

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

Anche qui non si può fare a meno di vedere una certa analogia tra l'insieme del tracciato della detta linea e il contorno della corona, come è nelle fotografie della Missione, le quali ebbi l'onore di presentare all'Accademia nell'adunanza del 17 gennaio 1915.

E tracciando, sulla figura, con linee a tratti i quattro contorni esterni, ben definiti, dei grandi pennacchi della corona nella loro posizione e forma (come risulta dal disegno che il signor L. Taffara, valente disegnatore, ha ricavato geometricamente dalle summentovate fotografie), non si può fare a meno di vedere la loro intima relazione colle regioni della maggiore frequenza delle protuberanze. Le quali regioni sono all'interno della concavità delle ali coronali; il che indica che i grandi pennacchi della corona avvolgono le regioni ove più spesso sorgono le protuberanze.

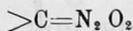
In conclusione, pare dimostrato che i getti luminosi della corona sono emessi dalle stesse regioni donde sono emesse le protuberanze; e probabilmente hanno, in qualche modo, origine comune.

Chimica. — *Sopra la configurazione di alcune gliossime* ⁽¹⁾
Nota del Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

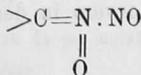
Le ricerche che si riferiscono alla presente comunicazione furono eseguite allo scopo di approfondire lo studio di alcune sostanze, sulla costituzione delle quali regnano ancora delle incertezze, e che nella loro molecola contengono un aggruppamento



unito ad uno, ovvero più atomi di carbonio: intendo di parlare di quella classe di composti che io ho scoperta circa 20 anni or sono e che ho chiamati pernitrosoderivati



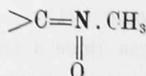
e di quell'altra serie, del pari numerosa, costituita dai perossidi delle diossime. Intorno alle esperienze sui pernitrosoderivati riferirò in una prossima comunicazione: per oggi mi limiterò ad accennare che anche le nuove ricerche conducono ad ammettere che in queste sostanze sia contenuto un aggruppamento della forma



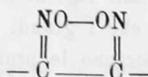
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 giugno 1916.

vale a dire che si devono considerare come eteri N-nitrosi di ossime, perfettamente analoghi agli eteri N-alchilici che le stesse ossime possono fornire:



Per quanto riguarda i perossidi delle gliossime, il Koreff, che li ha scoperti ⁽¹⁾, ha ad essi attribuito la struttura



che in seguito è stata accettata da tutti gli autori che si sono occupati di queste sostanze, come Victor Meyer, Werner, Beckmann etc. Solamente alcuni anni più tardi sono sorti dei dubbi sulla costituzione ad essi assegnata.

Come è noto, questi perossidi si formano con grande facilità per ossidazione delle diossime degli α -dichetoni; ed in ogni caso si arriva ad un identico perossido, qualunque sia la configurazione dell'ossima da cui si parte. Molti anni or sono, io ho trovato ⁽²⁾ che, riducendo questi perossidi con la quantità calcolata di idrogeno, è possibile realizzare anche la trasformazione inversa, vale a dire il passaggio del perossido alla diossima; solamente, in questo caso si perviene ad una unica diossima, che possiede una configurazione bene determinata e precisamente quella che è capace di fornire gli interessanti sali complessi scoperti da Tschugaeff. Si tratta di quelle diossime, cui, per la grande tendenza a dare anidridi, Hantzsch e Werner assegnarono la configurazione



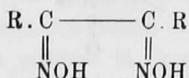
Questa formola, che è in accordo con molti altri fatti, è stata in seguito messa in dubbio dalle ricerche di Beckmann ⁽³⁾, il quale ha applicato anche alla determinazione della struttura delle diossime la trasposizione che porta il suo nome e che, come è noto, consiste nel trasformare gli isonitrosocomposti nelle anilidi isomere, ovvero in derivati di queste ultime, dalla

⁽¹⁾ Berliner Berichte, 19, 181; vedi anche Ilinski, ibid., 19, 349.

⁽²⁾ Gazzetta Chimica, 22, II, 430; Berliner Berichte, 25, 1960.

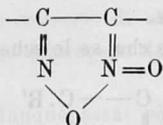
⁽³⁾ Liebig's Annalen, 274, 15; Angeli e Malagnini, Gazzetta Chimica, 24 (1894), II, pag. 131.

costituzione delle quali si deduce la configurazione dei primi (1). Il Beckmann ha trovato che sottoponendo al suo trattamento, con pentacloruro di fosforo in soluzione etera, la diossima in parola, ed operando sempre a bassa temperatura, si arriva a prodotti che conducono alla stessa formola; se invece la reazione procede a temperatura di alcuni gradi più bassa, allora ne seguirebbe l'altra configurazione

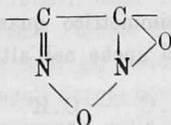


che è quella che egli preferisce, sebbene essa sia in contraddizione con tutte le altre reazioni che le stesse diossime presentano.

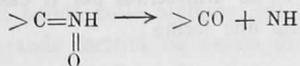
Per conciliare le vedute di Beckmann col fatto che tale forma di diossime è precisamente quella che proviene anche dalla riduzione dei perossidi, non sono mancati i tentativi diretti a modificare anche la struttura che veniva generalmente attribuita a questi ultimi; così Werner (2), in via ipotetica, ha ad essi assegnata la formola



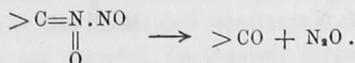
che meglio sarebbe in armonia con quanto Beckmann ha trovato. Qualche anno più tardi (3), ha subito una lieve modificazione da parte di Wieland,



(1) Si è cercato in diversi modi di spiegare la trasposizione di Beckmann; anni or sono (questi Rendiconti, XVII, 1° sem., pag. 311) io ne ho rilevato la somiglianza con le trasposizioni pinacoliniche e forse essa non è estranea alla decomposizione da me osservata per la prima volta (questi Rendiconti, XXI, 1° sem., pag. 83):



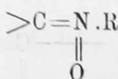
che è perfettamente analoga all'altra da me notata per il primo:



(2) Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, pag. 260.

(3) Liebig's Annalen, 358, 66.

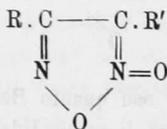
il quale in questa occasione ha proposto per questi perossidi il nome di furrossani (ossifurazani). Come si vede subito, la formola di Wieland conterrebbe uno di quegli anelli formati da tre atomi (carbonio, azoto ed ossigeno), anelli che si ammettevano esistere anche negli eteri N-alchilici delle ossime. Ora io ho dimostrato (1) che in queste ultime sostanze sono invece da considerarsi come ossidi,



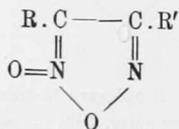
che nella struttura* e nel comportamento molto si accostano agli azossicomposti i quali pure, come le mie ricerche hanno stabilito (2), sono da considerarsi come ossidi e non come contenenti un anello costituito da due atomi di azoto ed uno di ossigeno a seconda della costituzione che ad essi aveva attribuita il Kekulé.

Ma anche contro la nuova struttura dei perossidi, sia essa da esprimersi secondo l'una o secondo l'altra formola, dedotte dal comportamento della diossima rispetto alla trasposizione di Beckmann, stanno molti altri fatti che la rendono inaccettabile.

Intanto si comprende subito che, se lo schema corrispondesse alla realtà,



il composto non sarebbe più simmetrico quando R è differente da R', e perciò dovrebbe poter presentarsi anche nell'altra forma



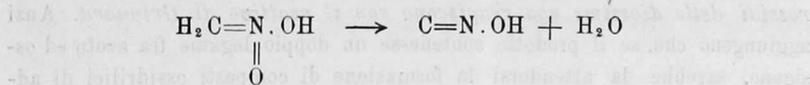
in modo simile a quanto io ho dimostrato per il caso degli azossicomposti che ho potuto ottenere nelle due forme



(1) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti, XX (1911), 1° sem., pag. 546.

(2) Questi Rendiconti, XXII (1913), 1° sem., pag. 282.

Ora, per quanto si mutino le reazioni con cui si preparano tali sostanze, nel caso di prodotti a radicali diversi, si perviene sempre ad una unica sostanza: infatti lo stesso perossido si può avere ossidando le diossime, sia facendo reagire l'anidride nitrosa sopra i composti olefinici, ovvero anche eliminando una molecola di acqua dalle nitrossime. Quest'ultimo modo di formazione, come io ho ammesso molti anni or sono e come più tardi ha supposto anche Wieland, si può paragonare alla produzione dei furazani per anidrifcazione delle gliossime; ma subito si comprende che si può intendere anche in altra maniera sebbene la reazione si riduca, in ultima analisi, sempre ad un processo di anidrifcazione. È infatti noto che gli acidi nitronici possono anche reagire da ossidanti e che in alcuni casi possono anche ossidare se stessi, come avvieno p. es. nel caso del nitrometano che si trasforma in acido fulminico:



Perciò è probabile che anche nella formazione dei perossidi dalle nitrossime, invece di una semplice eliminazione di acqua fra due ossidril, si tratti dell'eliminazione di due atomi d'idrogeno determinata dall'atomo di ossigeno del residuo nitronico.

I fatti esposti rendono dunque assai poco probabile che l'anello contenuto nei così detti perossidi delle diossime abbia una struttura non simmetrica. Ma poi vi ha un'altra considerazione che parla contro l'ipotesi che in queste sostanze sia contenuto un atomo di ossigeno unito ad un azoto pentavalente. In questo caso infatti, come ho già prima accennato, si tratterebbe di un ossido, per quanto l'atomo di azoto concorra alla formazione di un anello. Ora è noto che tutti gli ossidi, che si possono ottenere per ossidazione dei composti contenenti l'azoto trivalente, hanno altresì la tendenza a perdere il loro atomo di ossigeno; così le ammine terziarie, per azione dell'acqua ossigenata, danno i prodotti

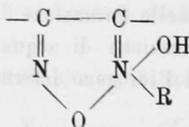


gli azoderivati forniscono gli azossicomposti, le ossime i nitroderivati, ecc.

Reciprocamente gli ossidi delle ammine, gli azossicomposti ed i nitroderivati, perdono con grande facilità un atomo di ossigeno per dare ammine terziarie, azoderivati, ovvero le ossime. Ora io ho trovato che i furazani non sono in grado di assumere un atomo di ossigeno per dare i perossidi, per quanto abbia mutato le condizioni dell'esperienza e sia anche ricorso all'impiego degli ossidanti più energici. La reazione inversa si può sempre effettuare; ma come primo prodotto di riduzione comparisce sempre la diossima che in una fase successiva perde acqua per dare il furazano. La trasforma-

zione studiata da Wieland non procede netta; e poi richiede un riscaldamento con pentacloruro di fosforo a 100°, prolungato per alcune ore. Ora io sono ricorso anche all'impiego di un altro mezzo molto blando e caratteristico, col quale si può eliminare con facilità in molti casi l'atomo di ossigeno legato ad un azoto pentavalente. Io ho infatti trovato che il reattivo di Grignard reagisce facilmente sopra gli azossicomposti trasformandoli in azoderivati; anche in questo caso si forma dapprima, con tutta probabilità, un prodotto di addizione, che successivamente elimina l'ossigeno sotto forma di alcool. Invece lo stesso reattivo lascia inalterati i furazani, per quanto si operi a temperatura elevata e si prolunghi la durata della reazione.

Lo studio dell'azione dei composti alchilalogenomagnesiaci sopra i perossidi venne già eseguito da Wieland e Semper⁽¹⁾; ma gli autori sono arrivati ad un risultato perfettamente negativo, avendo essi trovato che *i perossidi delle diossime non reagiscono con il reattivo di Grignard*. Anzi aggiungono che, se il prodotto contenesse un doppio legame fra azoto ed ossigeno, sarebbe da attendersi la formazione di composti ossidrilici di addizione

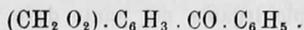


ovvero di loro derivati di decomposizione.

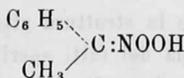
Per quanto si tratti di un chimico dotato di grande abilità sperimentale come H. Wieland, io non sono rimasto convinto di questa sua asserzione rispetto alla inattività dei perossidi delle gliossime di fronte al reattivo di Grignard, sebbene egli ripeta di aver bollito la soluzione eterea di ioduro di etilmagnesio con il perossido della difenilgliossima e dell'anisilmetilgliossima e di avere riottenuto i prodotti perfettamente inalterati. Perciò non è stata piccola la mia sorpresa quando, ripetendo le sue esperienze, ho potuto constatare che le sue asserzioni non sono vere, avendo io trovato che *i perossidi delle gliossime reagiscono facilmente con il reattivo di Grignard*. Io non so a quale fatto sia da attribuirsi l'errore in cui è caduto Wieland; se si trattasse di un unico prodotto, si potrebbe supporre che egli abbia preso una sostanza per l'altra: ma siccome egli ha esaminato più di un perossido non si può ammettere che l'errore si sia ripetuto. Eppure la reazione è vivace, ed egli ha adoperato la soluzione eterea dei perossidi; e più rapida ancora si compie quando si usi della soluzione benzolica dei perossidi, giacchè questi in benzolo sono molto più solubili che in etere. Io ho sempre

(1) loc. cit.; vedi anche L. Semper, *Zur Kenntniss der Glyoximperoxyde*. Inaugural Dissertation, München, 1907.

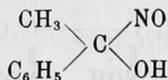
adoperato reattivo in eccesso (una soluzione eterea di bromuro di fenilmagnesio); e sebbene le mie ricerche sieno tutt'altro che complete, operando sopra il perossido della piperilmetilgliossima nel solito modo, ho trovato che i prodotti della reazione sono costituiti principalmente da nitrile piperonilico, acetofenone ed un chetone ancora sconosciuto, che molto rassomiglia al benzofenone, senza dubbio della forma



L'acqua, proveniente dal trattamento con ghiaccio del prodotto, presenta la reazione dei nitroderivati di Konowalow; acidificata con acido solforico diluito, intorbida e si separa un olio colorato in verde; dopo poco tempo, il verde scompare e l'etere estrae un liquido denso che ha forte odore di acetofenone e che lentamente si decompone sviluppando prodotti nitrosi. Ciò rende molto probabile che nell'acqua sia contenuto il sale di un acido nitronico

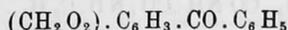


ed è noto che questi sali facilmente si decompongono per trattamento con acidi: in parte danno il nitroderivato isomero, ed in parte si trasformano nel nitroalcol, pure isomero e colorato in verde,



che a sua volta fornisce acetofenone.

Il chetone

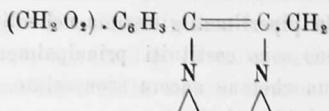


con tutta probabilità, prende origine dal nitrile piperonilico, in seguito ad azione ulteriore del bromuro di fenilmagnesio; infatti Blaise ha dimostrato che per tale trattamento i nitrili forniscono facilmente composti chetonici.

Come si vede, questi risultati sono in contraddizione non solo con le esperienze ma anche con le considerazioni di Wieland; infatti i perossidi reagiscono con il reattivo di Grignard, ed i prodotti che si ottengono non sono quelli che sarebbero da aspettarsi se fosse vera la struttura che egli ha ad essi assegnata.

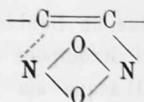
È noto che il reattivo di Grignard agisce di preferenza sui legami multipli, doppi o tripli; ora, la formazione di nitrile piperonilico e di acetofenone (che probabilmente proviene esso pure da acetone nitrile) conduce

ad ammettere che nel perossido in parola sia contenuto l'aggruppamento

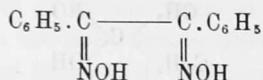


nel quale figura il doppio legame nel punto dove la catena viene spezzata dal reattivo di Grignard.

Questo fatto porta una conferma all'altra formola che recentemente gli inglesi A. G. Green e F. M. Rowe (1) hanno attribuito ai perossidi:



Una volta dimostrato che la struttura attribuita da Wieland ai perossidi più non regge alla stregua dei fatti sperimentali, perdono altresì ogni valore anche le considerazioni che egli aveva fatte per metterla in accordo con i risultati forniti dalla trasposizione di Beckmann, per quanto riguarda la configurazione delle gliossime che dai perossidi si possono ottenere. Come venne già detto prima, alla benzildiossima, che, secondo il mio metodo, si forma per riduzione del perossido, Beckmann aveva assegnato la configurazione



per il fatto che, trattata con pentacloruro di fosforo, fornisce benzoilfenilurea



Ora, per quanto si operi a bassa temperatura, Beckmann adopera un reattivo molto energico quale il pentacloruro; non solo, ma come termini intermedi si formano, con ogni probabilità, dei prodotti clorurati, i quali potrebbero anche avere una configurazione diversa da quella del prodotto di partenza. Se questa trasposizione ha prestato buoni servizi quando si è trattato di stabilire la configurazione delle monossime, nel caso delle diossime può condurre a risultati incerti ovvero che sono in contraddizione con tutto il loro comportamento chimico. Anche il Werner (2), che pure ha cercato di conciliare questi risultati contraddittori, dice che, per avere dati sicuri

(1) Chem. Zentsabblatt (1914), I, 392; ibid., II, 878.

(2) loc. cit., pag. 277.

per determinare la configurazione delle gliossime, sarebbe necessario stabilire in modo inconfutabile il modo con cui procede la trasposizione di Beckmann, giacchè, da quanto risulta dallo studio dei composti etilenici, le reazioni intramolecolari nella posizione *cis* non sono sempre le preferite; e siccome lo studio delle ossime del benzile ha condotto a tante contraddizioni tra le formole di configurazione ricavate con metodi diversi, non è da escludersi che la trasposizione di Beckmann possa compiersi anche fra gruppi situati nella posizione *anti*.

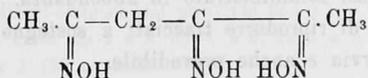
D'altra parte nessuno può più dubitare che alla diacetildiossima, l'unica conosciuta e l'unica che si ottenga per riduzione del perossido, non spetti la configurazione



Inoltre la dibenzoilgliossima



che io ho ottenuta per riduzione del perossido di Holleman ⁽¹⁾, e l'altra, pure da me preparata,



hanno tale tendenza a perdere una molecola di acqua, che basta distillare le loro soluzioni perchè vengano trasformate nelle corrispondenti anidridi; ed anche per questo fatto sarebbe assurdo attribuire ad esse una configurazione diversa da quella da me assegnata. Ora io ho trovato che anche queste ossime possono fornire sali complessi analoghi a quelli di Tschugaeff.

In qualunque modo si vogliano rappresentare questi sali, si comprende che per la loro formazione le diossime devono essere quelle che contengono gli ossidrili vicini, come nella diacetildiossima. Nelle diossime di altra configurazione gli ossidrili occupano un'altra posizione nello spazio, sono più lontani l'uno dall'altro: perciò più non sono in grado di formare sali complessi, nello stesso modo che l'acido salicilico può dare sali complessi che invece non si possono ottenere dagli isomeri, l'acido meta- e l'acido para-ossibenzoico ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Gazzetta Chimica, 23, I, 419; Berliner Berichte, 26, 528.

⁽²⁾ G. A. Barbieri, questi Rendiconti, XXIII (1914), 2° sem., pag. 409.