

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

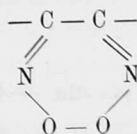
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

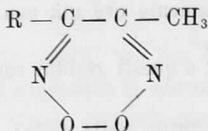
Chimica. — *Sopra i prodotti di ossidazione di alcune sostanze che contengono il gruppo $C_2 N_2 O_2$.* Nota del dott. ANGELO ANGEL', presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« Il comportamento chimico dei composti contenenti il gruppo ⁽¹⁾:

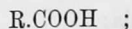


finora, si può dire, non era stato oggetto di studio. Si conosceva il loro modo di formazione ed in pochi casi i prodotti di decomposizione, ma mancavano le prove per poter considerare il gruppo $C_2 N_2 O_2$ come un nucleo eterociclico speciale.

« Per questo motivo ancora l'anno scorso io aveva intrapreso lo studio dei prodotti di ossidazione che si possono ottenere da alcuni derivati aromatici della forma generale ⁽²⁾:



« Fin d'allora ho io fatto vedere come in tal modo, generalmente, si formino gli acidi aromatici:



operando però nelle opportune condizioni, si ottiene invece un'altra sostanza azotata, che rimane sempre la stessa, qualunque siano i gruppi che sostituiscono gli atomi d'idrogeno nel residuo R. Lo stesso prodotto si forma infatti p. es. dai perossidi derivanti dall'isosafrolo, bromoisosafrolo, nitroisosafrolo, e così pure da quelli provenienti dall'isapiolo, nitroisapiolo ecc.

« Questo fatto conduce necessariamente ad ammettere che la sostanza, un acido, cui in tal modo si arriva, debba prendere origine per distruzione del residuo aromatico.

« Per le mie ricerche sono partito dal perossido che si ottiene dall'isosafrolo, il quale, senza dubbio, è il più facilmente accessibile ed il meno

⁽¹⁾ Sarebbe necessario, anche per ragione di brevità, di dare un nome a questo nucleo: prima di farlo attendo però le deliberazioni che la Commissione internazionale prenderà relativamente alla nomenclatura dei composti eterociclici.

⁽²⁾ Gazzetta chimica 22, II, pag. 445; Angeli e Bartolotti, *ibid.*, pag. 498.

costoso. A 4 gr. del perossido, sospeso in 800 c. c. di acqua bollente, resa leggermente alcalina con qualche goccia di potassa, si fa arrivare poco a poco una soluzione pure bollente di 28 gr. di permanganato disciolti in 1600 c. c. di acqua.

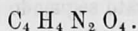
« Si riscalda a fuoco diretto fino a che tutto il permanganato è scomparso. Si separa allora il perossido di manganese ed il liquido limpido e quasi incolore, viene concentrato a piccolo volume. Si acidifica con acido solforico e si estrae ripetutamente con etere. Per evaporazione di questo solvente rimane una massa cristallina, che si secca nel vuoto, affinché perda la maggior parte dell'umidità, e quindi si sprema fra carta asciugante. Il prodotto si discioglie in molto benzolo e si concentra fino a piccolissimo volume. È necessario operare a questo modo, perchè la sostanza trattiene tenacemente un po' d'acqua, che solo in tal guisa si riesce ad eliminare completamente. I cristalli vengono poi purificati per ulteriori cristallizzazioni dal benzolo, e si ottengono così facilmente grandi aghi appiattiti e privi di colore.

« La sostanza pura non è molto solubile nel benzolo e nel cloroformio a freddo; è molto solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool, etere, etere acetico; quasi insolubile nell'etere petrolico. Dalle soluzioni acquose concentrate, si separa sotto forma di grandi tavole.

« Nei carbonati alcalini si discioglie con viva effervescenza. Il punto di fusione di questa sostanza, varia a seconda del solvente da cui si separa, oppure se si trova allo stato secco; per es.:

dal benzolo . . . fonde a 47°
dall'acqua " 62°
seccata nel vuoto " 92°.

« All'analisi della sostanza, seccata nel vuoto fino a peso costante, si ebbero numeri che conducono alla formola:



I. gr. 0,1821 di sostanza diedero gr. 0,2214 di CO₂ e gr. 0,0500 di H₂O.

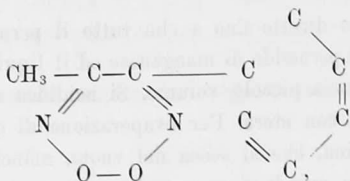
II. " 0,1828 di sostanza diedero c. c. 29,2 di azoto a 7° e 763 mm.

« In 100 parti:

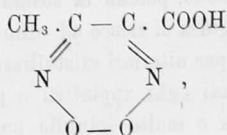
	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	33,15	—	33,33
H	3,05	—	2,77
N	—	19,63	19,44

« Dal benzolo si separa con notevole quantità di solvente di cristallizzazione; anche all'aria i cristalli, dapprima trasparentissimi, facilmente sfioriscono e si fanno opachi; per questo motivo non mi è stato possibile di determinare esattamente la quantità di benzolo che essi possono trattenere.

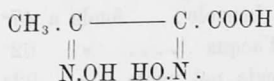
« Considerando la costituzione del composto da cui si è partiti, sorge naturale l'idea che esso si formi con scissione dell'anello aromatico, nel senso rappresentato dal seguente schema:



dimodochè al nuovo acido potrebbe spettare la costituzione:



« Per dimostrare l'esattezza di questa struttura ho seguito una via indiretta che conduce subito alla soluzione del problema. Era prevedibile infatti che lo stesso acido dovesse potersi ottenere anche sinteticamente, partendo, per es., dall'acido α - β -diisonitrosobutirrico di M. Ceresole e G. Koeckert ⁽¹⁾ (acido metilsingliossimcarbonico di Nussberger) ⁽²⁾:



« Il prodotto da me ottenuto differisce, come si vede, da quest'ultimo per una molecola d'idrogeno in meno. Si trattava quindi di ossidarlo. L'acido diisonitrosobutirrico venne preparato seguendo esattamente la prescrizione data da Nussberger, per azione dell'idrossilamina sopra l'etere nitrosoacetico; ho saponificato l'etere con soda concentrata, e l'acido ottenuto venne lavato con cloroformio. L'azione del prussiato rosso che, in generale, effettua assai bene questo genere di ossidazioni, sopra la soluzione alcalina del sale non mi ha dato buoni risultati.

« Ho raggiunto invece lo scopo impiegando l'acido nitrico. Versando l'acido diisonitrosobutirrico in acido nitrico ($d = 1.45$), raffreddato con neve, esso si discioglie colorando il liquido in rosso bruno e contemporaneamente si sviluppano vapori rossi in grande copia. Si neutralizza la maggior parte dell'acido con carbonato sodico e si estrae con etere. Si ottiene in tal modo una sostanza,

⁽¹⁾ Berl. Berichte, XVII, 89.

⁽²⁾ Ibid., XXV, 2142.

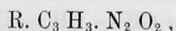
che purificata nel modo sopra indicato, si mostra perfettamente identica a quella ottenuta per l'altra via.

gr. 0,1885 di sostanza diedero c. c. 31 di azoto a 10° e 751 mm.

« In 100 parti:

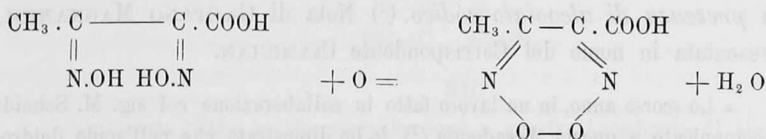
	trovato	calcolato per C ₄ H ₄ N ₂ O ₄
N	19,68	19,44

« La natura di questo prodotto porta inoltre, come si vede, una nuova conferma alla formola di struttura, che io ho assegnato alle sostanze:



che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra i composti aromatici a catena laterale propenilica.

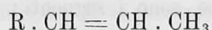
« La formazione del nuovo acido, dall'acido diisonitrosobutirrico, si può rappresentare con l'eguaglianza:



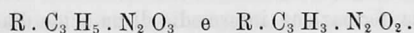
« È notevole il fatto, che le sostanze contenenti il gruppo C₂N₂O₂, le quali si mostrano così sensibili all'azione dei riducenti, presentino invece all'azione degli agenti ossidanti una stabilità superiore a quella del nucleo aromatico.

« Ciò dimostra come realmente la combinazione C₂N₂O₂ ha i caratteri di uno speciale nucleo eterociclico.

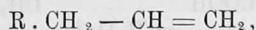
« L'anno scorso ho fatto vedere come per azione del nitrito sodico ed acido acetico, facilmente dai derivati aromatici a catena propenilica:



si ottengano, con sviluppo di calore, composti cristallini delle formole generali:



« Per analogo trattamento invece dei composti allilici:



non si nota sensibile innalzamento di temperatura e la sostanza rimane in gran parte inalterata. È probabile, che i prodotti che in tali condizioni si possono formare sieno molto instabili (1).

« Per questa e per altre ragioni che esporrò quanto prima, sembra che

(1) A questo riguardo ho già intrapreso delle ricerche per vedere se anche composti contenenti un solo doppio legame, nelle opportune condizioni, sieno in grado di addizionare l'anidride nitrosa ed ho potuto ottenere p. es. dal safrano una sostanza, che si scompone verso 130°.

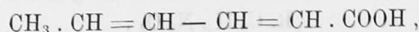
i composti a lacune, i quali di preferenza aggiungono acido nitroso, sieno quelli che contengono due doppi legami direttamente connessi:



dei quali uno può far parte anche di un anello chiuso. Io ho trovato per es., che mentre l'acido crotonico:



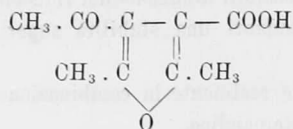
non aggiunge l'acido nitroso, l'acido sorbinico, il quale secondo Fittig ⁽¹⁾ ha la costituzione:



dà facilmente un mononitrosito *.

Chimica. — *Azione dell'acetilacetone sopra il bromoacetone in presenza di alcoolato sodico.* ⁽²⁾ Nota di GAETANO MAGNANINI, presentata in nome del Corrispondente CIAMICIAN.

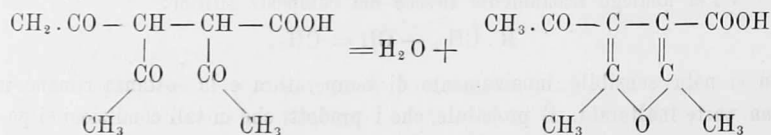
* Lo scorso anno, in un lavoro fatto in collaborazione col sig. M. Scheidt e comunicato a questa Accademia ⁽³⁾, io ho dimostrato che nell'acido deidrodiacetillevulinico $C_9H_{10}O_4$ esiste un gruppo chetonico, e ciò in accordo colla formola di costituzione



da me ammessa come più probabile ⁽⁴⁾ per tale interessante composto.

I fatti principali, i quali sono in armonia con questa costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, sono i seguenti:

a) si spiega in modo abbastanza soddisfacente la formazione dell'acido deidrodiacetillevulinico per azione della anidride acetica sopra l'acido levulinico, ammettendo la formazione intermedia di un acido diacetillevulinico ipotetico ⁽⁵⁾:



⁽¹⁾ Liebig's Annalen; Fittig e Barringer, 161, 307; Kachel e Fittig, 168, 276. Berl. Berichte, XXIV, 82.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Modena.

⁽³⁾ Vedasi G. Magnanini e M. Scheidt in questi Rendiconti 1892.

⁽⁴⁾ Vedi G. Magnanini in questi Rendiconti 1888, vol. IV, pag. 480.

⁽⁵⁾ Un analogo modo di comportarsi della anidride acetica è stato ammesso anche recentemente dal Feist nell'azione di questa sostanza sopra l'acido acetondicarbonico. Vedi Berl. Ber., XXV, 345.