

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



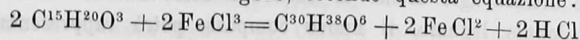
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

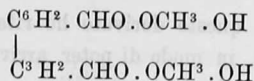
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

cloruro ferrico abbia condensato due molecole di acido Santonoso, mediante eliminazione di due atomi d'idrogeno, secondo questa equazione:



« Il condensamento probabilmente è avvenuto per eliminazione dell'idrogeno dei nuclei idronaftalici similmente a quello che avviene per i nuclei benzenici nella condensazione della vaniglia $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CHO}.\text{OCH}^3.\text{OH}$ in di-vaniglia



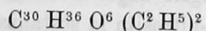
per mezzo dello stesso cloruro ferrico e di molti fenoli in difenoli con altri ossidandi.

« Perciò credo appropriato dare a questa nuova sostanza il nome di acido Disantonoso.

« L'etere bietilico dell'acido Disantonoso si depona cristallino quando si fa passare una corrente di acido cloridrico gassoso nella soluzione dell'acido fatta nell'alcool etilico al 95 %.

« Cristallizza in piccoli prismi lucenti; fonde a 183°.

« I dati analitici e la determinazione del peso molecolare mediante il metodo crioscopico in soluzione benzenica corrispondono per la formola



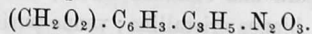
« L'etere metilico preparato collo stesso metodo dell'etilico si separa pure dalla soluzione, durante l'eterificazione, e cristallizza in piccoli prismi, incolori e lucenti che fondono a 215°.

« L'acido Disantonoso è un ossiacido poichè dà coll'anidride acetica e col cloruro di benzoilo i corrispondenti derivati acetilico, e benzoilico che per la loro grande solubilità nei solventi mi è stato finora impossibile di far cristallizzare.

« Mi riserbo lo studio di quest'acido ».

Chimica. — *Sulla costituzione dei nitrositi* (1). Nota di ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

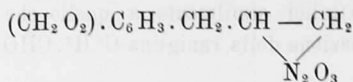
« In una comunicazione fatta recentemente a questa Accademia (2) ho fatto vedere come il safrolo, nelle opportune condizioni, possa addizionare una molecola di anidride nitrosa per dare una sostanza della formola empirica



(1) Wallach chiama nitrositi le sostanze che si comportano in modo analogo al derivato che si ottiene dal terpinene; io preferisco invece di chiamare *nitrositi* i prodotti di addizione dell'anidride nitrosa alle olefine in genere.

(2) Questi Rendiconti 1893, vol. II, 1° sem., fasc. 7°.

« Siccome si tratta senza dubbio d'una sostanza formatasi per addizione dell'anidride nitrosa agli atomi di carbonio della catena laterale che sono riuniti per doppio legame, il nuovo composto potrà rappresentarsi con lo schema:



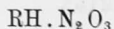
Onde stabilire la natura di questo derivato ho ritenuto opportuno sottoporlo all'azione di alcuni reattivi, in modo di poter arrivare a quei prodotti, che sono specialmente caratteristici per i nitrositi.

« Ricorderò prima di tutto che il nitrosito del safrolo è insolubile, a freddo, nella potassa e per ebollizione con alcool si trasforma facilmente in una sostanza isomera, solubilissima negli alcali.

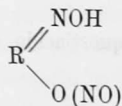
« A questo scopo si bolle la sostanza con alcool assoluto a bagno maria; a soluzione completa si scaccia la maggior parte dell'alcool e dal liquido giallo bruno in tal modo ottenuto, per raffreddamento, va separandosi un prodotto oleoso che lentamente si rapprende in una massa cristallina. Viene purificato nel modo più conveniente dal benzolo bollente, in cui è molto solubile.

« Questa sostanza si scioglie negli alcali e gli acidi la mettono nuovamente in libertà. Chiamerò α -nitrosito la sostanza primitiva che fonde a 130° , onde distinguerla dall'altra, isomera, che indicherò con β -nitrosito.

« È noto che alcuni composti:



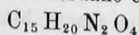
reagiscono sopra le basi organiche NHR, per dare le cosiddette nitrolamine; in questi casi essi si comportano come se loro spettasse la formola:



L' α -nitrosito del safrolo possiede invece in queste reazioni un comportamento del tutto differente. Io mi sono limitato a studiare l'azione della piperidina e della fenilidrazina.

« Versando sopra il nitrosito un eccesso di piperidina, esso si scioglie facilmente con sviluppo di calore e colorando il liquido in giallo bruno. Diluendo con acqua si separa una sostanza oleosa, che dopo qualche tempo si trasforma in una massa bianca cristallina; venne purificata ricristallizzandola da benzolo ed etere petrolico. Si ottengono in tal modo aghettini quasi bianchi che fondono a 83° colorandosi in bruno. La sostanza è facilmente solubile nella maggior parte dei solventi e non possiede proprietà basiche, ovvero soltanto in grado debolissimo.

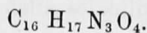
« I numeri dati dall'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola:



I gr. 0,2223 di sostanza diedero gr. 0,5010 di CO_2 e gr. 0,1422 di H_2O .
 II gr. 0,2537 di sostanza diedero c. c. 20,6 di azoto e 15° a 760 mm.

	trovato		calcolato
	I	II	
C	61,46	—	61,64
H	7,10	—	6,85
N	—	9,66	9,58

« L' α -nitrosito del safrolo si comporta in modo simile anche colla fenilidrazina. Mescolando il nitrosito colla soluzione alcoolica di fenilidrazina in eccesso e riscaldando per qualche istante a bagno maria si separa, per diluizione con acqua acidulata di acido acetico, una massa semisolida, che dopo qualche tempo diventa cristallina. Purificata dal benzolo si presenta in forma di aghettini appena giallognoli, che fondono a 87° . La sua composizione corrisponde a quella richiesta dalla formola:



I gr. 0,2626 di sostanza diedero gr. 0,5895 di CO_2 e gr. 0,1346 di H_2O .
 II gr. 0,2099 di sostanza diedero c. c. 24,3 di azoto a 16° e 762 mm.

« In 100 parti:

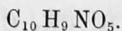
	trovato		calcolato
	I	II	
C	61,22	—	60,95
H	5,69	—	5,40
N	—	13,76	13,33

« Trattato con acido solforico concentrato il nuovo composto dà una colorazione in rosso bruno.

« Interessante è il comportamento del β -nitrosito coll'acido cloridrico. Versando sopra questo composto un eccesso di acido cloridrico concentrato e riscaldando lievemente si nota sviluppo gassoso e nello stesso tempo va separandosi un olio giallognolo. Diluendo con acqua e raffreddando si separa una massa costituita da minuti cristalli.

« Il prodotto rieristallizzato dal benzolo si presenta in squame bianche, splendenti che fondono a 86° .

« I numeri dati dall'analisi conducono alla formola:



gr. 0,2235 di sostanza diedero gr. 0,4404 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O .

« In 100 parti:

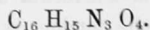
	trovato	calcolato
C	53,74	53,81
H	4,23	4,03

« Il nuovo composto è solubile negli alcali diluiti; adoperando soluzioni alcaline concentrate si ottiene una massa bianca che però si discioglie facilmente per aggiunta di acqua; questo fatto è senza dubbio da attribuirsi all'influenza della grande massa dell'alcali sulla solubilità del sale rispettivo.

« Le soluzioni alcaline, anche abbandonate per parecchi giorni a sè stesse, separano poi per acidificazione la sostanza inalterata. Trattato con nitrito sodico ed acido solforico dà una debole colorazione gialla. La soluzione alcalina riduce facilmente il nitrato d'argento ammoniacale con formazione di specchio metallico e dà con la fenilidrazina un prodotto cristallino.

« Per ottenere quest'ultimo si discioglie la sostanza in acido acetico glaciale, vi si aggiunge un eccesso di fenilidrazina e si riscalda la soluzione per breve tempo a bagno maria.

« Diluendo con acqua si separa una materia cristallina, che purificata dal benzolo fonde a 86° e diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:



gr. 0,2607 di sostanza diedero c. c. 29,5 di azoto a 15°5 e 762 mm.

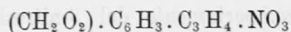
« In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	13,48	13,41

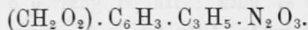
È molto probabile che si tratti di un idrazone.

« Questo composto, per azione dell'acido solforico concentrato si colora in giallognolo. Dall'idrazide prima descritta differisce soltanto per due atomi d'idrogeno in meno; anche i loro punti di fusione sono molto prossimi.

« Le reazioni ora accennate permettono di stabilire con una certa probabilità la costituzione di queste interessanti sostanze. Per maggior semplicità, incomincerò dal considerare il composto:

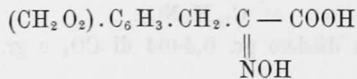


che si ottiene per azione dell'acido cloridrico sopra il β -nitrosito:



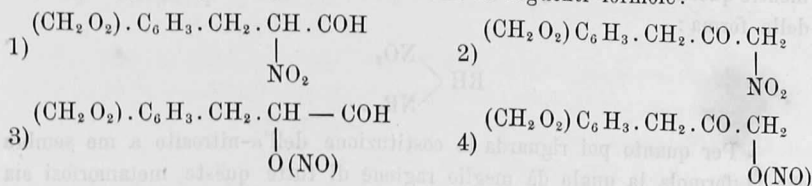
È assai probabile che in questa reazione si elimini in forma di idrossilamina un gruppo ossimico e di fatto il liquido acido risultante, dopo aver separato il nuovo prodotto, riduce energicamente la soluzione di Fehling.

« Una formola come

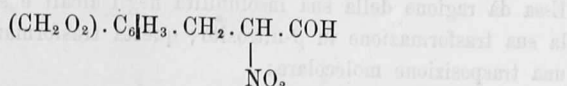


si deve escludere perchè il composto è insolubile nei carbonati alcalini. D'altra parte la facilità con cui esso reagisce colla fenilidrazina, rende molto probabile che si tratti di un aldeide o di un chetone.

« Bisognerà quindi prendere in esame le seguenti formole:

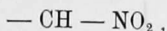


« La sostanza solubile negli alcali, non viene alterata anche abbandonando le soluzioni alcaline per molti giorni a sè stesse. Le formole 3) e 4) sono quindi da escludersi, giacchè esse rappresenterebbero eteri dell'acido nitroso e che perciò, per azione degli alcali, dovrebbero venir saponificati. Le formole 1) e 2) sono quindi da preferirsi, e tenendo conto della facilità con cui il composto riduce la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento la formola:



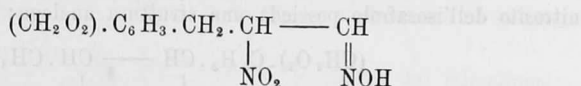
si presenta come la più probabile.

« Essa dà anche ragione della solubilità della sostanza negli alcali; in essa vi figura infatti il gruppo

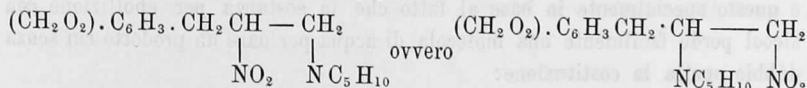


e dalle ricerche di V. Meyer è noto come i composti contenenti questo aggruppamento possiedano proprietà acide più o meno spiccate.

« Il β -nitrosito sarà perciò la corrispondente ossima e la sua costituzione si potrà rappresentare con lo schema

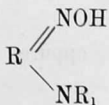


« Per i composti poi, che si formano per azione delle basi organiche sull' α -nitrosito, due sono le formole più probabili; per esempio, per il derivato che si ottiene mediante la piperidina

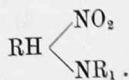


È notevole la differenza che esiste nel comportamento con le basi dei nitrositi che si ottengono p. e. dal terpinene e dall'isosafrolo e quello del nitrosito del safrolo.

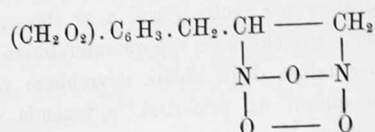
« Indicando con $\text{RH} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ i nitrositi isomeri e con NHR , la base, i composti che si ottengono dai primi (nitro-lamine) hanno la forma generale



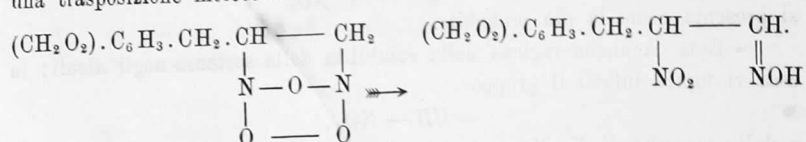
mentre quelli che si ottengono p. e. dal nitrosito del safrolo sono probabilmente della forma :



« Per quanto poi riguarda la costituzione dell' α -nitrosito a me sembra che la formola la quale dà meglio ragione di tutte queste metamorfosi sia la seguente :

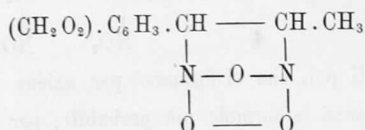


Essa dà ragione della sua insolubilità negli alcali e spiega assai bene anche la sua trasformazione in β -nitrosito; questa trasformazione si ridurrebbe ad una trasposizione molecolare :

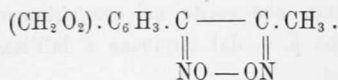


Evidentemente entrambi gli atomi di azoto devono essere uniti direttamente al rispettivo atomo di carbonio.

« L'anno scorso ho dimostrato come sia necessario ammettere che anche il nitrosito dell'isosafrolo possieda una struttura analoga :



e questo specialmente in base al fatto che la sostanza per ebollizione con alcool perde facilmente una molecola di acqua per dare un prodotto cui senza dubbio spetta la costituzione :



« Al nitrosito del terpinene Wallach assegna una delle due formole :

