

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

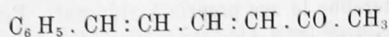
1908

struiscano pure gli anelli atomici più complessi, come Bellucci vorrebbe ora ⁽¹⁾, e siano essi in virtù di quante valenze secondarie si possano invocare: ma almeno alcuni gruppi nitrosilici debbono esercitare una valenza alogenica, in una funzione diversa dall'acido iponitroso ⁽²⁾.

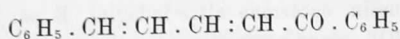
Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R . CH : CH . CH : CH . CO . R. Nota di R. CIUSA e A. TERNI ⁽³⁾, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In una Nota precedente uno di noi ha iniziato lo studio dell'azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo: R . CH : CH . CH : CH . CO . R. ⁽⁴⁾.

Il cinnamilidenacetone



ed il cinnamilidenacetofenone



si comportano coll'idrossilamina assai diversamente: mentre il primo, bollito per sei ore con cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico, non dà che l'ossima, il secondo, nelle stesse condizioni di esperienza, fornisce un'idrossilaminossima.

Evidentemente il gruppo benzoilico del cinnamilidenacetofenone, ed il gruppo acetilico del cinnamilidenacetone influiscono diversamente sul doppio legame, nel senso che il gruppo benzoilico facilita l'addizione dell'idrossilamina ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Bellucci e De Cesaris, idem, pag. 429.

⁽²⁾ Si noti che per escludere l'acido iponitroso nei sali di Roussin non basta la determinazione del peso molecolare. Pure nella molecola semplice potevano essere contenuti alcuni residui di quell'acido. Solo i fenomeni di ossidazione la fanno escludere in via assoluta, come preesistente.

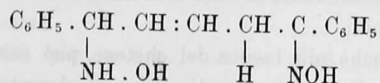
Finora non si conoscono con sicurezza altri derivati puramente metallici in cui sia contenuto il gruppo nitrosilico monovalente in forma diversa dall'acido iponitroso.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽⁴⁾ Questi rendiconti XV, 2°, 455. A pagina 457 di questa Nota la formula grezza della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima è errata: invece di C₁₇H₁₂O₂N₂. bisognava scrivere C₁₇H₁₂O₂; come pure per errore di stampa nella stessa pagina alla riga 25 è scritto cinnamilidenacetoneidrossilaminossima, invece di cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.

⁽⁵⁾ A questo proposito ho voluto studiare comparativamente il contegno del benzilidenacetone e del benzilidenacetofenone coll'idrossilamina: anche in questo caso il benzilidenacetone dà l'ossima normale, mentre il benzilidenacetofenone nelle stesse condizioni di esperienza dà l'idrossilaminossima. Ciò verrà pubblicato in una prossima Nota.

In quella Nota è stato pure iniziato lo studio della costituzione della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima, per la quale fu presa in considerazione la formula



in relazione alla teoria di Thiele sui doppi legami: ciò formerà oggetto di una prossima Nota.

Continuando lo studio della reazione fra cinnamilidenacetofenone e idrossilamina, abbiamo voluto vedere se, come era da aspettarsi, si formassero altre sostanze oltre l'idrossilaminossima e l'ossima. Ed infatti, oltre queste sostanze già descritte nella Nota precedente, e che bisognerà chiamare rispettivamente α -idrossilaminossima e α -ossima, siamo riusciti ad isolare piccole quantità di una β -idrossilaminossima e di una β -ossima. Si ottiene pure, assieme a molta resina, un'altra sostanza insolubile negli alcali, molto facilmente di natura oxazolica, che non fu potuta caratterizzare, data la sua piccola quantità (gr. 0,05 circa di sostanza pura).

Sicchè le sostanze che si possono ottenere facendo agire l'idrossilamina sul cinnamilidenacetofenone, sono:

l' α -cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima . . .	P. F.	161°
l' α -cinnamilidenacetofenonossima	"	135
la β -cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima . . .	"	196
la β -cinnamilidenacetofenonossima	"	139-140
sostanza insolubile negli alcali	"	124

L' α e la β -idrossilaminossima riducono entrambe il liquore di Fehling ed il nitrato di argento ammoniacale; sono solubili nella potassa alcoolica, e la soluzione presto s'intorbida. L' α -idrossilaminossima è molto instabile: si altera bollita cogli alcali e cogli acidi. Bollita per 5 minuti con acido acetico, perde idrossilamina e si trasforma nell' α -ossima: per questa instabilità non se ne può preparare il benzoilderivato.

Essendo i punti di fusione delle due ossime assai vicini (risp. 135°, 139-140°), e poco differenti le altre proprietà fisiche, ne abbiamo preparati i benzoilderivati: i punti di fusione dei due derivati sono: 125° per l' α -ossima e 137° per la β -ossima.

Allo scopo di avere il maggior numero di dati possibile sulla costituzione dell' α -idrossilaminossima, ne abbiamo voluto studiare il comportamento fisiologico in confronto all' α -ossima ed al chetone stesso. Le esperienze in proposito furono eseguite nell'Istituto di farmacologia sperimentale dell'Università di Camerino, diretto dal prof. R. Luzzatto, al quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti. È interessante il modo come l'azione fisiologica del che-

tone si trasforma, quando si passa successivamente all'ossima, ed alla idrossilaminossima. Il cinnamilidenacetofenone può essere sopportato anche in grandi dosi senza alcun disturbo: nelle urine si hanno grandi quantità dei così detti acidi resinoidi.

L' α -ossima, benchè più tossica del chetone, può essere sopportata anche in ragione di 4-5 gr. per giorno: nelle urine si riscontrano gli acidi resinoidi, assieme a grandi quantità di uroroseina.

L' α -idrossilaminossima è una sostanza molto tossica, paragonabile sotto questo riguardo, alla fenilidrossilamina⁽¹⁾ ed alla idrossilamina⁽²⁾ stessa: ciò che sta in accordo colla formula di costituzione ammessa per tutte le idrossilaminossime nelle quali si ha il gruppo -NH.OH libero, al quale è dovuta la grande tossicità.

Ciò che è soprattutto interessante in queste ricerche è l'uroroseinuria che abbiamo osservato nei conigli dopo la somministrazione dell' α -ossima. L'uroroseinuria si ha soltanto nei casi di malattie molto gravi ed a lungo decorso (carcinoma, tifo, osteomalacia, ecc.): ora questa proprietà dell' α -ossima di produrre una uroroseinuria sperimentale, ciò che non era stato mai osservato, può avere un notevole interesse per la conoscenza della uroroseina, i cui rapporti colla urobilina, e quindi colla ematina, sono ancora discussi, ma di una grande importanza fisiologica.

Altre ossime (benzaldossima, piperonaldossima, acetofenonossima, cinnamaldossima) che furono studiate sotto questo punto di vista, non sono capaci di produrre l'uroroseinuria.

PARTE SPERIMENTALE.

Per lo studio dei prodotti secondari della reazione fra cinnamilidenacetofenone ed idrossilamina, è necessario partire da quantità piuttosto grandi di chetone, perchè, come abbiamo già detto, questi prodotti secondari si formano in assai piccole quantità.

A gr. 100 di chetone sciolti in alcool si aggiungono gr. 50 di cloridrato di idrossilamina, e gr. 120 di acetato sodico cristallizzato, pure sciolti in alcool. È bene impiegare la più piccola quantità possibile di alcool capace di sciogliere le tre sostanze all'ebollizione. Il tutto, senza filtrare il cloruro di sodio formatosi, si fa bollire a ricadere per 6 ore; si filtra, e dal liquido filtrato si separa l' α -idrossilaminossima, che si ottiene pura dopo una cristallizzazione dall'alcool. Dalle acque madri, dopo aver distillato circa la metà dell'alcool, si separa tutta l' α -ossima, che contiene non piccole quantità del-

(1) Lewin, Arch. f. exp. Path. u. Pharmac. 35, 401. E. Meyer, Z. f. Phy. Ch. 46, 497.

(2) Bertoni e Raimondi, Rend. Ist. Lombardo [2], 15, 122. Lewin, Arch. f. Exp. Path. u. Pharmac. 20, 306, 37, 65. Löw, Pflüger's Arch. 35, 516.

l' α -idrossilamonossima, assieme ad un poco di β -ossima. Per avere l' α -ossima pura, basta cristallizzare questa ossima grezza da molto alcool, separando prima la parte (l' α -idrossilaminossima) che stenta a sciogliersi nell'alcool caldo non ancora bollente.

Dalle acque madri della reazione, lasciate a sè, si separa assieme a della resina una sostanza cristallina, che, lavata con alcool e cristallizzata dall'alcool, assume la forma di aghetti bianchi fondenti a 139-140°.

All'analisi dà dei numeri che concordano con quelli richiesti da un isomero dell'ossima fondente a 135°.

gr. 0,1730 di sost. fornirono 8,4 cm³ di N (a 23° e 761 mm.)

C₁₇H₁₄: NOH Calc. N 5,62. Trovato 5,45 %.

Questo nuovo derivato si scioglie negli alcali in presenza di poco alcool con colorazione gialla, e fornisce facilmente un derivato benzoilico. È quindi un'ossima.

Il derivato benzoilico, preparato col metodo di Baumann e Schotten, si presenta sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 137°.

gr. 0,1265 di sost. fornirono cm³ 4,5 di N (a 24° e 755 mm.)

C₁₇H₁₄: NO . CO C₆H₅ Calc. N 3,91. Trovato 3,93.

Fu anche preparato il derivato benzoilico dell' α -ossima collo stesso metodo. Questo derivato cristallizza dall'alcool in forma di aghetti bianchi fondenti a 125°.

gr. 0,1952 di sost. diedero 7 cm. di N (1 = 27°, P = 758 mm.)

C₁₇H₁₄: NO . CO C₆H₅ Calc. N. 3,91. Trovato 3,92.

Dalle acque madri della reazione, lasciate a sè, non si separa che sostanza resinosa: il liquido brunastro denso e fortemente acido per acido acetico, viene versato in una soluzione di potassa al 10% agitando continuamente. La quantità di potassa deve essere regolata in modo, che alla fine dell'operazione il miscuglio abbia reazione fortemente alcalina. Si separa in questa maniera immediatamente una sostanza resinosa che viene eliminata per decantazione e dalla quale non si riesce ad estrarre alcuna sostanza cristallina. Dal liquido alcalino si separa lentamente una sostanza che cristallizza dall'alcool sotto forma di squame lucenti e fondenti a 124°. Per la piccola quantità di sostanza pure ottenuta (gr. 0,05) non fu possibile farne l'analisi: contiene azoto, e data la sua insolubilità negli alcali, è molto facile che si tratti di sostanza di natura oxazolica.

Dal liquido alcalino, facendovi passare una corrente di anidride carbonica, si ottiene, assieme a molta resina, una sostanza bianca che viene purificata mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool, e che all'analisi for-

nisce dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un isomero della idrossilaminossima.

gr. 0,1529 di sost. fornirono gr. 0,4048 di CO_2 e gr. 0,0865 di H_2O
gr. 0,1390 di sost. fornirono $12,4 \text{ cm}^3$ di N (a 25° e 761 mm.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14} = \text{NOH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ Calc. C : 72,34 ; H : 6,37 ; N : 9,92.
Trov. C : 72,20 ; H : 6,32 ; N : 9,90.

Questa β -idrossilaminossima fonde a 196° ; è poco solubile in alcool anche a caldo, e cristallizza sotto forma di piccole squamette bianche. Si scioglie nella potassa e negli acidi, cui sia stato aggiunto dell'alcool, riduce fortemente a caldo il liquore di Fehling e la soluzione di nitrato di argento ammoniacale.

Dal liquido saturato con anidride carbonica, per aggiunta di acido cloridrico non si separa sostanza cristallina, nè in altro modo siamo riusciti ad ottenere altri prodotti.

L'uroroseina fu ottenuta bollendo con carbone animale l'urina dei conigli, cui era stata somministrata l' α -ossima. In questa maniera l'uroroseina rimane per la massima parte nel carbone animale, dal quale si può estrarre con alcool o con etere.

La soluzione alcoolica, fortemente colorata in rosso rubino, dà allo spettroscopio la stria caratteristica della uroroseina, già fissata da Garrod e Hopkiens in 551 (1).

I particolari delle esperienze eseguite sugli animali, sia con l' α -ossima, sia con la benzaldossima, piperonalossima, cinnamaldossima, acetofenonossima, verranno pubblicati altrove.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* (2). Nota di M. PADOA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel sulla tetraidrochinolina. — Nello studio dei prodotti di idrogenazione della chinolina, uno di noi con A. Carughi (3) osservò la trasformazione di questo corpo in metilchetolo. La interpretazione, a nostro parere più plausibile, di questa trasformazione nucleare venne già data in quella occasione; tuttavia ritenemmo utile, per chiarire maggiormente l'andamento della reazione, di esaminare l'azione del nickel sulla tetraidrochi-

(1) I. of Physiolog. 20, 112; vedi anche Rosin, Deutsche medic. Wochenschrift 19, 51; Nencki e Sieber I. f. pract. Chemie 134, 333.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(3) M. Padoa e A. Carughi. Questi Rendiconti, 1906, II, 113.