

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi* (1). Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

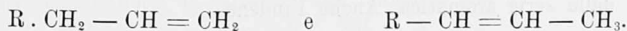
« Le ricerche che ho pubblicato l'anno scorso intorno all'eulite, mi hanno condotto ad ammettere, che questo interessante prodotto sia il perossido d'una diossima (1). In seguito poi ho studiato il comportamento di varie sostanze organiche coll'acido nitrico e nitroso allo scopo di dare alle mie esperienze una estensione maggiore.

« In questa Nota mi limiterò ad accennare soltanto ad alcuni dei risultati a cui sono pervenuto, giacchè la descrizione anche sommaria di tutte le esperienze che ho eseguito sorpasserebbe di gran lunga lo spazio concessomi in questo periodico.

« Per azione dell'acido nitrico sull'acetilacetone si ottiene una sostanza della formola $C_6H_4N_2O_3$, che è del pari molto probabilmente un perossido. Facendo reagire invece l'acido nitrico sull'acetofenonacetone, si ottiene un prodotto molto più complesso $C_{22}N_4H_{18}O_{11}$, che evidentemente proviene da due molecole del dichetone. Per analogo trattamento dell'etere isodeidroacetico, si ottiene il composto $C_9H_9NO_5$, che non ho creduto opportuno di studiare ulteriormente. Questi fatti, assieme a quelli trovati da altri sperimentatori, mostrano come sia differente il modo di agire dell'acido nitrico sui composti non saturi, e perciò mi sono limitato per ora a studiare segnatamente l'azione dell'acido nitroso sopra alcune sostanze non sature della serie aromatica della formola generale :

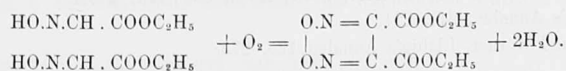


alle quali è specialmente dedicata la presente comunicazione. Questi corpi presentano a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè possono esistere nella forma allilica ed in quella propenilica :



(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) Nella serie grassa non erano ancora note sostanze prodotte dall'azione dell'acido nitrico, contenenti due residui della molecola del composto primitivo riuniti per mezzo del gruppo $C_2N_2O_2$; recentemente però C. Cramer (Berl. Berichte, XXV, 713) che ha sottoposto a nuovo studio il cosiddetto etere ossimidoacetico di Präpper, ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'etere acetoacetico, ha trovato che esso è il perossido della diossima dell'etere diossitartrico, formatosi a spese di due molecole del vero etere ossimidoacetico :

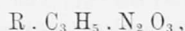


Le mie esperienze hanno bentosto dimostrato, che i composti della prima specie, contenenti cioè la catena allilica, non sono in grado di reagire con l'acido nitroso, mentre invece gli isomeri, a catena propenilica, facilmente l'addizionano per dare prodotti (nitrositi) della formola generale:



A tali sostanze appartengono i derivati ottenuti da Toennies dall'anelolo, da alcuni idrocarburi aromatici ed anche dall'amilene (1). L'esistenza del nitrosito d'amilene è stata però smentita da Wallach (2) ed io aggiungerò che ancora non è stabilita con sicurezza la costituzione degli idrocarburi, che, secondo Toennies, addizionano l'acido nitroso, giacchè non sempre la loro sintesi è sufficiente a provare la posizione dei doppi legami. Basti accennare a questo riguardo la formazione dell'acido crotonico dal cianuro d'allile (3).

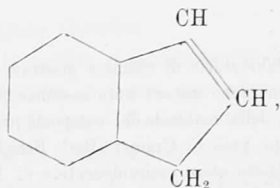
Assieme ai nitrositi generalmente si ottengono altri corpi, che differiscono dai primi per una molecola d'acqua in meno. Queste ultime sostanze essendo assai più stabili, si formano più facilmente e sono perciò quelle che di preferenza ho studiato. L'isosafrolo, l'isometileugenolo, l'isapiolo, l'asarone, che contengono la catena laterale propenilica, danno tutti con acido acetico e nitrito sodico i nitrositi del tipo:



ed i derivati anidridici della forma:



mentre invece i composti allilici non reagiscono con l'acido nitroso. Nel primo caso si avverte subito un notevole riscaldamento della massa, che naturalmente non si manifesta nel secondo. *L'azione dell'acido nitroso offre perciò un mezzo assai semplice per distinguere se un composto non saturo della serie aromatica contiene la catena laterale allilica ovvero quella propenilica*, ossia, molto probabilmente, se il doppio legame si trova in prossimità del residuo fenico. Della regola da me trovata, si potrà senza dubbio trarre partito per stabilire la posizione dei doppi legami nei composti parzialmente idrogenati della serie aromatica. Anche l'indene



(1) Berl. Berichte, XI, 1511; XIII, 1845; XVII, 850; XX, 2982.

(2) Liebig's Annalen, 241, 291.

(3) Will und Körner, Liebig's Annalen 125, 273.

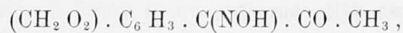
che dà, secondo Wallach, con l'acido nitroso un composto cristallino, contiene la lacuna vicino al gruppo benzolico. La costituzione dei nitrositi è stata determinata specialmente dal Wallach (1).

* Fra le diverse sostanze che, reagendo con l'acido nitroso, meritano uno studio speciale a questo riguardo, studio a cui intendo dare il più ampio sviluppo, ho scelto per ora l'isosafròlo in vista massime del suo modico prezzo.

* Il *nitrosito dell'isosafròlo* ha la formola:



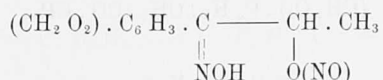
* Questa sostanza per trattamento con potassa dà l'isonitrosochetone:



che, per ossidazione, passa a nitrile piperonilico. Trattato con piperidina, dà la nitrolammina:



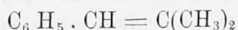
La costituzione del nitrosito deve essere quindi la seguente:



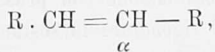
* Il *composto anidridico* della formola:



che si forma per azione dell'acido nitroso sull'isosafròlo assieme al nitrosito, può essere ottenuto da quest'ultimo per ebollizione con alcool, evidentemente per eliminazione d'una molecola d'acqua. Ma non tutti i nitrositi possono subire questa trasformazione; l'isobutenilbenzolo:



ad esempio, dà soltanto il nitrosito e non può ottenersi il corrispondente composto anidridico. Ciò dimostra come alla formazione di quest'ultimo sia necessario che l'atomo di carbonio, che indicherò con α



sia unito ad un atomo d'idrogeno.

* Malgrado le ricerche di Toennies sul composto anidridico dell'acetolo, la costituzione di queste sostanze era ancora completamente oscura, ed io ho tentato perciò di determinarla. Ecco quali sono i fatti più importanti da me osservati in proposito:

* Per ossidazione con permanganato il composto anidridico ottenuto dall'isosafròlo, a seconda delle condizioni, dà l'acido piperonilico, l'acido piper-

(1) Liebig's Annalen, 241, 288; 248, 161; 262, 324.

nilchetonico, oppure, altri prodotti non ancora completamente studiati. La formazione di questi due acidi prova che il residuo aromatico del safrolo è contenuto interamente nel derivato azotato. Esso si mostra, in generale, indifferente rispetto ai principali reattivi, come ad es. l'anidride acetica, gli acidi (cloridrico) e gli alcali, che lo lasciano inalterato oppure, insistendo, lo scompongono profondamente. Col bromo o l'acido nitrico concentrato si ottengono prodotti di sostituzione nel residuo fenico, col cloruro di zinco il nitrile piperonilico.

I suoi derivati più interessanti sono quelli che si ottengono per riduzione. Lo stagno ed acido cloridrico, oppure il solfuro di fosforo, lo trasformano in una sostanza della formola:



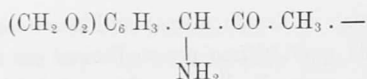
che contiene un atomo di ossigeno in meno del composto primitivo. Operando invece con zinco ed acido acetico, si ottengono differenti prodotti, tra cui il chetone:



ed una sostanza



che si può considerare come un prodotto di condensazione di due molecole della base chetonica:



Per riduzione moderata, impiegando cioè non più della quantità necessaria di acido acetico, il composto anidridico addiziona una molecola d'idrogeno e si trasforma in una sostanza che contiene due ossidrilili perchè dà il diacetato:



Il prodotto idrogenato, per ossidazione con prussiato rosso, perde nuovamente una molecola d'idrogeno per rigenerare la sostanza primitiva. La costituzione di quest'ultima può essere facilmente spiegata quando si ammetta, che nella reazione dell'acido nitroso sopra l'isosafrolo, assieme al nitrosito, si formi anche il perossido di una diossima. Il prodotto di riduzione

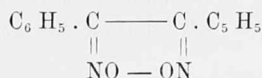


sarebbe perciò una delle corrispondenti diossime.

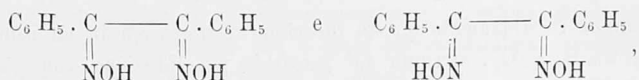
Mentre la trasformazione delle diossime nei perossidi può effettuarsi, come nel caso mio con grande facilità, non era finora stata realizzata la reazione inversa ed i numerosi tentativi diretti a questo scopo da K. Auvers

e Victor Meyer (1), Beckmann (2), Koreff (3), Hollemann (4) ed altri diedero risultati negativi, perchè si ottennero sempre prodotti di una riduzione più profonda. Per dimostrare con sicurezza che il composto anidridico è realmente il perossido di una diossima era perciò necessario eseguire, nel modo da me praticato, la riduzione di perossidi di ben nota costituzione.

* A tale scopo ho scelto il perossido:



preparato dall'*α*-diossima del benzile. Ridotto con acido acetico e zinco nelle condizioni suaccennate, si forma in quantità pressochè teorica, la *γ*-benzil-diossima descritta da K. Auvers e V. Meyer (5). Questo passaggio, che, in altre e svariatissime condizioni, finora non era stato effettuato, riesce quindi con la massima facilità quando, operando in soluzione alcoolica, si impieghi la quantità teorica di acido acetico. Anche per altri perossidi ebbi sempre ottimi risultati. È rimarchevole come per questa via, dalle due diossime del benzile:



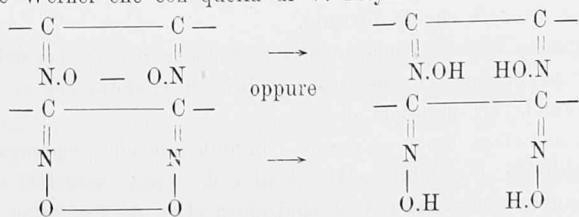
si passi alla forma meno stabile



che finora era stata ottenuta soltanto da una delle due monossime.

* Nella riduzione dei perossidi non viene dunque mutata la configurazione della molecola, e nelle diossime risultanti gli atomi di ossigeno conservano la stessa posizione, che avevano nei perossidi primitivi.

* Questo comportamento sta in buona armonia tanto con l'ipotesi di Hantzsch e Werner che con quella di V. Meyer:



(1) Berl. Berichte XXI, 784.

(2) Ibid. XXII, 1588.

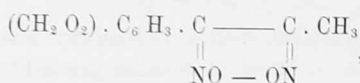
(3) Ibid. XIX, 183.

(4) Ibid. XX, 3359; XXI, 2837.

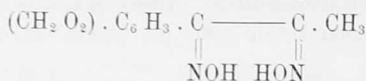
(5) Ibid. XXII, 705.

e la trasformazione da me trovata potrà senza dubbio venire applicata con vantaggio allo studio delle diossime stereoisomere. Inoltre è mia intenzione di giovarmi di questa metamorfosi per stabilire la costituzione di alcuni composti, che si formano per azione dell'acido nitrico sopra certe sostanze organiche, che contengono probabilmente il gruppo $C_2 N_2 O_2$ (p. es. l'eulite).

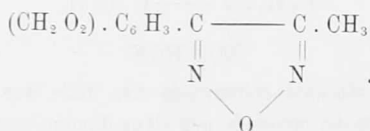
• Da quel che precede si è quindi condotti ad ammettere che la sostanza $C_{10} H_8 N_2 O_4$, ottenuta dall'isosafrolo per azione dell'acido nitroso sia il perossido:



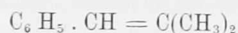
il quale per trattamento con zinco ed acido acetico passa alla diossima, che per analogia con quella ottenuta dal corrispondente derivato del benzile, avrà probabilmente la configurazione indicata dalla seguente formola:



Per semplice riscaldamento questa diossima si trasforma in un isomero. La sostanza $C_{10} H_8 N_2 O_3$, ottenuta dal perossido per riduzione con stagno ed acido cloridrico oppure con solfuro di fosforo, sarà probabilmente il corrispondente furazano (azossazolo):



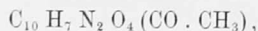
Ammettendo per il composto anidridico la costituzione suaccennata, si comprende poi facilmente come dall'idrocarburo:



non si possa ottenere che il nitrosito.

• Accennerò infine ad una trasformazione che il perossido dell'isosafrolo subisce per trattamento con potassa alcoolica. Il prodotto che si ottiene ha la stessa formola ma proprietà diverse.

• Non addiziona bromo e perciò è improbabile che contenga doppi legami fra carbonio. È solubile negli alcali e da queste soluzioni viene precipitato dall'anidride carbonica. Con anidride acetica dà l'acetato:

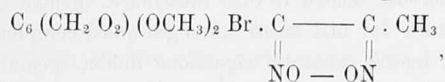


e con cloruro di benzoile di benzoilderivato

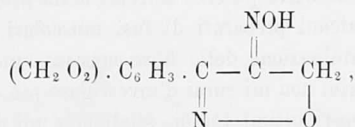


È necessario perciò ammettere che contenga un gruppo ossidrilico.

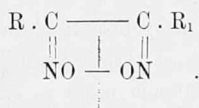
« Ossidato con permanganato dà nitrile piperonilico, e perciò deve contenere un azoto attaccato ad un atomo di carbonio, unito al nucleo aromatico. E siccome anche il perossido derivante dal *bromoisapiolo* :



che non contiene più idrogeni disponibili nel nucleo aromatico, viene trasformata senza difficoltà nel corrispondente isomero, ne consegue che un atomo d'idrogeno del gruppo metilico della catena laterale deve aver concorso alla formazione del gruppo ossidrilico. Tenendo conto di tutti questi fatti, è probabile che il composto in parola contenga un gruppo ossimico e che gli possa competere la formola :



secondo la quale sarebbe un isonitrosoisossazolone. L'azione degli alcali in soluzione alcoolica sui perossidi non è stata ancora studiata, evidentemente la catena deve venir dapprima scissa in questo senso :



Sulla natura dei prodotti, che in tal modo possono formarsi, avrà grande influenza la natura dei due radicali R ed R₁. Mediante lo studio comparato dell'azione degli alcali sopra altri perossidi, mi propongo di risolvere questo problema, anche per raccogliere nuovi fatti, che servano a chiarire il comportamento dei composti, che gli ossidi d'azoto formano con le sostanze organiche ».

Anatomia. — *Sulla terminazione nervosa nei fusi muscolari e sul loro significato fisiologico* (1). Nota preventiva del dott. ANGELO RUFFINI, presentata dal Socio GOLGI.

« I fusi muscolari hanno fornito fino ad oggi obbietto di studio a quasi tutti i più valenti istologi e già nella letteratura esistono numerose monografie sull'argomento, che io qui non posso passare in rassegna per restare nei limiti concessi ad una Nota preventiva. Mi piace per altro far notare come ad onta di tante osservazioni fatte, come dissi, da oculatissimi osservatori (mi baste-

(1) Dal laboratorio della Clinica medica di Bologna (prof. A. Murri).