

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

« In conclusione mi sembra che si possa affermare che la rifrazione atomica del boro non varia che assai poco col variare della natura degli elementi a cui esso si combina: per la formola n^2 la sua rifrazione atomica media, dedotta dall'anidride borica, dagli eteri e dai composti alogenati, è 3,08 (riga H_{α}): per la formola n la rifrazione atomica media dedotta dagli eteri e dai composti alogenati è 5,40, mentre quella dedotta dall'anidride borica è 4,44 supponendo in essa tre atomi di ossigeno così detto alcoolico. Prescindendo da qualsiasi valore per le costanti atomiche, si nota che gli eteri borici risultano otticamente come la somma dell'anidride borica e degli alcool meno l'acqua ».

Chimica fisica. — *Sul volume molecolare di alcune combinazioni del boro.* Nota del dott. A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche.* Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra l'azione delle ortodiammine aromatiche su alcune anidridi di acidi bibasici.* Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra qualche reazione dei composti a lacune.* Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAIN.

« Nel corso delle mie ricerche sull'azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi, ho avuto spesso occasione di trasformare i derivati allilici della serie aromatica nei corrispondenti isomeri a catena propenilica. A questo riguardo ho già fatto notare come questo passaggio segua assai bene la regola

stabilita da Faworsky (1), secondo la quale i doppi legami, nei composti non saturi, si spostano in modo da formare gruppi metilici o metilenici.

« Questa trasformazione viene per lo più eseguita mediante soluzioni alcooliche di potassa; in generale è necessario adoperare una grande massa di alcali e di prolungare il riscaldamento per molte ore.

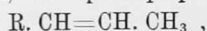
« È probabile che anche in questo caso si formi dapprima un composto di addizione di alcool o dell'alcoolato, il quale perdendo poi l'alcool lasci il composto nella forma propenilica. Questa reazione si può quindi, fino ad un certo punto, paragonare al processo di eterificazione.

« Affinchè la trasformazione avvenga in tempo più breve, e per diminuire la quantità dell'alcali necessaria, ho voluto provare l'impiego dell'etilato sodico secco, giacchè era prevedibile che esso si comportasse in modo analogo al composto potassico.

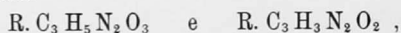
« Io mi sono limitato ad eseguire alcune esperienze sopra il safrolo, giacchè non v'ha dubbio che anche le altre sostanze analogamente costituite si comportino in modo simile. Basta aggiungere circa il 5% di etilato sodico secco al safrolo e riscaldare per qualche ora verso 200°, affinché questa sostanza venga trasformata quasi completamente in isosafrolo, che può essere usato in varie reazioni senza ulteriore purificazione. Operando con potassa alcoolica invece è necessario prolungare il riscaldamento a b. m. per circa 24 ore. Con l'etilato sodico si ha inoltre il vantaggio di poter riscaldare a temperatura elevata senza aver bisogno di operare sotto pressione.

« È probabile che questo metodo possa venire applicato anche nell'industria, come p. e., nella fabbricazione dell'eliotropina e della vanillina; in quest'ultimo caso, naturalmente, sarà necessario partire dagli eteri alcoolici dell'eugenolo.

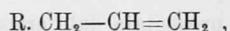
« Riferirò ora brevemente sopra alcune esperienze che ho eseguite in proseguimento ai miei studi sul comportamento di composti non saturi, tanto della serie aromatica che alifatica, rispetto all'acido nitroso. Ho già avuta occasione di far osservare come per azione del nitrito sodico sopra la soluzione acetica di questi corpi, i composti propenilici della serie aromatica:



si trasformano prontamente e con notevole sviluppo di calore in prodotti delle formole generali



mentre i corrispondenti derivati allilici



a parità di condizioni, restano in gran parte inalterati (2). Così p. e., impie-

(1) Journ. pr. Chem. 44, 288.

(2) La reazione che serve a distinguere i composti allilici dai propenilici si può eseguire nel seguente modo:

Alla soluzione della sostanza in circa il doppio del suo peso di acido acetico gla-

gando l'apiolo, ad esperienza compiuta, ho potuto riaverlo facilmente puro. Era però prevedibile che, variando le condizioni dell'esperienza, anche dai composti allilici, si potessero ottenere sostanze analoghe.

« A questo scopo ho scelto, come sempre, il safrolo, perchè fra tutti è il più facilmente accessibile. Facendo agire lentamente l'acido nitroso sopra una soluzione di safrolo nell'etere, si osserva dopo qualche tempo la formazione di una massa semisolida, brunastra, che viene purificata lavandola con etere. La polvere bianco-giallognola in tal modo ottenuta fonde con decomposizione verso 130°.

« All'analisi si ebbero i seguenti risultati che conducono alla formula:



I. gr. 0,2111 di sostanza diedero gr. 0,3882 di CO₂ e gr. 0,0814 di H₂O.

II. gr. 0,2036 di sostanza diedero c. c. 20,4 di azoto a 13° e 764 mm.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	50,18	—	50,42
H	4,28	—	4,20
N	—	12,07	11,76

« È insolubile nella potassa a freddo. Nella piperidina si discioglie con sviluppo di calore; diluendo con acqua si ottiene una sostanza solida, bianca che non ho ancora ulteriormente studiata.

« Il composto anidridico, che impiegando l'isosafrolo si forma di preferenza, in questo caso non si può ottenere.

« La nuova sostanza è poco stabile, e bollita con alcool si trasforma in un prodotto che fonde a 92°, senza decomposizione e che dal benzolo si separa in piccoli aghi, quasi incolori. I risultati dell'analisi dimostrano che molto probabilmente si tratta di un isomero.

I. gr. 0,2230 di sostanza diedero gr. 0,4124 di CO₂ e gr. 0,0880 di H₂O

II. gr. 0,2276 di sostanza diedero c. c. 22,9 di azoto a 13° e 765 mm.

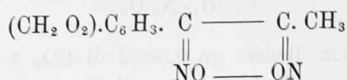
—
 ciale si aggiunge, piuttosto rapidamente ed agitando, una soluzione satura di nitrito sodico; nel caso di un composto propenilico le prime gocce di nitrito determinano una colorazione verde del liquido, ed il miscuglio si riscalda notevolmente. Raffreddando, si ottiene quasi subito una massa cristallina semisolida. I composti allilici, per analogo trattamento non si riscaldano; il liquido si colora in giallo rossastro, e ad esperienza compiuta la sostanza si separa in gran parte inalterata. Se lo sviluppo di calore che si osserva nel caso dei derivati propenilici sia dovuto alla formazione del nitrosito o della sua anidride è difficile a potersi stabilire. Sta però il fatto che l'isobutenilfurfurano, per azione dell'acido nitroso, si trasforma nel solo nitrosito con forte riscaldamento.

* In 100 parti:

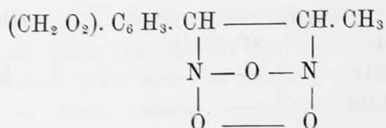
	trovato		calcolato per C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂
	I	II	
C	50,42	—	50,42
H	4,38	—	4,20
N	—	12,14	11,76

* Il composto così ottenuto, a differenza del primitivo, è solubilissimo nella potassa a freddo.

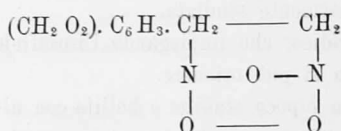
È noto come il nitrosito, che si ottiene dall'isosafrolo, bollendolo con alcool perda una molecola di acqua e dia una sostanza cui, senza dubbio, spetta la costituzione



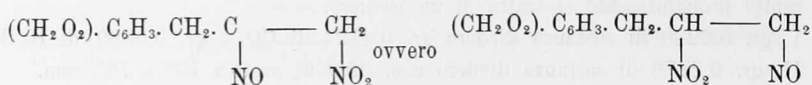
e per questo motivo ho ammesso che il nitrosito possieda la struttura



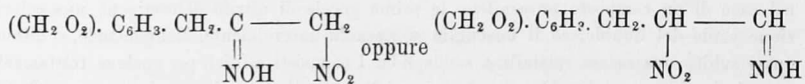
* Io ancora non ho determinato la costituzione dei prodotti ottenuti dal safrolo ma, per analogia, si potrebbe supporre che il nitrosito insolubile nella potassa possieda la struttura



essendo poco probabili le formule



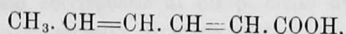
* Il nitrosito solubile nella potassa conterrà probabilmente residui isonitrosilici come p. e.



* Naturalmente io espongo per ora col massimo riserbo queste supposizioni, e con uno studio approfondito spero di potere determinare in modo rigoroso la costituzione di questi interessanti composti.

« È rimarchevole a questo riguardo l'influenza che la prossimità del doppio legame al residuo aromatico esercita sulla natura di queste sostanze.

« Anche l'acido sorbinico, cui secondo Fittig spetta la costituzione

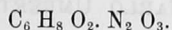


può facilmente addizionare una molecola di acido nitroso.

« Non è conveniente, in questo caso, di operare in soluzione acetica, giacchè il liquido si colora intensamente in rosso bruno. Si raggiunge facilmente lo scopo facendo passare una corrente di acido nitroso in una soluzione eterea di acido sorbinico. Il liquido si colora in verde e non tarda a depositare una massa cristallina, che viene purificata lavandola ripetutamente con etere.

« Il prodotto così ottenuto si presenta in forma di aghettini bianchissimi, che fondono con decomposizione verso 110°.

« All'analisi si ebbero numeri, che concordano con quelli richiesti dalla formula:

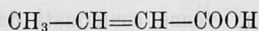


I. gr. 0,2006 di sostanza diedero gr. 0,2840 di CO_2 e gr. 0,0808 di H_2O
 II. gr. 0,1834 di sostanza diedero c. c. 24,1 di azoto a 11° e 738 mm.

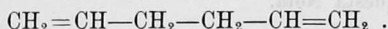
« In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C	38,61	—	38,30
H	4,47	—	4,25
N	—	15,40	14,90

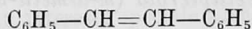
« Non sono riuscito ad ottenere composti cristallini, per quanto abbia variate le condizioni dell'esperienza, ne dall'acido crotonico ordinario ⁽¹⁾:



nè dal diallile



« Lo stilbene invece



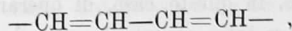
con acido nitroso dà facilmente un prodotto cristallino. Siccome lo stilbene è poco solubile nell'acido acetico glaciale a freddo, così ho dovuto far reagire l'acido nitroso sopra la soluzione benzolica della sostanza.

« Si ottiene in tal modo una polvere cristallina, che verso 132° fonde con sviluppo gassoso. All'analisi non ho potuto avere buoni numeri, giacchè

(1) Secondo Kekulé (Liebig's Annalen 162, pag. 315), per azione dell'acido nitrico sopra l'acido crotonico solido si forma acido acetico ed acido ossalico; io però ho trovato che contemporaneamente si formano anche piccole quantità di *eulite*. Questo fatto porta un nuovo appoggio all'ipotesi che io ho fatta (Gazz. chim. 21, II, 32) sul modo di formazione di questa interessante sostanza.

è probabile che contemporaneamente si formino piccole quantità di altri prodotti che difficilmente si potranno eliminare. Con tutta probabilità però anche in questo caso si tratta di un prodotto di addizione di una molecola di anidride nitrosa.

« Da questi fatti risulta dunque come le sostanze, le quali contengono due doppi legami prossimi



di cui l'uno può anche far parte di un nucleo chiuso, sieno quelle che più facilmente possono addizionare l'acido nitroso.

« Mi riservo lo studio ulteriore di queste reazioni, nonchè dei prodotti che in tal modo si possono formare ».

Chimica. — *Sulla trasformazione dell'acetilacetone in derivati del pirrolo.* Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« Alcuni anni or sono Knorr⁽¹⁾, riducendo con polvere di zinco in soluzione acetica quantità equimolecolari di etere nitrosoacetacetico ed etere acetacetico, ottenne l'etere dell'acido $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -pirroldicarbonico. L'analogia di comportamento che in molti casi si manifesta fra l'etere acetacetico e l'acetilacetone ed inoltre la poca estensione finora data all'elegante metodo di sintesi sopra accennato, mi indussero a studiare sotto questo punto di vista il contegno dell'*acetilacetone*.

« Era da prevedersi, che riducendo un miscuglio equimolecolare di acetilacetone e del suo derivato nitrosilico si formasse un derivato del pirrolo. Di fatto la mia supposizione venne confermata dalle esperienze che brevemente descrivo in questa Nota.

$\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -diacetilpirrolo (m-dimetil-m-diacetilpirrolo).

« Ad una soluzione di gr. 10 di acetilacetone (2 mol.) in 60 cc. di acido acetico al 90 % ben raffreddata con ghiaccio e sale, si versano lentamente gr. 4,30 (1 mol.) di nitrito potassico sciolto in 10 cc. di acqua, quindi, mantenendo il liquido ben freddo, si introducono, a piccole porzioni per volta, gr. 25 di polvere di zinco e si lascia il tutto a se per un ora circa. Dopo questo tempo si aggiunge al liquido acetico un egual volume di acqua bollente per sciogliere l'acetato di zinco depositosi, e si separa la soluzione dalla polvere di zinco inalterata filtrando alla pompa.

(¹) Liebig's Annalen, 236-318.