la santonina, tanto quelle con due doppi legami, che l'altra con un solo doppio legame e un ciclo polimetileno, si accordano con la formazione dei composti idrossilamminici, poichè, secondo la regola di Harries, contengono tutte il doppio legame adiacente al carbonile. Dato in oltre che il gruppo NH OH va in posizione β rispetto al CO risulterebbero sia dalla formola di A. Angeli e L. Marino, sia da quella di G. Bargellini, delle ossime-idrossilammine terziarie:



RENDICONTI. 1908. Vol. XVII, 1° Sem.



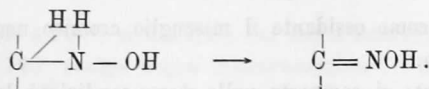
29

le cui proprietà caratteristiche, cioè riduzione del liquido di Fehling (a caldo, non a freddo), rigenerazione dell'ossima con acido cloridrico diluito, se non corrispondono del tutto a quelle dei composti da noi ottenuti (poichè l' $\alpha$ - e la  $\beta$  idrossilamminossima riducono lentamente a freddo il Fehling; e con acido cloridrico diluito la  $\alpha$  a caldo dà santonina, la  $\beta$  a freddo rimane inalterata e a caldo dà l'ossima e la santonina) non presentano tuttavia tali differenze da basarci una diversità di struttura.

Però una proprietà caratteristica delle ossime-idrossilammine terziarie è quella di dare nell'ossidazione con ossido di mercurio (in soluzione alcoolica, o acquosa, ecc.), o con bicromato, ecc. dei composti *nitrosi* i quali allo stato liquido o in soluzione presentano una colorazione azzurra (reazione di Piloty). Così trova Harries per le idrossilamminossime del cicloexenone (<sup>1</sup>), del carvenone (<sup>2</sup>), del 3-5-dimetilcicloexenone (<sup>3</sup>), del 3 metil-5-fenil- $\Delta^2$  esenone (<sup>4</sup>), del 3 metil-5-isopropilcicloexenone (<sup>5</sup>).

Anche le idrossilammine semplici danno i nitrosi colorati in azzurro, così, della serie grassa, la diacetamidrossilammina (<sup>6</sup>) e della serie aliciclica la pulegonidrossilammina, che dà il nitrosomentone (<sup>7</sup>).

Quelle invece aventi l' $\text{NH OH}$  attaccato a un carbonio secondario e che riducono già a freddo il Fehling, come ad esempio l'ossiaminocarvosima (<sup>8</sup>), danno per ossidazione un composto non colorato, un'ossima



Evidentemente, neppure un'idrossilammina con  $\text{NH OH}$  attaccato a un carbonio primario può dare un derivato colorato (<sup>9</sup>).

Al fatto della colorazione azzurra, benchè abbastanza generale, noi non vorremmo dare una soverchia importanza; pur tuttavia si potrebbe trovare una formola (I) che ci andasse d'accordo, pur non essendo in contrasto con

(<sup>1</sup>) Berichte 31, 1383.

(<sup>2</sup>) Loc. cit. 2896.

(<sup>3</sup>) Berichte 32, 1340.

(<sup>4</sup>) Loc. cit.

(<sup>5</sup>) Loc. cit.

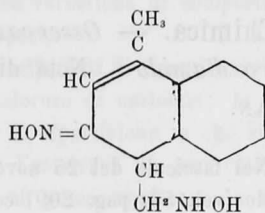
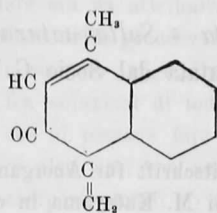
(<sup>6</sup>) Harries e Jablonsky, Berichte 31, 1371.

(<sup>7</sup>) Harries e Roessler, Berichte 32, 3357.

(<sup>8</sup>) Berichte 32 1372.

(<sup>9</sup>) Il canfenone, composto policiclico, pur avendo il carbonile e il doppio legame ciclico adiacenti, non dà un'idrossilamminossima, ma solo un'ossima.

il noto comportamento della santonina. Da tale formola potrebbe derivare un'idrossilamminossima primaria (formola II).



per il colmarsi del doppio legame alifatico, come avviene per il pulegone (1), contrariamente a quanto ritenevasi prima, che, cioè, soltanto i composti aventi il doppio legame nel nucleo contenente il CO potessero dare le idrossilamminossime, e gli altri, invece, dessero gli idrossilamminchetoni.

E questa formola spiegherebbe ancora un fatto da noi osservato: cioè, che la santonina trattata con acido cloridrico *puro e secco* ne addiziona *due* molecole, come fanno i chetoni aventi *due* doppii legami adiacenti al carbonile, e il composto, se trattato immediatamente con acqua, ridà la santonina (2).

La trasformazione della santonina in desmotroposantonina avverrebbe semplicemente per emigrazione del doppio legame alifatico nell'interno del nucleo in posizione 1<sup>2</sup> rispetto al CO, come avviene quando dal carvone si origina il carvacrol e fatti analoghi si verificherebbero nella trasformazione della santonina negli acidi santonico foto- e isofotosantonico.

D'altra parte, dalla suddetta formola non potrebbe derivare un prodotto di ossidazione C<sup>11</sup> H<sup>16</sup> O<sup>8</sup> tipo dialchilmalonico, cioè con due carbossili attaccati ad un medesimo atomo di carbonio, ma potrebbe darsi che l'accumulo di molti carbossili in una molecola faciliti l'eliminazione dell'anidride carbonica, così da non essere necessario, perchè ciò avvenga, che due di essi siano attaccati a un medesimo atomo di carbonio (3).

(1) Semmler Berichte, 38, 146.

(2) L'acido santonico e la desmotroposantonina non addizionano acido cloridrico.

(3) Nel mentre si sta correggendo la stampa della presente pubblicazione, riceviamo una breve Nota di G. Bargellini e G. Cialdini (Rendiconti della Società chimica di Roma, vol. VI, n. 2), nella quale gli autori dicono di aver ottenuto l'acido dichetonico (C<sup>15</sup>H<sup>20</sup>O<sup>2</sup>) di A. Angeli e L. Marino, facendo agire un eccesso di ozono sulla santonina.

Noi dobbiamo convenire nella opinione espressaci per lettera dagli egregi autori, che tal fatto parla molto a favore della formola proposta da Angeli e Marino per la santonina; tuttavia continueremo le nostre ricerche per vedere se anche i risultati di questa potranno con la suddetta formola mettersi d'accordo.