

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

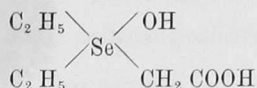
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

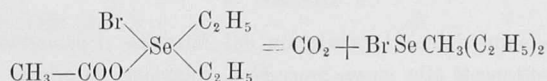
1894

bono attribuire a qualche traccia di argento che malgrado tutte le cure non mi riuscì di eliminare.

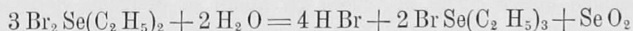
« Questo composto dunque sarebbe l'idrato della dietilselenetina e avrebbe la costituzione



« Dall'aspetto e da tutti i caratteri, apparve diverso dal cloroplatinato sopra descritto. È dunque indubbiamente la trietilselenina che si forma. Questo fatto è assai importante, perchè se si fosse formata la dietilmetil, si avrebbe avuto indizio che l'isomero cercato si era realmente formato, ma che poi si era scomposto durante la trasformazione in cloroplatinato secondo l'equazione



mentre con la formazione della trietilselenina si può difficilmente ammettere che detta formazione sia avvenuta, e riesce più credibile concludere che in causa della poca stabilità del seleniuro d'etile bibromurato in soluzione acquosa, questo si sia trasformato nel composto più stabile, cioè nella trietilselenina secondo l'equazione seguente:



« Quest'ultimo modo di vedere sarebbe anche confermato dal fatto che dall'olio che accompagna la massa cristallina si separa dopo qualche tempo del selenio.

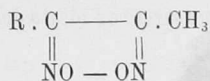
« Mi riservo di ritentare la preparazione di questo isomero delle selenetine, e di estendere le ricerche anche ai composti solforati ».

**Chimica.** — *Sopra la configurazione di alcune gliossime.* Nota di A. ANGELI e G. MALAGNINI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

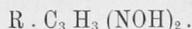
« La natura delle interessanti isomerie che presentano le ossime è stata oggetto in questi ultimi anni di viva discussione fra molti chimici eminenti, e l'ipotesi che oramai meglio di ogni altra la spiega è quella di Hantzsch e Werner, secondo cui tali isomerie dipendono dalla differente configurazione del residuo ossimico.

« I prodotti che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra alcuni composti non saturi stanno in stretta relazione con le gliossime, ed il loro studio tocca molto da vicino il problema che riguarda le isomerie che queste possono presentare.

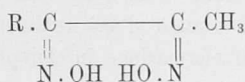
« In alcune precedenti comunicazioni (1) uno di noi ha dimostrato come impiegando un nuovo metodo di riduzione, dai perossidi



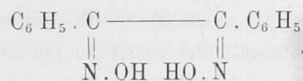
in cui R rappresenta un residuo aromatico, si possa passare direttamente alle diossime



« Basandosi sopra questa trasformazione si è ammesso che alle glossime che in tal modo si formano, secondo la teoria di Hantzsch e Werner, spetta la configurazione



« Questa supposizione è avvalorata dal fatto che il perossido della benzildirossima, sottoposto allo stesso processo di riduzione, dà origine alla  $\gamma$ -benzildirossima, cui Hantzsch e Werner, in base ai fatti scoperti da Victor Meyer, hanno attribuita la struttura

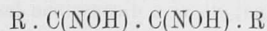


« Secondo questo modo di vedere gli atomi di ossigeno, nelle diossime che dai perossidi in tal modo si formano, conservano la stessa posizione reciproca che avevano nel perossido primitivo:



« Il passaggio dai perossidi alle glossime è stato effettuato in un grandissimo numero di casi e le esperienze eseguite in questo proposito si trovano descritte in una serie di Memorie pubblicate in questi ultimi anni nella Gazzetta chimica.

« Le diossime che si ottengono dai perossidi si trasformano per riscaldamento in composti isomeri e che sono sempre diossime. È noto che la teoria di Hantzsch e Werner per le diossime

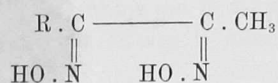


fa prevedere l'esistenza di tre isomeri che in alcuni casi si sono anche potuti preparare, come p. e. le tre benzildirossime. Dalle ricerche di Hantzsch e dei suoi allievi, si sa che la natura del radicale R esercita una influenza notevole di attrazione o di ripulsione sopra i due ossidrilici ossimici, e che fra tutti

(1) Gazzetta Chimica XXII, 2, pag. 450 e seg.

i radicali, il metile CH<sub>3</sub>, esercita la maggior azione ripulsiva sopra questo ossidrilile.

« In base a questi risultati, uno di noi ha attribuita la struttura

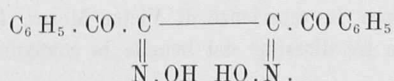


alle diossime isomere ( $\beta$ ) che dalle prime ( $\alpha$ ) si ottengono per azione del calore. Questa supposizione trova un appoggio nel fatto che i derivati acetilici delle  $\alpha$ -diossime, con tutta facilità, perdono una molecola d'acqua per dare le anidridi (azossazoli):



mentre i derivati acetilici delle  $\beta$ -diossime, sottoposti ad analogo trattamento rigenerano le diossime primitive.

« Tale comportamento dimostra che nelle  $\beta$ -diossime la tendenza ad anidrificarsi è di gran lunga minore, e perciò è giusto ammettere che in questo caso sia maggiore la distanza fra i due ossidrilili. Che alle diossime le quali si ottengono per riduzione dei perossidi, spetti la accennata configurazione, è stato confermato in seguito da un'altra reazione scoperta da uno di noi. Riducendo il perossido della dibenzoilgliossima, si perviene ad una diossima in cui la tendenza ad anidrificarsi è maggiore ancora. Basta infatti bollirla con alcool, trattarla a temperatura ordinaria con anidride acetica, oppure semplicemente fonderla, perchè perda una molecola d'acqua e si trasformi nel dibenzoilazossazolo. Anche a questa diossima spetterà quindi la configurazione

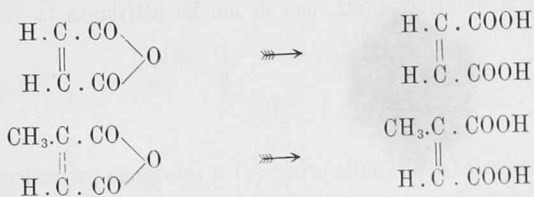


« Questo sta in buona armonia coi fatti trovati da Hantzsch, per cui il benzoile esercita sull'ossidrilile ossimico un'azione ripulsiva maggiore di quella del fenile.

« Il processo di riduzione, per il quale dai perossidi si passa alle gliosime, presenta quindi una certa analogia con la trasformazione delle anidridi di alcuni acidi non saturi negli acidi corrispondenti



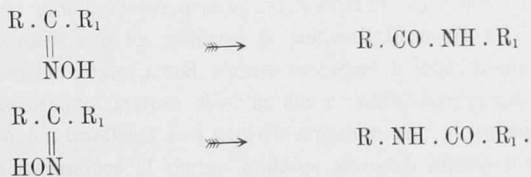
« Così p. e. dalle anidridi maleica e citraconica si passa agli acidi maleico e citraconico



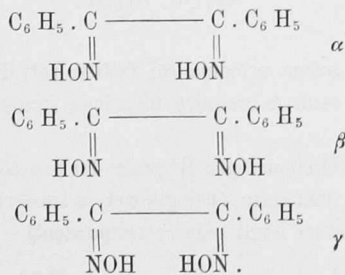
e non già agli acidi fumarico e mesaconico. E reciprocamente, come dalle differenti glossime isomere si ottiene sempre lo stesso perossido, così anche negli acidi accennati i due diversi isomeri danno origine ad una sola anidride.

« Questi erano i fatti da noi trovati e che stanno in buona armonia con la teoria di Hantzsch e Werner, allorchè comparve una Memoria di Beckmann e Köster<sup>(1)</sup> sulle benzilossime, in cui questi autori arrivarono a risultati, che apparentemente stanno in disaccordo con le vedute ora esposte.

« Beckmann si basa principalmente sopra i prodotti che egli ottiene per mezzo delle due sue interessanti trasformazioni, operate dai composti alogenati del fosforo e dall'acido solforico. È noto che diverse forme isomere delle ossime si possono trasformare per azione di questi reattivi, in composti amidati, quali possono essere diversi a seconda dell'ossima da cui derivano, e che queste metamorfosi possono servire a determinare la loro configurazione:



« Basandosi sopra le esperienze di Victor Meyer, Hantzsch e Werner hanno attribuito alle tre diossime del benzile la configurazione:

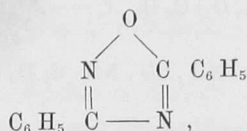


(1) Liebig's Annalen 274, 1.

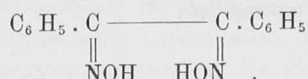
« Dalla  $\beta$ -benzildiossima, Beckmann e Köster col loro processo di trasformazione ottennero ossanilide



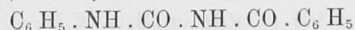
e questo risultato è in buona armonia con le vedute di Hantzsch e Werner. Dalla  $\alpha$ -benzildiossima Beckmann ottenne la dibenzenilazossima,



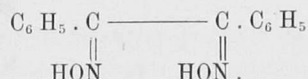
per spiegare la formazione della quale egli attribuisce all' $\alpha$ -diossima la formula:



« Per analogo trattamento dalla  $\gamma$ -benzildiossima Beckmann ottenne del pari dibenzenilazossima. Operando però invece che a  $-20^\circ$ , alla temperatura d'ebollizione dell'etere, dalla  $\gamma$ -diossima ottenne la fenilbenzoilurea

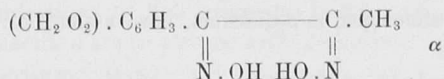


« Beckmann interpreta la formazione di questa sostanza ammettendo che alla  $\gamma$ -diossima spetti la configurazione:



« A noi sembra che dalle esperienze di Beckmann, malgrado la loro eleganza, non si possano trarre le conclusioni a cui pervenne questo chiaro autore, perchè sta il fatto che partendo da due ossime diverse la  $\alpha$  e la  $\gamma$  del benzile si ottiene la stessa sostanza, la dibenzenilazossima.

« Per questo motivo abbiamo ritenuto opportuno di estendere le esperienze di Beckmann alle due diossime:

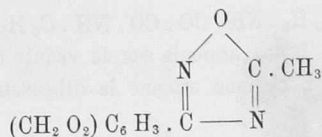


che uno di noi ha descritto due anni or sono.

« Queste diossime corrispondono rispettivamente alla  $\gamma$ -diossima ed alla  $\alpha$ -diossima del benzile.

« Noi abbiamo operato con pentacloruro di fosforo, in soluzione eterea, raffreddando con ghiaccio e sale.

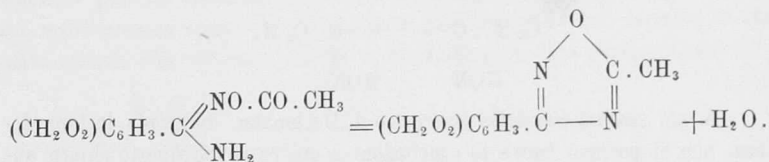
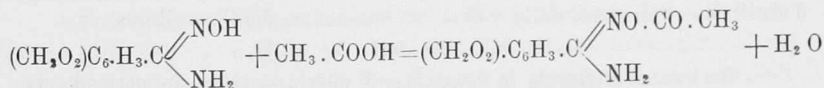
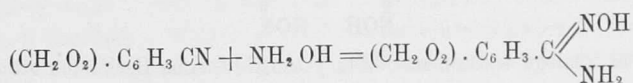
« Dall' $\alpha$ -diossima ottenemmo due sostanze cui con tutta probabilità spetta la struttura



e



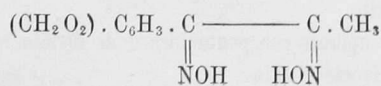
« La prima abbiamo potuto anche prepararla sinteticamente, seguendo il metodo di Tiemann, per successiva azione dell'idrossilammina e dell'anidride acetica sopra il nitrile piperonilico:



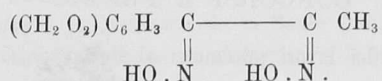
« Per analogo trattamento, dalla nostra  $\beta$ -diossima ottenemmo soltanto l'azossima sopra accennata. In entrambe le reazioni si nota sempre anche la formazione di piccole quantità di nitrile piperonilico.

« Anche in questo caso, dalle due differenti ossime si arriva ad una stessa sostanza, tranne per la  $\beta$ -diossima, dove assieme all'azossima si forma l'acetilpiperilurea.

« Questo risultato, se dimostra ancora un'altra volta la stretta analogia che passa fra le  $\gamma$ - ed  $\alpha$ -diossime del benzile con quelle da noi studiate, non ci permette di stabilire in modo sicuro la configurazione di queste ultime. Entrambe, per identico trattamento, danno l'azossima, e perciò la formazione di questa sostanza non si può utilizzare per il nostro scopo. Volendo poi spiegare come dalla nostra  $\alpha$ -diossima



possa formarsi l'acetilpiperilurea, secondo le vedute del Beckmann bisognerebbe attribuirle la configurazione:

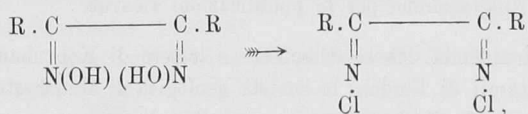


Le due reazioni adunque, quella di Beckmann e la nostra, in questo caso conducono a risultati opposti.

« Noi però diamo la preferenza ai risultati delle nostre reazioni, e su questo insistiamo principalmente per due motivi.

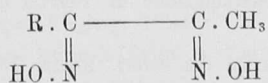
« In primo luogo, perchè non è da ammettersi che nelle diossime che dai perossidi si ottengono mediante un processo di riduzione che avviene a bassa temperatura ed in modo netto e quantitativo, possa effettuarsi un notevole mutamento nella posizione reciproca dei due atomi di ossigeno.

« Secondariamente poi, perchè nelle trasformazioni di Beckmann, in una prima fase i gruppi ossidrilici vengono rimpiazzati da due atomi di cloro



talchè i prodotti finali che si ottengono, piuttosto che dalle ossime, derivano dalle cloroimmidi che prima si formano e la configurazione delle quali potrebbe essere anche diversa delle ossime primitive. Su questo secondo punto pare convenga anche lo stesso Beckmann, giacchè in una Memoria ultimamente comparsa (1) non esclude la possibilità che nelle sue trasformazioni, in una prima fase, possa avvenire, talvolta il passaggio più o meno completo di un'ossima nell'altra.

« Diremo infine che riguardo al processo di anidificazione delle benzil-diossime, Beckmann fa notare che l'anidride finora non è stata ottenuta direttamente nè dalla  $\gamma$ -diossima nè dall' $\alpha$ -diossima libere, e che entrambe prima di perdere una molecola d'acqua passano nella  $\beta$ -diossima, in cui la distanza fra gli ossidrilici è massima. Questo, nel caso nostro, non si può ammettere, giacchè non ci è stato possibile di preparare l'ossima



corrispondente alla  $\beta$ -diossima del benzile. L'esistenza di tale ossima, per quanto abbiamo detto prima, è molto improbabile •.

(1) Berl. Berichte XXVII, 312.