

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

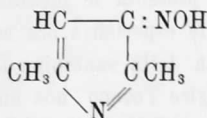
1908

Chimica. — *Su un nuovo concetto di elemento.* Nota di ALDO MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

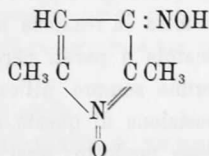
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra i nitrosopirroli* <sup>(1)</sup>. Nota di E. MORELLI e G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

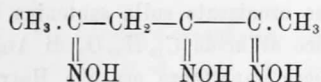
Gli studi eseguiti in questi ultimi anni sopra il nitrosodimetilpirrolo



e sopra l'ossinitrosodimetilpirrolo



hanno dimostrato che queste sostanze con grande facilità, per azione dell'idrossilamina, a temperatura ordinaria e con ottimo rendimento, forniscono un prodotto il quale senza dubbio è da considerarsi come la triossima <sup>(2)</sup>



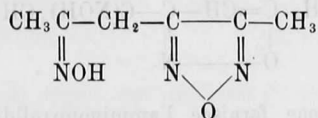
Le seguenti esperienze, che noi eseguiamo dietro invito del prof. Angeli, ebbero per scopo di studiare il comportamento di questa sostanza e le trasformazioni che può subire.

Ancora lo scorso anno venne posto in rilievo che la triossima ha grande tendenza a perdere una molecola di acqua e le nostre ricerche hanno sta-

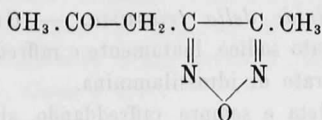
<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Gazzetta Chimica, XXXIII, (b), pag. 280; Angeli e Marchetti, questi Rendiconti, vol. XVI, pag. 271.

bilito che in tal modo si forma un composto al quale spetta la struttura di un furazano:

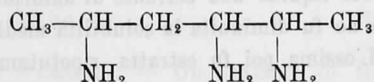


Bollito con acido solforico diluito si scinde in idrossilamina e nel chetone



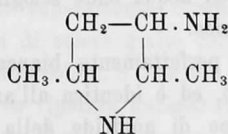
il quale con iodio e potassa fornisce iodoformio, e per azione dell'idrossilamina rigenera il furazano da cui si è partiti.

Interessante è il comportarsi della triossima rispetto ai riducenti. In tal modo si ottiene, invece della triammina (che senza dubbio si forma in una prima fase);



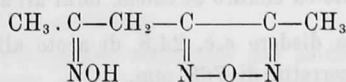
un prodotto che contiene una molecola di ammoniaca in meno.

Le possibilità di eliminare una molecola di ammoniaca, come ognuno vede, in questo caso, sono numerose; tenendo conto però del fatto che il cloridrato della base, in soluzione acquosa e diluita, è stabile al permanganato e che per azione del nitrito sodico (assieme a sviluppo di azoto) fornisce un prodotto che presenta le reazioni delle nitrosoammine, si comprende subito che la formula più probabile per la nuova base è la seguente:

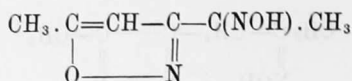


secondo la quale sarebbe da considerarsi come la  $\alpha$ - $\alpha$  dimetil- $\beta$ -amminopirrolidina.

È rimarchevole la grande tendenza che possiede la triossima a dare origine a nuclei eterociclici costituiti tutti da cinque atomi: per eliminazione di acqua si ottiene il furazano:



che contiene ancora i tre atomi di azoto; per azione degli acidi si forma l'isossazolo



e finalmente per riduzione fornisce l'amminopirrolidina che come il precedente contiene due atomi di azoto soltanto.

Le ricerche verranno continuate in questo laboratorio.

*Triossima e anidride della triossima.* — Grammi 70 di soluzione molto concentrata di idrato sodico, lentamente e raffreddando, furono aggiunti a 90 grammi di cloridrato di idrossilammina.

A soluzione completa e sempre raffreddando, si versò il liquido sulla soluzione alcoolica del nitrosoderivato ottenuto da 30 grammi di dimetilpirrolo, agitando a lungo e vivamente fino a quasi completa decolorazione. Dopo parecchie ore di riposo si separò, con filtrazione alla pompa, il deposito abbondante di cloruro di sodio formatosi, e il liquido filtrato si liberò dall'alcool amilico facendone l'estrazione con etere.

Si fece passare nel liquido una corrente di anidride carbonica che pose in libertà l'ossima, e ne fu diminuita la solubilità mediante saturazione con carbonato potassico. L'ossima poi fu estratta ripetutamente con alcool etilico freddo.

Lasciando svaporare il solvente a temperatura ordinaria, dopo alcuni giorni si ottenne un abbondante deposito formato da cristalli splendidi, quasi incolori, che fondevano a 151°. Il prodotto puro fonde a 159°, ma per le nostre ricerche lo adoperammo senza ricristallizzarlo.

Se invece di svaporare l'alcool, contenente la triossima, a temperatura ordinaria, si concentra il liquido a bagnomaria nel vuoto, si separa un olio che per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina di colore biancastro. Venne lavata con poca acqua onde sciogliere i carbonati alcalini, ed essiccata poi su acido solforico.

La sostanza ottenuta, perfettamente bianca, ben cristallizzata, fonde a 84°, è solubile in benzolo, ed è identica all'anidride della triossima.

*Chetone.* — Un grammo di anidride della triossima, 6 c.c. di acido solforico al 25% e altrettanta acqua, vennero per più di un'ora riscaldati a bagnomaria, in pallone munito di refrigerante a ricadere. Il liquido si distillò in corrente di vapore ed il distillato venne replicatamente estratto con etere. Per evaporazione questo lasciò un residuo incolore che lentamente cristallizzò in bellissimi aghi bianchi fondenti a 19°.

Il chetone, essiccato su cloruro di calcio, fornì all'analisi i seguenti dati: Gr. 0,1474 di sostanza diedero c.c. 24,8 di azoto alla temperatura di 12° e alla pressione corretta di 763 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8O_2N_2$
N	20,23	20,00

Il chetone sciolto in acqua, con aggiunta di potassa e iodio, diede un precipitato abbondante di iodoformio.

Trattato con idrossilamina e carbonato sodico ridiede l'anidride che, purificata dall'acqua bollente, si mostrò identica a quella da cui si era partiti.

Questo chetone, per azione del cloridrato di semicarbazide in soluzione acquosa alcoolica ed in presenza di acetato sodico, dà il *semicarbazone* che, cristallizzato dall'alcool, fonde a 188°.

Il prodotto, essiccato su acido solforico, diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,1011 di sostanza diedero c.c. 30,3 di azoto, alla temperatura di 12° e alla pressione corretta di 759 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_2O(N_2H.CO.NH_2)$
N	35,84	35,53

*Riduzione della triossima.* — Un grammo di triossima si pose con 50 grammi di alcool etilico in un pallone munito di refrigerante a ricadere. Si aggiunsero a poco per volta 6 grammi di sodio, completando la reazione mediante riscaldamento su bagnomaria. Quando tutto il sodio fu sciolto, si distillò in corrente di vapore finchè il liquido aveva reazione leggermente alcalina. Il distillato acidificato leggermente con acido cloridrico diluito, fu svaporato a bagnomaria. Per tal modo da incolore si fece giallognolo, verso la fine diventò bruno e contemporaneamente si separò una polvere quasi nera.

Dopo evaporazione quasi completa, si aggiunse dell'acido picrico in soluzione alcoolica. Il picrato rapidamente formatosi, cristallizzò dall'acqua bollente in bellissimi prismi di colore giallo carico. Verso i 220° si modificano volgendo al bruno il loro colore, e fondono, con decomposizione, a 242°.

La riduzione descritta fu ripetuta anzichè su un grammo solo, su cinque grammi di triossima. Durante l'evaporazione a bagnomaria, il liquido acidificato con acido cloridrico diluito, si fece denso, sciropposo, e, da giallo, divenne nerastro. In questo caso la decomposizione fu ancora più profonda, ed infatti per aggiunta di acido picrico in soluzione alcoolica, non si ebbe un prodotto abbondante come quello ottenuto dalla riduzione di un grammo solo di triossima, ma bensì un precipitato scarso, giallo-brunastro, e tanto minore quanto più innanzi era stata spinta l'evaporazione del liquido; divenne quasi nullo quando si evaporò a secchezza.

Evaporando invece il liquido acidificato con acido cloridrico, nel vuoto su bagnomaria, i cristalli del cloridrato sono colorati appena in giallo, e

per azione della solita soluzione picrica, si ottenne subito un abbondante deposito di picrato con i caratteri identici a quelli prima descritti.

Siccome noi potevamo disporre di piccole quantità di prodotto, invece di studiare la base libera, la trasformammo nel picrato, poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile nell'alcool. La purificazione di questo sale presenta notevoli difficoltà, perchè, come ci hanno dimostrato ripetute analisi eseguite sopra diversi campioni, il picrato subisce a caldo una parziale idrolisi: man mano che si cristallizza da alcool oppure da acqua, diminuisce l'azoto e aumenta il carbonio, perchè evidentemente tende a formarsi un nuovo sale contenente una sola molecola di acido picrico. È perciò necessario sciogliere il picrato primitivo, in alcool diluito insieme a poco acido picrico, e successivamente lavare con alcool caldo i cristalli che si sono separati.

Il prodotto essiccato su acido solforico diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. Gr. 0,2097 di sostanza diedero gr. 0,2930 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0722 di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. Gr. 0,1407 di sostanza diedero c.c. 23,5 di azoto a  $15^\circ$  e a 752 mm. di pressione corretta.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$
	I.	II.	
C	38,18	—	37,76
H	3,82	—	3,48
N	—	19,58	19,58

La base fornisce un cloroplatinato ed un cloroaurato ed è velenosa.

**Chimica.** — *Seleniati di cerio.* Nota di M. CINGOLANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il seleniato ceroso venne descritto dal Jolin (1) come sale con 6, con 9, e con 12 molecole di acqua; seleniati cerici non si conoscono.

Il Jolin descrive il seleniato di cerio della formola  $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  come sale cristallizzato in prismi, ne dà l'analisi completa, senza però dire in qual modo egli l'ha ottenuto. Il seleniato della formola  $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , pure cristallizzato, egli ottenne evaporando a b. m. una soluzione di acetato di cerio insieme con un eccesso di acido selenico, o evaporando a freddo una soluzione leggermente acida; e di questo sale ha determinato le percentuali di Ce e di Se. Il terzo seleniato poi della formola  $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , secondo il Jolin, cristallizza da una soluzione neutra per evaporazione su acido

(1) Bull. Soc. Chim. 21, 536 (1874).