

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecyparissus* L. (*Azione dell'idrossilammina*) ⁽¹⁾. Nota II di L. FRANCESCONI e P. SCARAFIA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dalla Nota precedente ⁽²⁾ risulta che l'essenza delle S. Ch. contiene un terpene, l'etere di un alcool e composti ossigenati idroaromatici. Non ha acidi, alcoli o fenoli liberi.

Alcune esperienze preliminari indicarono che i composti ossigenati idroaromatici sono carbonilici, non ostante che l'estrazione con il bisolfito e la reazione con la semicarbazide non dessero buoni risultati. Molto migliori si ebbero con l'idrossilammina, la di cui azione si sperimentò sulla essenza integrale estratta nel luglio 1910 e sulle sue frazioni.

Il modo di agire è sempre lo stesso; i risultati variano a seconda della frazione adoperata; i prodotti sono i seguenti:

1. Idrossilaminossima di un chetone $C^{10}H^{16}O$.
2. Una ossima del medesimo chetone.
3. Una ossima di un chetone diverso.
4. Una idrossilammina semplice.
5. Terpene ed altri componenti della essenza inalterati.

Azione della Idrossilammina sulla essenza e sulle sue frazioni.

Le proporzioni dei corpi reagenti sono sempre le medesime:

Essenza o sua frazione	gr.	<i>N</i>
Cloridrato di idrossilammina	"	<i>N</i>
Alcool a 96 %	cc.	10. <i>N</i>
Acqua	"	$\frac{2}{5}$ <i>N</i>
Bicarbonato sodico $\frac{43}{25}$	gr.	<i>N</i>

Si scioglie l'essenza nell'alcool, si aggiunge il cloridrato tutto ad una volta, ed in seguito, a poco a poco, il bicarbonato. Si riscalda a ricadere (per 12 o 20 ore) tanto più, quanto maggiore è la quantità della sostanza reagente.

Dopo tale trattamento sparisce del tutto l'odore caratteristico della essenza, sostituito da uno più gradevole e meno pungente. La soluzione assume

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Questi Rendiconti pag. 255.

un colore che va dal giallo citrino all'arancione tanto più carico, quanto più progredisce il numero della frazione.

Si filtra poi a caldo a pressione e si lava con alcool. Sul filtro rimane cloruro sodico formatosi e bicarbonato inalterato.

La soluzione acquosa alcoolica si distilla a b. m. a pressione ordinaria quasi totalmente, si ha così un residuo oleoso che è un miscuglio di idrossilamminossima, di ossime e di idrossilammina semplice; mentre l'alcool distillato, diluito con 4 o 5 volumi di acqua, dà un olio limpido, incolore, galleggiante e che è costituito principalmente da terpene. Questo separato dall'acqua alcoolica e lavato, sbattendolo in imbuto a rubinetto, tre o quattro volte con acqua per estrarne l'alcool, si pesa, per averne il rendimento nella reazione.

Il residuo oleoso della soluzione alcoolica, per raffreddamento e previa aggiunte di un poco d'etere, dà un bellissimo prodotto bianco cristallino di idrossilammina ossima, che si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con etere.

La soluzione etero-alcoolica si agita con acqua per eliminare il cloruro sodico, quindi si concentra nel vuoto e si riprende con miscuglio di etere e ligroina, con che cristallizza ancora dell'idrossilamminossima. Questa si raccoglie; le acque madri, alquanto colorate in celeste pallido, si svaporano nel vuoto.

Il prodotto cristallino, ossia l'idrossilamminossima ricavato precedentemente si lava bene con acqua, tritandolo in un mortaglio per eliminarne il cloruro sodico che contiene, quindi si raccoglie su filtro a pressione, si lava ancora con acqua. Il prodotto è farinoso, ruvido al tatto, e non bagnabile dell'acqua; si asciuga fra carta, e così si pesa ancora non del tutto secco.

Il residuo oleoso, risultante dallo svaporamento nel vuoto dell'alcool etere, contenente le ossime, l'idrossilammina e piccola quantità di idrossilammino ossima, si distilla nel vuoto, e in tal caso passano le prime e rimane una materia vischiosa dalla quale con alcool si ottiene cristallizzata ancora idrossilamminossima. Oppure, più convenientemente, si distilla in corrente di vapore e, in tal caso, distilla insieme con l'acqua un olio denso che galleggia ed è un miscuglio delle ossime e dell'idrossilammina, mentre nell'acqua vi rimane disciolta la maggior parte dell'idrossilammina. Rimane indietro una materia solida, vischiosa, che dà ancora, con l'alcool, l'idrossilamminossima cristallizzata e bianca.

Dalle acque si separa dapprima il miscuglio di ossime ed idrossilammina, che si pesa. Le acque, previa aggiunta di ossido di mercurio, si distillano di nuovo in corrente di vapore e danno un olio bleu verdastro che è il nitroso, corrispondente alla idrossilammina semplice in esse disciolta.

La reazione eseguita sulla essenza integrale dette per 140 grammi di essenza, dopo 20 ore di riscaldamento, 65 grammi di idrossilammino ossima

umida, pari a 50 disseccate nel vuoto su acido solforico; 43 di miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice, gr. 8 di nitroso composto e gr. 30 di terpene.

Il risultato della reazione sulle singole frazioni della essenza estratta nel luglio 1910 è approssimativamente il seguente:

Nella prima frazione, come era prevedibile, si ha in massima quantità il terpene che però va man mano diminuendo sino a ridursi a circa $\frac{1}{2}$, della essenza adoperata, nella 2^a; $\frac{1}{5}$ nella 3^a; $\frac{1}{10}$ nella 4^a ed a quantità trascurabile nella 5^a.

L'idrossilammin-ossima invece raggiunge la proporzione massima nella 4^a frazione, cioè in quella che presenta potere rotatorio più piccolo, con circa $\frac{2}{5}$, mentre il miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice raggiunge il valore massimo nelle ultime con più di $\frac{4}{5}$ della essenza adoperata, il che insieme a quanto si dirà in seguito starebbe a dimostrare la presenza di più di un composto carbonilico.

TERPENE.

Il terpene è un liquido limpido, incolore, dall'odore gradevolissimo tanto più, quanto ha maggiore diluizione. Ottenuto come si è detto, non è puro, ma contiene probabilmente un poco di etere d'alcool. Disseccato su solfato sodico comincia a bollire a 160°, e solo dopo qualche frazionamento si ha abbastanza puro. Bolle fra 165-70°; sembra contenere un solo doppio legame.

OSSIME — IDROSSILAMMINA — NITROSO — CHETONE.

Come si è accennato, il liquido oleoso che distilla con la corrente del vapore e che si separa dall'acqua è un miscuglio di *Ossime* l'una corrispondente al chetone della idrossilamminaossima, l'altra ad un diverso chetone, e di una *Idrossilammina* semplice. La separazione dei componenti il miscuglio non è facile, però da esso può ottenersi pura l'Idrossilammina nel modo seguente: Il liquido oleoso si riscalda a ricadere per pochi minuti con acido cloridrico diluito, quindi il tutto si distilla in corrente di vapore, con che si ottiene nel distillato un chetone, mentre dalla soluzione acida che rimane, saturando prima con bicarbonato sodico ed estraendo ripetutamente con etere, si ottiene l'idrossilammina cristallizzata.

Questa si separa dall'etere per lento svaporamento in grossi cristalli, ma per rapido svaporamento dà lamine esagonali. Fonde a 62°-64°.

È facilmente solubile in alcool, etere ed in ligroina, dai quali solventi cristallizza a stento e solo per lento e totale svaporamento. È solubile nell'acqua sulla quale presenta il singolare fenomeno della canfora; cioè un cristallino messo nell'acqua rimane alla superficie e si mette a girare rapidamente intorno a sè, mentre si va disciogliendo. A differenza della idrossi-

laminosissima la sua soluzione acquosa riduce il Febling a caldo senza previo riscaldamento con acido cloridrico.

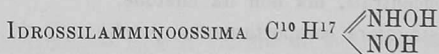
Con ossido di mercurio si ossida facilmente, ma a differenza della idrossilammin-ossima che dà un composto incolore; dà invece un *Nitroso* cristallizzato e bianco, ma che diviene bleu in soluzione o per fusione.

Il nitroso composto si estrae però in rilevante quantità nella preparazione dei composti ossimici, principalmente dalle acque che distillano insieme con il miscuglio di ossime e idrossilammina. Data la solubilità di questa in acqua, essa vi rimane nella maggior parte disciolta e perciò trattando queste acque con ossido di mercurio e distillando, si ottiene un olio verde-azzurro che è il nitroso composto. L'olio verde si rapprende e cristallizza, e spremendo alla pompa, quindi lavando con alcool metilico se ne ottiene il nitroso composto cristallizzato bianco.

Detto composto fonde a 60°-62°, è molto volatile a temperatura ordinaria, ha odore pungente e simile a quello del chetone ripreso delle ossime. Solubilissimo nei vari solventi, si colora in verde bleu, ma col tempo le sue soluzioni si alterano e diventano gialle.

Le *Ossime* sono liquidi oleosi di odore gradevole, più leggeri dell'acqua e che riducono il Fehling dopo riscaldamento con acido cloridrico diluito, in seguito al quale per idrolisi danno il composto o un miscuglio di *composti carbonilici*, consistente in un liquido limpido, incolore, dell'odore alquanto irritante, gradevole, che però trattato a sua volta con idrossilammina non dà idrossilammino ossima, quindi non si può riferire a detto composto.

Ma sui rapporti fra i composti risultanti dalla reazione si ritornerà in seguito dopo descritto ed esposto lo studio del prodotto chimicamente meglio definito, l'idrossilamminossima.



L'idrossilamminossima è una sostanza bianca, lucente di aspetto sericeo, pochissimo solubile nell'acqua a freddo, alquanto a caldo; solubile invece discretamente nell'alcool, meno a freddo più a caldo; 3 grammi si sciolgono a caldo in 50 cc. di alcool a 96 %; in etere la solubilità è maggiore, ma ne cristallizza meno facilmente; più ancora solubile è in etere acetico.

Cristallizzata dall'alcool per lento svaporamento si presenta in prismi grossi, massicci, lucenti, mentre sul vetrino del microscopio, dall'etere per rapido svaporamento, dà cristallini riuniti a rosario, che si ridisciolgono a stento, il che serve a distinguere l'idrossilamminossima del suo prodotto di ossidazione, la diossima. Dall'etere acetico si separa invece in laminette sottili.

La soluzione acquosa bollente *non* riduce il Fehling; però lo riduce energicamente se prima bollita per qualche istante con acido cloridrico diluito. Quando è pura fonde a 190° con un singolare comportamento. Verso

i 180°-85° rammolisce alquanto, fonde a 190° in un liquido giallognolo nel quale per successivo riscaldamento si svolgono bollicine di gas, mentre nel liquido si vanno formando dei cristallini che a poco a poco invadono tutta la massa. Il corpo solido così formato va a fondere sopra i 260°. Se il riscaldamento della massa si fa lentamente, la trasformazione della sostanza fusibile a 190° in quella fusibile a 260° si fa direttamente, senza il passaggio allo stato liquido.

Analisi:

1^a Sostanza gr. 0,2828. — CO² gr. 0,6222 — H²O gr. 0,2582.

2^a Sostanza gr. 0,2422. — Azoto cc. 32,8; T = 21,5; H = 753;

da cui:

	Trovato	Calcolato	C ¹⁰ H ¹⁷ $\begin{matrix} \text{NHOH} \\ \text{NOH} \end{matrix}$
C %	60	59,91	
H	10,14	10,08	
N	15,2	14,02	

L'idrossilamminossima dà un cloritrato che si ottiene per azione dell'acido cloridrico secco sulla sua soluzione eterea. Così come si separa dall'etere, si presenta polverulento ed all'analisi dà per il cloro valori intermedi fra un mono ed un bicloridrato.

A differenza delle α γ idrossilamminossime, ad es. quella della santonina, che riscaldate all'ebullizione con gli acidi diluiti perdono facilmente il gruppo ossaminico e ricostituiscono il doppio legame, detta base nelle identiche condizioni rimane inalterata, però non resiste all'azione prolungata degli acidi più concentrati, ma non dà chetone.

Ha pure un singolare comportamento, perchè *non dà* la reazione colle aldeidi, che è caratteristica delle α γ idrossilamminossime e degli α β isomeri ottenuti e studiati dal Cusmano (difatti anche dopo un prolungato riscaldamento in soluzione alcoolica con la *p*-nitrobenzaldeide si riottiene inalterata) e con l'acido nitroso non dà nitrimina ne dà i suoi prodotti di decomposizione, sibbene si ossida e perdendo due atomi di idrogeno dà una *Diossima*.

Azione dell'acido nitroso. Diossima. — Gr. 1 di Idrossilamminossima (1 mol.); gr. 0,24 di acido solforico ($\frac{1}{2}$ mol.) diluito; nella soluzione, a temperatura ordinaria, si versa una soluzione di gr. 0,34 (1 mol) di nitrito sodico: si sviluppano vapori rossi e precipita una sostanza colorata debolmente in giallognolo, che lavata e seccata fonde decomponendosi a 250°.

Questa sostanza ha le composizione e la proprietà di una diossima. Cristallizza bene dall'alcool dove è abbastanza solubile a caldo, poco a freddo; i cristalli si presentano in prismetti bianchi, lucenti, che si decompongono a

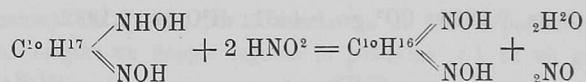
268°, fondendo prima in un liquido rossastro. È solubile più facilmente del composto idrossilamminico in alcool, etere, etere acetico. Ha proprietà acide e basiche; è solubile infatti negli alcali e negli acidi diluiti. Riduce il Fehling, dopo breve ebullizione con acido cloridrico.

Le acque madri acquose forniscono ancora della stessa sostanza, se concentrate, ed insieme tracce di una sostanza solubile nell'etere che dà la reaz. di Liebermann, ciò che non fa il prodotto principale. Analisi in canna chiusa mescolando la sostanza con ossido di rame (¹).

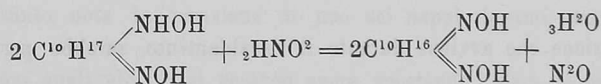
1ª Sostanza gr. 0,2512; CO² gr. 0,5613; H²O gr. 0,2177.

	Trovato	Calcolato per C¹⁰H¹⁶(NO)²
C	60,90	60,53
H	9,6	9,20

L'esperienza si è ripetuta raffreddando con ghiaccio; ed ancora in soluzione acetica, ma con identici risultati. Vale a dire che l'acido nitroso reagisce come ossidante, e sviluppando ossido di azoto (difatti il gas si colora solo venendo in contatto dell'aria) secondo l'equazione



e molto probabilmente anche protossido di azoto.



Dibenzoildiossima. — Con il cloruro di benzoile, seguendo il metodo Schotten-Baumann, il prodotto di ossidazione dà un composto di -benzoilico. Gr. 0,5 di prodotto, con gr. 0,7 di cloruro di benzoile e gr. 0,28 H²O, formano insieme una pasta che poi si scioglie in molto etere. La soluzione si tratta con carbonato sodico, quindi si distilla quasi a secco. Si separa un prodotto solido, cristallino, che si lava con etere di petrolio, poi si scioglie a caldo in alcool, dal quale cristallizza in ciuffi soffici, bianchi, fusibili a 150°-55°.

Determinazione di azoto.

Sost. gr. 0,1516 ; N cc. 9,7 ; H. 756 ; T. 21°.

da cui

N trovato = 7,13,0% : calcolato = 6,89%.

(¹) In canna aperta non dà buoni risultati.

Azione del calore sulla idrossilamminossima. Diossima Amminossima. — Riscaldando verso il punto di fusione l'idrossilamminossima, avviene una reazione molto interessante. Una parte si ossida e trasforma in Diossima, a spese dell'altra che si riduce e diventa Amminossima.

L'idrossilamminossima si riscalda lungamente (un'ora o più a seconda della quantità) tra 190°-200°.

La sostanza incomincia a fondere sviluppando bolle gassose, dopo fusa separa grossi cristalli, che precipitano a fondo stratificandosi con la massa fusa. Lasciando raffreddare verso 150°, tutto risolidifica, e disciogliendo la massa in alcool bollente, col raffreddamento, si separa una sostanza fusibile a 268° e che è una *Diossima identica a quella ottenuta mediante l'acido nitroso.*

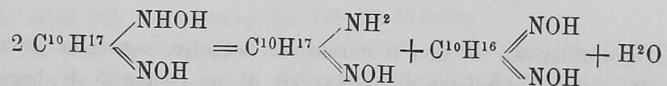
Le acque madri alcoliche, portate a secco ed estratte con etere, danno un residuo che è ancora Diossima, mentre dalla soluzione eterea cristallizza in prismi incolori la Amminossima. Questa fonde a 150°, riduce il Fehling, dopo riscaldata con acidi diluiti, nei quali è facilmente solubile.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1866; CO² gr. 0,4461; H²O gr. 0,1982.

C %	Trovato	Calcolato	C ¹⁰ H ¹⁷ $\begin{matrix} \langle \text{NH}^2 \\ \text{NOH} \end{matrix}$
	65,20	64,76	
H	11,85	10,90	

La reazione che avviene durante il riscaldamento, sarebbe pertanto la seguente:



L'idrossilamminossima come vedesi è una sostanza facilmente ossidabile e riducibile. Si ossida anche mediante l'ossigeno dell'aria ed in vero una soluzione alcolica, per lentissimo svaporamento all'aria, ha dato la diossima. Le deduzioni che si possono trarre dalle suddette esperienze, saranno oggetto di una prossima Nota.