

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



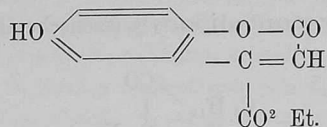
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« Perciò, mi pare si possa dare anche a queste una formola analoga di costituzione:



« La differenza di forma cristallina e di punto di fusione delle due cumarine che si ottengono nel mio caso, si potrebbero attribuire a due stereoisomeri, dipendenti dalla orientazione del carbossietile rispetto al nucleo ».

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora.*

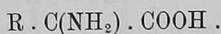
Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« In una Nota presentata l'anno scorso a questa Accademia ho fatto rilevare come il comportamento delle ammine primarie rispetto all'azione dell'acido nitroso sia una proprietà eminentemente costitutiva di queste, ed ho richiamata l'attenzione sopra la notevole influenza che esercita il carattere del radicale R, nelle ammine

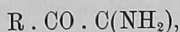


sopra i prodotti che per mezzo di questo reattivo si possono ottenere. Ho dimostrato come la natura di questo radicale sia quella che nelle ammine, in generale, determina la loro facoltà di dare diazocomposti, e come dall'esame dei fatti finora noti risulti che quelle ammine nelle quali R rappresenta o contiene, in una determinata posizione, certi gruppi negativi sieno quelle che per azione dell'acido nitroso possono dare composti diazoici.

« Ho fatto osservare come, contrariamente alle osservazioni di Curtius, le quali si trovano riportate nei più recenti e migliori trattati, tutti i diazoeteri che finora sono stati preparati derivano da α -amminoacidi (glicocola, alanina, leucina ecc.):



« Guidato da questo concetto, ho intrapreso lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine:

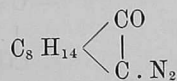


nella supposizione che il carbonile potesse esercitare sul gruppo amminico una influenza analoga a quella del carbossietile e, conformemente a quanto io aveva preveduto, ho potuto preparare il monochetazofenilgliossal ed il monochetazocanforchinone (1).

(1) Nello stesso lavoro, io aveva annunciato che intendeva di studiare anche l'influenza di altri radicali negativi (CN, SO₂ ecc.) sopra il residuo amminico, nella supposizione che anche gli amminonitrili p. e. fossero in grado di dare diazocomposti. In una Me-

« La preparazione del

Monochetazocanfazione (1) (monochetazocanforchinone)



l'ho già descritta nella Nota citata. Questa sostanza presenta tutti i caratteri dei diazocomposti (2) e per azione degli acidi, degli alogeni ecc., dà origine a prodotti che descriverò altrove.

« Per azione del calore il monochetazocanfazione perde tutto o parte del suo azoto e dà origine ad un miscuglio di prodotti di cui accennerò per ora a due soltanto.

moria ultimamente comparsa (Berl. Berichte XXVII, 59) Curtius ha dimostrato che l'aminoacetonitrile $CN \cdot CH_2 \cdot NH_2$, per azione dell'acido nitroso, dà una sostanza, che con grande probabilità è il diazoacetone $CN \cdot CH \cdot N_2$.

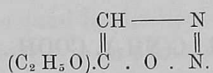
Io aveva del pari rilevata l'analogia che esiste fra le chetoammine $R \cdot CO \cdot CH \cdot NH_2$ — e le idrazidi $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, p.e. l'ippurilidrazina. Secondo Curtius (Berl. Berichte XXIV, 3343) questa sostanza, per azione dell'acido nitroso, dava origine al derivato $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N = N \cdot OH$.

Dopo la comparsa del mio lavoro, Curtius ripetendo l'analisi di questa sostanza ha trovato che essa realmente contiene una molecola d'acqua in meno, e che perciò è da rappresentarsi con la formola $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N : N_2$ (Berl. Berichte, XXVII, 779).

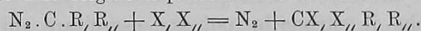
Le previsioni cui mi avevano condotto i miei concetti teorici non potevano avere una conferma più esplicita e più ampia.

(1) Per non introdurre nuovi nomi ho adottata la nomenclatura ultimamente proposta da Adolfo von Baeyer (Ber. XXVII, 436).

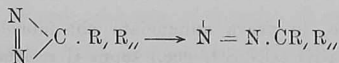
(2) Nell'ultima edizione del Manuale del Beilstein (pag. 1492) viene fatto osservare che la costituzione dei diazoeteri data da Curtius non dà ben ragione della loro analogia coi diazoderivati aromatici e che l'etere diazoacetico meglio si potrebbe rappresentare con la formola :



A me sembra che questa ipotesi, per ora, non sia necessaria e che le reazioni di queste sostanze si possano interpretare egualmente bene con la formola primitiva. È noto che quando si trattano i diazoeteri con reattivi energici, p.e. gli alogeni, essi perdono facilmente il loro azoto per dare origine a prodotti di sostituzione:



In altre condizioni però i diazoeteri si comportano in modo diverso. Quando p. e. si tratta l'etere diazoacetico con l'etere di un acido non saturo, i due atomi di azoto si mantengono riuniti, ma uno si stacca dal carbonio; si può ammettere che questa metamorfosi segua lo schema :



e le due valenze rimaste libere vengono saturate per soluzione di un legame nel composto

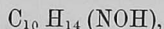
« Quando si riscalda il composto diazoico, si nota un forte sviluppo di azoto, cessato il quale rimane una massa bruna, compatta, tutta disseminata di cristalli. Il prodotto in tal modo ottenuto viene distillato in corrente di vapore acqueo il quale trasporta una sostanza bianca, cristallina che possiede un odore pronunciato di canfora. Si purifica ricristallizzandola dall'etere di petrolio, in cui anche a freddo è molto solubile. Si ottengono così bei cristalli, quasi incolori, che fondono a 168°-170°. La sua composizione e la grandezza molecolare corrispondono alla formola:



ed io propongo di chiamare la nuova sostanza:

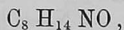
Canfenone.

« Questo composto ha il comportamento di un chetone. Reagisce con la fenilidrazina, e con l'idrossilammina dà la corrispondente ossima:

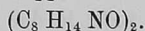


che cristallizza dall'etere petrolico in magnifiche tavole incolori che fondono a 132° senza scomporsi.

« Trattando con etere di petrolio il residuo, che rimane dalla distillazione in corrente di vapore acqueo del miscuglio che si ottiene per riscaldamento del monochetazocanfazione, viene disciolta piccola quantità di una sostanza gialla cristallina e rimane insolubile una polvere quasi bianca. Per purificare quest'ultima la si discioglie a caldo in poco benzolo; per raffreddamento si separano bellissime squamme, splendenti, che fondono verso 222°. La massa fusa è intensamente gialla. All'analisi si ebbero numeri, che conducono alla formola più semplice:

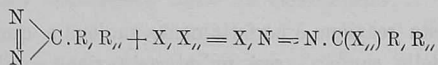


che necessariamente si deve raddoppiare

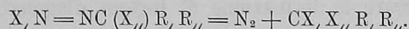


« Chiamerò questa sostanza

non saturo. Si potrebbe dunque supporre che anche nei processi in cui l'azoto viene eliminato in una prima fase avvenga una simile trasformazione



e che dal prodotto intermedio formatosi, date le condizioni della reazione, venga poi eliminato l'azoto:

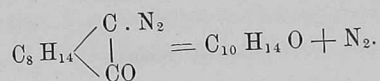


Secondo questo modo di vedere sarebbero appunto questi composti intermedi, diazocomposti del pari, quelli che determinerebbero la rassomiglianza di comportamento fra i composti diazoici alifatici e quelli della serie aromatica.

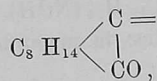
Azocanfene.

« Accennato così di volo alla parte sperimentale, farò alcune considerazioni le quali permettono, con grande probabilità, di spiegare queste interessanti trasformazioni e di stabilire la costituzione dei composti che in tal modo si ottengono.

« Per azione del calore, il monochetazocanfene perde gradualmente tutto o metà del suo azoto. Nel primo caso la reazione potrà venir espressa dall'uguaglianza:



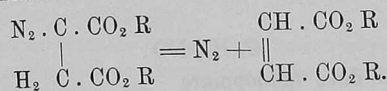
« Nel nuovo composto il gruppo carbonilico è ancora intatto, e perciò le due valenze rimaste libere all'atomo di carbonio cui stava unito l'azoto:



dovranno venir saturate mediante un nuovo assetto, che dovrà stabilirsi fra questo atomo di carbonio ed il resto ($\text{C}_8 \text{H}_{14}$) della molecola.

« Questa trasformazione si può, a mio vedere, spiegare bene ricorrendo ad un esempio che si trova nella letteratura e che con questo ha grande analogia.

« È noto infatti che l'etere diazosuccinico⁽¹⁾ può perdere i due atomi di azoto per trasformarsi in etere fumarico:



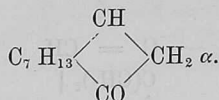
« In questo caso, come si vede le due affinità dell'atomo di carbonio, che ha perduto l'azoto, vengono saturate da un atomo d'idrogeno che migra dall'atomo di carbonio vicino e dal doppio legame, che si stabilisce fra questi due atomi di carbonio secondo lo schema:



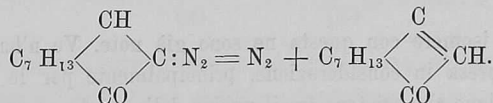
« Siccome questa reazione è perfettamente analoga a quella da me osservata nel derivato della canfora., così un'interpretazione simile è quella che si presenta come la più logica. Questo però si può fare soltanto quando si ammetta (se non si vuol invocare la formazione di legami diagonali che mi sembrano poco verosimili) che l'atomo di carbonio che indicherò con α , nella canfora,

(1) Curtius e Koch, Berl Berichte, XVIII, 1293.

sia legato ad un atomo di carbonio cui sia unito un atomo d'idrogeno, secondo la formola:



« In tal modo la reazione si potrebbe esprimere con l'equazione:

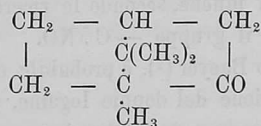


« Una formola di struttura della canfora, che soddisfi a questa trasformazione, dovrà perciò contenere la catena

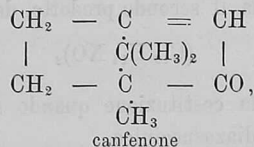


« Senza voler accennare alle numerose formole di costituzione che finora sono state immaginate per la canfora, farò osservare che quella proposta recentemente da Brecht (1) la quale oggigiorno spiega meglio d'ogni altra le trasformazioni che possono subire la canfora ed i suoi derivati, è in buona armonia con la reazione descritta.

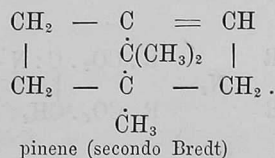
« Secondo Brecht, alla canfora (canfanone) spetterebbe la struttura



e perciò la sostanza da me descritta sarebbe

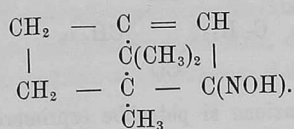


che potrebbe venir considerata come un chetopinene:

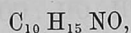


(1) Berl. Berichte, XXVI, 3047.

« Il composto ossimico che dal canfenone si ottiene per azione dell'idrosilammia sarà quindi da rappresentarsi



« Sostanze isomere con questa ne sono già note. Ve n'ha una però che merita d'esser presa in considerazione, principalmente per le probabili analogie di costituzione che esistono fra il nucleo della canfora e quello del pinene. È noto che il pinene può addizionare una molecola di cloruro di nitrosile, e che dal nitrosocloruro formatosi, per eliminazione di acido cloridrico, si ottiene il composto :



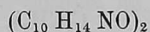
isomero a quello da me preparato; entrambi hanno lo stesso punto di fusione, 132°.

« Come però ho potuto convincermi direttamente, paragonandoli fra loro, i due composti, quantunque molto rassomiglianti, tuttavia non sono identici;

« Questo d'altra parte, fino ad un certo punto, era da prevedersi giacchè se il composto da me ottenuto, per il modo di formazione, è una vera ossima, quello che si prepara dal pinene, secondo le ricerche di Wallach (1) non lo è, e probabilmente contiene il gruppo — C . NO.

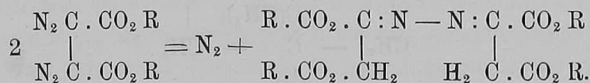
« E siccome, secondo Baeyer (2), è probabile che il pinene non differisca dal canfene che per posizione del doppio legame, il prodotto da me ottenuto sarebbe da riguardarsi come un isonitrosopinene, mentre quello dal pinene sarebbe un nitrosocanfene.

« Per quanto riguarda il secondo prodotto, da me chiamato azocanfene



non è difficile stabilirne la costituzione quando si ricordi un'altra volta il comportamento dell'etere diazosuccinico.

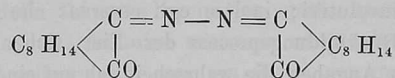
« Anche questa sostanza infatti, oltre che all'etere fumarico, perdendo metà del suo azoto, può dare origine ad un composto da Curtius chiamato etere azinsuccinico :



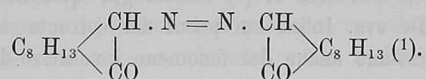
(1) Berl. Berichte XXIV, 1547.

(2) Ibid. XXVI, 820.

« Il composto da me ottenuto sarà quindi, molto probabilmente, da rappresentarsi con la formola



oppure



« Queste reazioni, che offrono la più grande analogia con quelle che presentano i diazoeteri di Curtius, mostrano l'esattezza della costituzione che ho attribuita ai diazochetoni da me ottenuti.

« Continuerò lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine ».

Chimica. — *Sopra un miscuglio esplosivo.* Nota di A. ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Chimica. — *Spettrochimica del cumarone e dell'indene.* Nota di G. GENNARI, presentata dal Corrispondente NASINI.

Chimica. — *Coefficienti di affinità di alcuni solfuri alchilici per gli ioduri alchilici.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Biologia. — *Sulla degenerazione sperimentale delle ova di Rana esculenta.* Nota di PIO MINGAZZINI, presentata dal Socio TODARO.

« Negli Anfi bi già da lungo tempo si conosceva la degenerazione fisiologica delle ova: Swammerdam (2) l'aveva indicata nella rana, Rathke (3) l'aveva segnalata negli urodeli. Un esteso lavoro fu eseguito in questi ultimi tempi dal Ruge (4) sulla degenerazione delle ova nel *Siredon pisci-*

(1) Lo stesso vale probabilmente anche per l'etere azinsuccinico.

(2) *Biblia naturae*, Leydae, 1738.

(3) *Beiträge zur Geschichte der Thierwelt*; in: *Neueste Schrift. naturf. Ges.*, Danzig, 1820-24.

(4) *Vorgänge am Eifollikel der Wirbelthiere*; in: *Morph. Jahrb.*, 1889.