

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

* *

Data la concordanza dei risultati ottenuti coi tre metodi analitici ora ricordati, ci è sembrato superfluo istituire in proposito altre determinazioni analitiche.

Da quanto finora abbiamo esposto risulta nettamente provato che nella soluzione rossa derivante dalla riduzione del nichelocianuro NiCy_4K_2 esiste un composto, o meglio un cianosale del nichel monovalente; è avvenuto cioè in tale processo di riduzione il passaggio da un cianosale (giallo) del nichel bivalente ad un cianosale (rosso) del nichel monovalente. Siamo già riusciti ad isolare quest'ultimo ed a stabilirne la formola, come riferiremo in una prossima Nota.

Chimica. — *Sui composti di sali idrati con basi organiche (Ditionati, solfati, tiosolfati).* Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

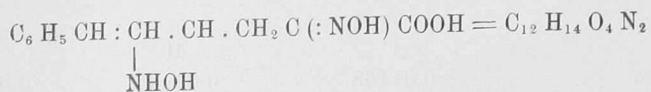
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO R}$.* Nota V di R. CIUSA e G. B. BERNARDIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽¹⁾.

Per azione del cloridrato di idrossilamina sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico



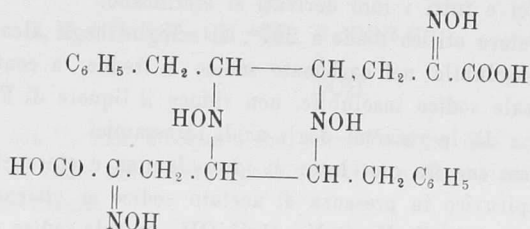
in presenza di acetato sodico, uno di noi ottenne una sostanza $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_4$ fondente a 213° che non riduceva il liquore di Fehling ⁽¹⁾. Avendo ora ripreso lo studio della reazione, abbiamo potuto constatare che la sostanza in questione contiene una mol. d'alcool di cristallizzazione: inoltre non assorbe bromo, non reagisce con la benzaldeide e si scioglie come la diossima negli alcali in un liquido incolore. Mettendo in evidenza l'alcool di cristallizzazione si vede che la sostanza $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ è formata da due molecole di idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico



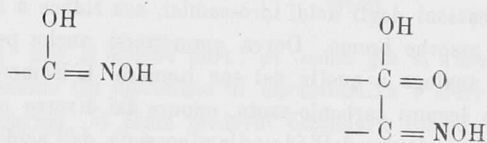
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XIX, 2°, 58; Gazz. Chim. Ital., XLI, 1°.

unite assieme in modo da saturare reciprocamente i doppi legami.



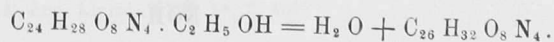
La sostanza dà poi assai facilmente un sale di rame poco solubile, verdopomo, ed una colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici. Tale contegno ricorda quello degli acidi idrossamici: la sostanza però che non reagisce ulteriormente con fenil- e p-nitrofenilidrazina, non contiene più gruppi chetonici liberi ed è quindi da considerarsi come un α -isonitrosoacido. Ora si può comprendere assai bene come un acido idrossamico ed un α -isonitrosoacido abbiano un contegno analogo in quanto si riferisce alla formazione di sali complessi.



L'ossima dell'acido piruvico dà infatti un sale di rame e la colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici: questo contegno dell'acido isonitrosopropionico era noto, ma non ci risulta che sia mai stato messo a confronto con quello degli acidi idrossamici. In generale, dunque, la colorazione rossa coi sali ferrici e la formazione di un sale di rame, è provativo per un acido idrossamico: in qualche caso, come in questo degli acidi chetonici, non è però sufficiente.

La sostanza $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ per azione del carbonato sodico fornisce *immediatamente* un sale sodico $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4\text{Na}_2$ insolubile in acqua fredda. Da questo sale sodico per trattamento con un acido si ottiene una sostanza $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4$ che non è capace di aggiungersi all'alcool e fonde a 205° . Evidentemente nella salificazione e per azione dell'acido la sostanza di partenza si isomerizza: ammessa la formula data più sopra sono possibili secondo la teoria di Hantzsch e Werner quattro diossime isomere. Anche questa sostanza $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ fondente a 205° non riduce il Fehling come il suo isomero, non assorbe bromo non reagisce con la benzaldeide nè con la fenilidrazina, e dà le reazioni degli acidi idrossamici.

La sostanza $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ per ebullizione con acido solforico diluito in massima parte si scompone: in piccola parte però fornisce l'etere etilico



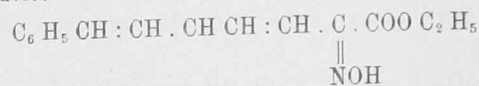
Ciò si può spiegare assai facilmente data la grande facilità con la quale gli acidi chetonici e tutti i loro derivati si eterificano.

Questo etere etilico fonde a 207°, si scioglie negli alcali in un liquido incolore, è insolubile nel carbonato sodico a freddo, a contatto del quale fornisce un sale sodico insolubile, non riduce il liquore di Fehling, non assorbe bromo e dà le reazioni degli acidi idrossamici.

Nella reazione fra cloridrato di idrossilamina e etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico in presenza di acetato sodico si ottiene oltre alla sostanza fondamentale $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5OH$, un sale sodico pochissimo solubile in acqua $C_{26}H_{31}O_8N_4Na$ che rimane sul filtro assieme col cloruro sodico. Sciolto in acqua calda e trattato con acido solforico diluito fornisce un isomero dell'etere etilico su accennato $C_{26}H_{33}O_8N_4$ (fondente a 207°) che si ottiene per azione dell'acido solforico diluito all'ebullizione sulla sostanza fondamentale $C_{24}H_{28}O_8N_4 \cdot C_2H_5OH$.

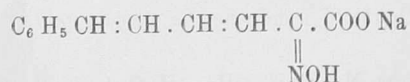
Questo etere etilico $C_{26}H_{34}O_8N_4$ fonde a 198°; e come il suo isomero, del quale è molto più solubile in alcool, si scioglie negli alcali in un liquido incolore, dà le reazioni degli acidi idrossamici, non riduce a freddo il liquore di Fehling, non assorbe bromo. Dovrà ammettersi anche per questo etere una costituzione analoga a quella del suo isomero. L'isomeria potrà dipendere o dai doppi legami carbonio-azoto, oppure dal diverso modo con cui si addizionano le due molecole dell'idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico.

Dall'acqua madre della reazione, oltre a nuove quantità della sostanza $C_{24}H_{18}O_8N_4 \cdot C_2H_5OH$, si ottiene una nuova sostanza, fondente a 181°, $C_{14}H_{16}O_3N$, la quale altro non è che l'ossima dell'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico



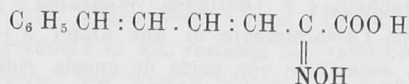
La stessa sostanza, si ottiene pure come unico prodotto della reazione fra cloridrato di idrossilamina e l'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico senza aggiunta di acetato sodico. Ciò sta in accordo con quanto ho già fatto osservare nelle Note precedenti, che la presenza di un acido minerale libero impedisce la formazione della idrossilaminossima.

Nella Nota precedente (loc. cit.) fu studiata l'azione del cloridrato di idrossilamina sul sale sodico dell'acido cinnamilidenpiruvico: si ottiene in questo caso il sale sodico dell'ossima dell'acido cinnamilidenpiruvico; e dalle acque madri si ha per aggiunta di potassa il nitrile dell'acido cinnamilidenacetico. In presenza di acetato sodico si ottiene ugualmente il sale sodico



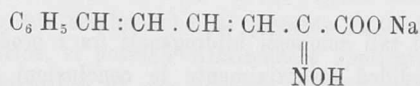
non fu osservata la formazione di alcuna idrossilaminossima.

Da questo sale sodico, per azione dell'acido solforico diluito, si ha l'acido corrispondente *-ac.cinnamiliden- α -isonitrosopropionico*

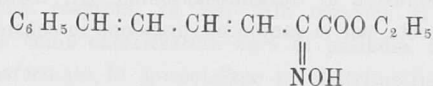


che cristallizza con $\frac{1}{2}$ mol. d'acqua e che, come l'ossima dell'acido piruvico, fornisce un sale di rame verde-pomo poco solubile, e dà coi sali ferrii una colorazione rosso-ciliegia.

Per azione dell'acido cloridrico alcoolico sul suddetto sale sodico



si ottiene il corrispondente etere etilico



fondente a 181° che si ottiene pure: *a)* (come già si disse) come unico prodotto nella reazione fra cloridrato di idrossilamina e etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico; *b)* come prodotto secondario quando nella reazione si intervenga con acetato sodico; *c)* quando si faccia agire sull'acido cinnamilidenpiruvico il cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica.

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidro-santonina* ⁽¹⁾. Nota II di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

L'idrogenazione catalitica della santonina è stata contemporaneamente eseguita da parecchi sperimentatori. Da Wienhaus e v. Oettingen ⁽²⁾, da Wedekind e Beniers ⁽³⁾, da Bargellini ⁽⁴⁾, e da Rimini e Iona ⁽⁵⁾, facendo agire l'idrogeno, in presenza di nero di palladio sulla santonina sciolta o sospesa nell'alcool o nell'acetone; da me ⁽⁶⁾, facendo agire l'idrogeno in pre-

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

⁽²⁾ Ann. 397, 219 [1913].

⁽³⁾ Ibid., pag. 246.

⁽⁴⁾ Rend. Acc. Lincei, XXII, 5^a, I, 443 [1913].

⁽⁵⁾ Rendiconti Soc. ch. it., 52, 1913.

⁽⁶⁾ Rend. Acc. Lincei, XXII, 5^a, I, 507.