

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

dantes ne sont pas toujours en nombre fini et il n'y a aucune relation entre les solutions des équations (5) et (6) et celles de l'équation (7):

$$(7) \quad \int_a^b K(sy) l(s) ds = 0.$$

comme cela résulte de la théorie de M. Schmidt.

Cependant, il est possible de montrer, par un procédé analogue à celui du paragraphe précédent, que toute solution de (6) est orthogonale aux fonctions principales $\psi(y)$ correspondant à des constantes caractéristiques finies.

Chimica — Isonitramminossima e bis-nitrosoisonitrammina dell'amilene (1). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. RÒTTI.

È noto che, facendo agire gli ossidi dell'azoto, il cloruro e il bromuro di nitrosile sugli idrocarburi in cui esiste l'aggruppamento $>C=CH-$, generalmente non si ottengono i derivati nitrosilici $>CX-CHNO$ ($X = ONO, ONO_2, Cl, Br$) ma i loro polimeri $[>CX-CHNO]_2$. Tuttavia O. Wallach (2) ha provato l'esistenza in soluzione del nitrosocloruro del pinol, e J. Schmidt (3) ha descritto un nitroso-nitrito del trimetiletilene, solido e ben cristallizzato; però, anche tali sostanze si polimerizzano in breve tempo. Il medesimo comportamento presentano i composti nitrosilici secondari ottenuti per diversa via; così l'etere dell'acido α -nitroso-propionico e altri (4). In alcuni casi, poi, così i nitroso- come i bis-nitroso-composti, sotto l'influenza o del calore, o dei solventi o degli acidi o delle basi, possono trasformarsi in ossime mono-molecolari; ciò avviene, per esempio, per i corpi sopraccitati.

Però, questa trasformazione in ossime è stata sempre osservata quando nei bis-nitroso cloruri, -bromuri, -nitrositi e -nitrosati, per azione dell'ammoniacca (5), delle ammine (6), dell'idrossilammina (7), degli alcoolati (8),

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Ann. 306, 279 [1899].

(3) Berichte 35, 2323 [1902].

(4) O. Piloty e Schwerin, Berichte 34, 1863 [1901]; Schmidt e Widmann, ibid., 42, 497, 1886 (1909).

(5) O. Wallach, Ann. 241, 320; 253, 262; Leach, Journ. ch. Soc., [1905], 1.

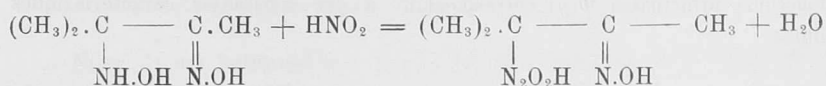
(6) O. Wallach, Ann. 241, 317; 245, 262; 252, 134; 253, 262; 268, 217; 270, 192; 277, 121; 279, 392; 324, 103; 327, 132; 329, 370; 345, 143, ecc.

(7) G. Cusmano, Gazz. ch. ital., XL, II, 122 [1910] e 525; C. e A. Linari XLII, I, 1 [1912].

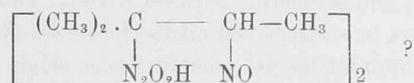
(8) O. Wallach, Ann. 245, 266; 306, 281; 332, 328; 345, 144, ecc.

dei cianuri ⁽¹⁾ e azotidrati alcalini ⁽²⁾, si sostituiscono Cl, Br, ONO, ONO₂ con i radicali di detti reagenti. Ed è da notare che dalle numerose ossime così ottenute, come anche da quelle che nascono, come si è accennato, per trasposizione molecolare, non si è mai passati a nitroso- o a bis-nitrosocomposti.

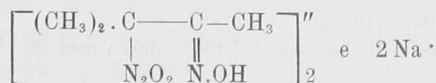
A norma di tali fatti, l'isonitrammina che si ha, facendo agire l'acido nitroso sulla idrossilamminossima del trimetiletilene ⁽³⁾, dovrebbe essere ancora un'ossima monomolecolare:



Invece, crioscopicamente in acqua, per concentrazioni da 0,40 a 1,95 % si è trovato che il suo peso molecolare oscilla tra 246 e 241. Per la formula scritta si calcola 162: i numeri forniti dall'esperienza fanno, quindi, concludere per un polimero, potendosi attribuire il loro valore alquanto basso alla parziale dissociazione ionica che il composto deve subire nell'acqua, conformemente alla sua natura di debole acido. Ma è lecito di affermare, in contrasto con quanto finora si conosce, che si tratta di un composto bis-nitrosilico



Si hanno questi fatti. Mentre l'isonitrammina si mantiene a lungo inalterata in acido cloridrico, il suo sale sodico cede a esso idrossilammina piuttosto rapidamente, trasformandosi in una chetisonitrammina. È presumibile, perciò, che il gruppo carbossinico sia presente solo nel secondo, e che nell'isonitrammina si abbia, invece, il gruppo >CH.NO. D'altra parte, ancora con il metodo crioscopico e in soluzione acquosa, per concentrazioni dal 0,94 all'1,38 % si ottiene per il detto sale il peso molecolare apparente 86,2-86,9. Come si vede, si è assai vicini al valore calcolato per $\frac{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}}{2} = 91,63$, mentre per il sale di una bis-isonitrammina-ossima dissociata nei tre ioni



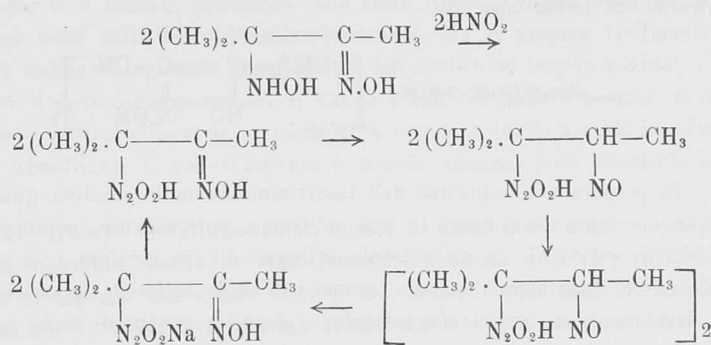
si calcola 122,66. Risulta, dunque, che il peso molecolare doppio è legato

⁽¹⁾ Tilden, Journ. ch. Soc. [1905] 344; Leach, ibid., 413.

⁽²⁾ Forster e Gelderen, ibid. [1911], 239; F. e Newmann, ibid., 244.

⁽³⁾ Cusmano, Gazz. ch. ital. XL, II 525.

alla presenza del gruppo $>CHNO$, e si può concludere che il prodotto ottenuto nella reazione fra l'idrossilamminaossima dell'amilene e l'acido nitroso sia proprio una bisnitroso-isonitrammina. La di cui formazione, tuttavia, è verosimilmente preceduta da quella di una isonitramminossima, che tosto subisce una trasposizione interna e si polimerizza. Difatti, raccogliendo il composto appena formato, si ha per esso il p. f. 71° , e dopo breve tempo, o cristallizzazione dai comuni solventi, si trova, invece, 82° . E siccome, trattando con acidi il sale sodico sopra ricordato, si osserva la transitoria apparizione del medesimo composto fondente a 71° , quest'ultimo potrebbe appunto essere l'isonitramminossima. Riassumiamo le dette trasformazioni:



Risulta, da tutto ciò, che è possibile il passaggio dalle ossime $>CX-C=N.OH$ ai composti nitrosilici $>CX-CHNO$, e non solamente, come i numerosi esempi conosciuti lasciavano supporre, il passaggio inverso. Si tratta di vedere se il fatto ora trovato si ripeta ogni qualvolta si sostituisce a X il radicale isonitramminico; ovvero, se in seguito a tale sostituzione nel composto descritto siasi fortuitamente realizzata una condizione di equilibrio favorevole a quel movimento intramolecolare. Mi propongo di studiare in questo senso altre isonitrammine.

Bis-nitroso-isonitrammina dell'amilene.

Aggiungiamo alcune altre notizie alla descrizione di questo composto, data qualche tempo addietro ⁽¹⁾. Esso presenta una notevole stabilità in confronto con le altre isonitrammine conosciute, alifatiche ⁽²⁾, aromatiche ⁽³⁾ e terpeniche ⁽⁴⁾. Sappiamo che il gruppo isonitramminico subisce facilmente

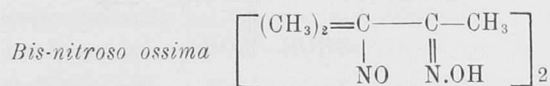
⁽¹⁾ Cusmano, loc. cit.

⁽²⁾ Frankland, Liebig's Ann., 99, 342; Lachmann, Ber. deut. ch. Ges., 33, 1024 [1900]; W. Traube, Liebig's Ann., 300, 59 (1898).

⁽³⁾ Bamberger, Ber. deut. ch. Gesell., 31, 574, ecc.

⁽⁴⁾ Cusmano, Gazz. ch. ital., XXXIX, II, 453 [1909], e loc. cit.

l'azione degli agenti chimici. Gli acidi minerali, o lo trasformano nel gruppo ossamminico, come avviene per gli acidi isonitramminici di W. Traube e per la maggior parte delle isonitrammine aromatiche, oppure addirittura lo staccano sotto forma di acido iponitroso, come nella *p*-nitrobenzilidenisonitrammina (1) e nelle isonitramminossime del pinene, terpineol, ecc. Quest'ultima reazione si effettua, talora, anche sotto l'influenza degli alcali, come osservarono Hantzsch e Sauer (2) nel caso della dimetilnitroso-ossi-urea, e come è stato descritto per le suddette isonitrammine terpeniche. Il derivato dell'amilene, singolarmente, conserva intatto il gruppo isonitramminico nell'acido cloridrico e negli alcali; di fronte all'acido nitroso, però, lo cambia con il nitrosile. Si forma così una



Si prepara una soluzione dell'isonitrammina nella minima quantità di acqua, e si versa lentamente in una soluzione, pure acquosa, equimolecolare, di nitrito sodico. Si ha un notevole sviluppo di gas incolore, e la soluzione imbrunisce. Lasciandola qualche tempo sull'acido solforico, in essiccatore, si va decolorando e, con la concentrazione, deposita gruppi di belle tavolette. Rapidamente lavate e asciugate, queste fondono a 83°. Ma se si lasciano a sè, il punto di fusione va salendo, e in fine si fissa a 140°. Questo stesso punto di fusione si ottiene subito se si fanno cristallizzare da etere, da benzolo o da acqua. Nel primo caso si raccolgono cristalli riuniti a rosetta, incolori, trasparenti; nel secondo cristalli liberi, prismatici, grossi, spesso colorati in paglierino. Con il tempo perdono la trasparenza e assumono aspetto di porcellana, senza però che il punto di fusione varii. All'analisi, gr. 0,0765 dettero: N cc. 14 a 10°,7 e 764 mm.; d'onde: N % trovato 22,0; calcolato per C₅H₁₀O₂N₂, 21,54.

La sostanza possiede un sapore fortemente amaro. È solubile alquanto nell'acqua tiepida, molto nell'alcool, anche freddo, e nell'etere e benzolo bollenti.

Come risulta dall'analisi, contiene un atomo di azoto in meno della bis-nitroso isonitrammina, da cui si parte. Dei due atomi d'azoto rimanenti, l'uno si può separare, per idrolisi, sotto forma d'idrossilammina: il gruppo nitroso secondario della bis-nitrosoisonitrammina si è, pertanto, trasformato in gruppo ossimico. In relazione a ciò, il nuovo prodotto si scioglie negli idrati alcalini e negli acidi. Dato, poi, che esso colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina e, riscaldato, emette l'odore pungente dei

(1) Hantzsch, Ber. deut. Gesell., 31, 177 [1898].

(2) Liebig's Ann., 300, 59 [1898].

nitrosocomposti terziari, l'altro atomo d'azoto appartiene a un gruppo nitrosilico. Quest'ultimo è quanto rimane del gruppo isonitramminico, sul quale solamente si è quindi svolta la sopradescritta azione dell'acido nitroso.

Il peso molecolare della sostanza, determinato per via crioscopica in acqua alla concentrazione del 0,85 %, risultò 266, invece di 260 calcolato per $[C_5H_{10}O_2N_2]_2$; e, corrispondentemente, essa sostanza fornisce soluzioni e liquidi di fusione incolori.

Isonitramminossima dell'amilene.

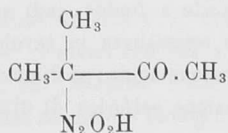
Come si è innanzi accennato, allo stato libero è molto instabile, e si trasforma tosto nella bis-nitrosoisonitrammina. Ma si prepara facilmente il suo sale sodico, sciogliendo quest'ultima nel carbonato corrispondente; e da esso, per doppia decomposizione, si hanno i sali dei metalli pesanti. Il sale di rame è azzurro-chiaro, poco solubile in acqua, solubile a caldo in alcool, da cui cristallizza. Il sale d'argento è amorfo, bianco, poco alterabile alla luce.

Eteri etilici. — Allo scopo di vedere se quest'isonitrammina, come la fenilisonitrammina, desse due eteri isomerici, abbiamo fatto reagire i sali di sodio e di argento con ioduro d'etile. Dal sale di sodio anidro, riscaldato in soluzione di alcool assoluto con ioduro d'etile, si è avuto un olio, che non cristallizzò.

Dal sale d'argento, invece, dopo lungo riscaldamento con eccesso di ioduro di etile, in soluzione d'etere secco, si ebbe una sostanza cristallina, bianca, con il p. f. 119°. È solubile a caldo in etere, da cui cristallizza bene, per raffreddamento. Dà la reazione di Liebermann e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con acidi diluiti.

Gr. 0,0911 dettero N cc. 17,00 a 11°,5 e 765 mm.: N trovato % 22,54; calcolato per $C_7H_{15}N_3O_3$, 22,22.

Isonitrammina del metil(2)butanone

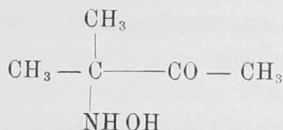


Questo composto si ottiene quando si fa nascere l'isonitramminossima dell'amilene in ambiente acido, nel quale essa perde rapidamente il gruppo ossimico.

Si scioglie nell'acqua il sale sodico dell'isonitramminossima, si aggiunge molto acido cloridrico e si fa concentrare su acido solforico. In breve tempo

si separano grandi cristalli tabulari, poligonali, trasparenti, incolori o leggermente azzurri, che fondono a 62°; nella soluzione rimane cloridrato di idrossilammina.

Il medesimo composto si può preparare, facendo agire l'acido nitroso sulla chetoidrossilammina



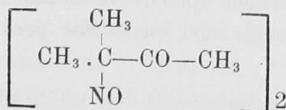
da me descritta in altra occasione (1). Si mescolano a poco a poco due soluzioni acquose, diluite e raffreddate, del cloridrato della base ora rammentata e di nitrito sodico, e si fa concentrare, il tutto su acido solforico, nel vuoto. A poco a poco, si depongono i grandi cristalli della cheto-isonitrammina.

Questa è alquanto solubile in acqua calda: molto in alcool e in etere. Si purifica facilmente mediante cristallizzazione da tale solvente. Colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico, come, invece, fanno molte altre isonitrammine. Nonostante la sua funzione chetonica, non reagisce in soluzione acquosa con semicarbazide o con idrazina. Ha reazione acida con la tintura di tornasole, e si scioglie nelle soluzioni concentrate dei carbonati alcalini; però i sali risultanti non sono così stabili come quelli dell'ossima relativa, e si idrolizzano facilmente. Nell'acqua subisce una parziale dissociazione ionica, come si può arguire dal fatto che il peso molecolare, determinato con il metodo crioscopico, in quel solvente, risulta, alla concentrazione del 0.77 %, 109 invece di 146.

La chetoisonitrammina è abbastanza stabile: cristallizza dall'acido cloridrico concentrato, e, sospesa nell'acqua, si può riscaldare senza che si decomponga, sino alla temperatura di 95°. Ma riscaldata a secco, verso 60° si colora in azzurro; poi fonde rapidamente, svolgendo vapori nitrosi, e dà un olio di color verde, che, in breve, cristallizza quasi per intero.

La parte solida si separa dalla liquida, mediante lavaggio con etere, in cui la prima è poco solubile a freddo; indi si scioglie in esso all'ebollizione. Con il raffreddamento cristallizza in tavolette quadrangolari incolori, con p. f. a 99°. Non ha reazione acida; si dimostra un composto nitrosilico, colorando in azzurro la soluzione solforica di difenilammina. Probabilmente si tratta di un polimero

2-metil-2-nitroso-butanone



(1) Gazz. chim. ital., XL, II, 525.

poichè nè allo stato solido, nè in soluzione, o fuso, presenta il caratteristico colore azzurro dei composti nitrosilici monomolecolari. La esigua quantità, della quale potei disporre, non permise di compirne lo studio.

Ringrazio cordialmente il laureando sig. E. Taddei, per la sua valida collaborazione.

Chimica. — *L'essenza di Crithmum maritimum* Linn. di Sardegna (1). Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Nel raccogliere la Seseli Bocconi per lo studio dell'essenza (2) notammo, nella località in cui cresce, un'altra ombrellifera molto affine, il *Crithmum maritimum* Linn. (Criste marine dei francesi) la cui essenza, studiata da F. Borde (3) e quindi da M. Délépine (4), risultava per la maggior parte formata da pinene destrogiro, dipentene, p.cimene, etere metilico del timolo, dillapiolo, con tracce di eucaliptolo, di due fenoli liberi; di un prodotto di odore di Neroli, di un alcool di odore di rose e di un acido grasso di elevato peso molecolare. Poichè l'essenza di Seseli risultava per la massima parte di L-Pinene e di D.β. Fellandrene, abbiamo voluto vedere se, essendo le condizioni di vita e di ambiente identiche per le due piante, l'essenza del *Crithmum* cresciuto in queste località contenesse il Fellandrene, che per le speciali condizioni in cui si forma il nitroso cloruro è facile identificare anche se in piccola quantità ed in presenza di altri terpeni (5).

L'estrazione fatta a questo semplice scopo, di alcuni chilogrammi di erba, ci diede però un'essenza di costanti fisiche assai diverse da quelle date dai citati autori, perchè, specie il potere rotatorio delle prime frazioni era molto basso e lontano quindi dal 47°,45 della prima frazione dell'essenza del Délépine (6).

Ora è noto che, cambiando le condizioni di ambiente si possono avere delle notevolissime variazioni nei costituenti l'essenza di una pianta, e perciò abbiamo raccolto il *Crithmum* e fatto lo studio della sua essenza.

Si raccolse in due località diverse e si distillarono le sue parti aeree separatamente, ottenendo dei risultati che già *a priori* ci portarono a costituenti diversi da quelli dati dal Délépine, e che qui esponiamo sembrandoci che possano avere un interesse chimico e biologico pel fatto che le due piante

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

(2) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 6, pag. 249; Id. fasc. 9, pag. 481.

(3) Bull. Sciences pharmac., tom. XVI, 1909, pag. 393.

(4) Bull. Soc. chim., tom. V, 1909, pag. 962; tom. VII, 1910, pag. 468.

(5) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 7, pag. 325.

(6) Loc. cit., pag. 469.