

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

gianto tutto all'ingiro, le proprietà magnetiche del tufo vulcanico di Vigna Schenardi, pur alterando il campo terrestre nei riguardi dell'intensità orizzontale e della verticale, non avessero modo di estrinsecarsi sull'ago di declinazione cioè sull'orientamento del magnete nel piano orizzontale. È cosa del resto notoria che le differenze di declinazione provocate dal terreno si manifestano di preferenza presso le dissimmetrie e le discontinuità di questo.

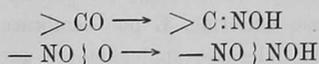
Le rimanenti stazioni di misure assolute, incluse nel quadro dopo quella di Monte Razzano ed appartenenti al Salernitano, alla Calabria, alla Basilicata, giacciono tutte lontane da distretti vulcanici e si riferiscono a terreni neutri, cioè privi d'azione diretta sugli strumenti. I valori magnetici in esse ottenuti nulla offrono d'anomalo alla nostra considerazione. — Tra le stazioni secondarie, soltanto Palmi, su rocce cristalline arcaiche, ha dato un valore di H inferiore al normale per circa 0,001 un. C. G. S., mentre la declinazione vi è risultata regolare.

Chimica. — *Sopra alcuni nitroderivati aromatici* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

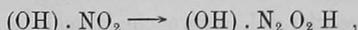
Alcuni anni or sono uno di noi ha dimostrato che l'idrossilammina può reagire col gruppo nitrico, in modo perfettamente analogo come col gruppo carbonilico, per dare composti nei quali un atomo di ossigeno del residuo



è rimpiazzato dal gruppo ossimico:



In tal modo partendo dagli eteri dell'acido nitrico si sono preparati i sali dell'acido nitroidrossilamminico



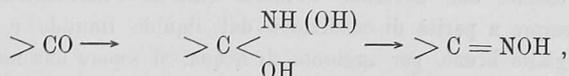
e dal nitrobenzolo venne ottenuto in modo perfettamente analogo il composto



identico con la nitrosifenilidrossilammina che Bamberger ottenne per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina.

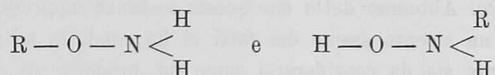
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio farmaceutico della R. Università di Palermo.

Nel caso dei composti carbonilici si ammette che la formazione dell'ossima sia preceduta da una addizione dell'idrossilammina

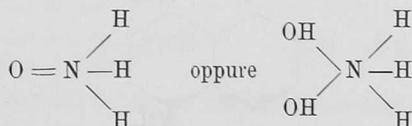


ed un processo analogo si può supporre che avvenga anche nella reazione fra idrossilammina ed il gruppo nitrico.

Allo scopo di raccogliere dei fatti i quali possano chiarire l'andamento di questa reazione abbiamo incominciato a studiare l'azione del residuo nitrico sopra le idrossilammine sostituite:



Dalle esperienze che finora abbiamo eseguite sembra risultare che le idrossilammine della prima forma non reagiscono, a parità di condizioni, col gruppo nitrico. Così, operando con nitrato di etile e benzilidrossilammina in presenza di etilato sodico, dopo qualche tempo, la maggior parte del nitrato è trasformato in nitrito e l'idrossilammina si riottiene in gran parte inalterata. Questa esperienza dimostrerebbe che è necessaria la presenza dell'ossidrile libero nell'idrossilammina, la quale in soluzione alcalina potrebbe reagire anche secondo la forma:

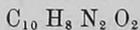


Tali esperienze sono però ancora incomplete e le porteremo a termine quando i mezzi di questo laboratorio ce lo permetteranno.

In questi ultimi tempi noi abbiamo studiata l'azione dell'idrossilammina sopra un grande numero di nitrocomposti (finora derivati aromatici soltanto) allo scopo principalmente di stabilire in qual modo influisca la posizione dei radicali sostituenti e la loro natura sopra l'andamento della reazione. Nel mentre ci riserbiamo di comunicare per esteso a suo tempo la descrizione delle esperienze, fin d'ora possiamo dire che oltre alla natura ed alla posizione dei radicali sostituenti, anche il diverso carattere aromatico del residuo cui è unito il gruppo nitrico può modificare profondamente la natura dei prodotti che per mezzo di questa reazione si possono ottenere. Nel mentre infatti, operando in presenza di etilato sodico, dal nitrobenzolo e dal p-nitrotoluolo p. es. si ottengono con tutta facilità i sali sodici dei composti

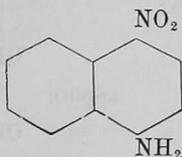


che possiedono i caratteri delle vere nitrosoidrossilammine, dalla p-nitronaftalina si ottiene una sostanza affatto diversa, pur avendo la stessa composizione dell'ossima che dovrebbe formarsi (nitroso- α -naftilidrossilammina). Operando sempre a parità di condizioni, dal liquido limpido e lievemente colorato in giallo bruno, per aggiunta di acqua, si separa una massa cristallina che viene purificata dal benzolo. In tal modo, come ultimo prodotto, in seguito a successive cristallizzazioni da questo solvente, si ottiene un composto che ha la composizione dell'ossima della nitronaftalina

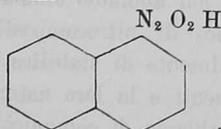


ma che possiede caratteri affatto diversi di quelli che sono comuni a questa classe di sostanze. Abbiamo detto che questa sostanza rappresenta il prodotto ultimo, giacchè un attento esame dei fatti ci ha condotto ad ammettere che esso probabilmente sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione che subisce il composto primitivo, molto alterabile, in seguito ai trattamenti con benzolo bollente. La piccola quantità della sostanza ed i mezzi limitatissimi di questo laboratorio non ci hanno ancora permesso di approfondire lo studio di questa trasformazione.

Il composto che in tal modo si ottiene si presenta in magnifici aghi gialli che fondono a 195° e per trattamento con alcali fornisce con tutta facilità 1-4-nitronaftolo. La sostanza è quindi senza dubbio la 1-4-nitronaftilammina.

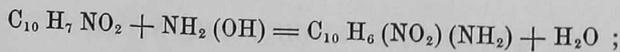


Il liquido alcalino primitivo, da cui per aggiunta di acqua venne separato il composto, per trattamento con acidi dà una sostanza che probabilmente rappresenta la vera ossima

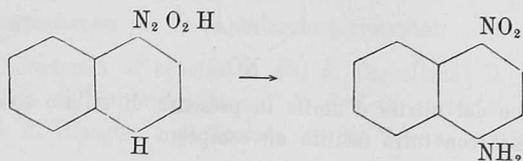


ma in causa della sua grande instabilità ancora non siamo riusciti ad isolarla allo stato di purezza.

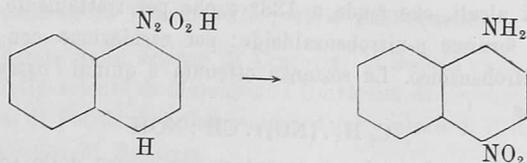
La formazione della nitronaftilammina per azione dell'idrossilammina sopra la nitronaftalina condurrebbe quasi ad ammettere che la reazione si riducesse all'eliminazione di una molecola di acqua fra l'ossidril ossimmico ed un idrogeno aromatico (da un prodotto di addizione intermedio?):



noi però riteniamo che la nitronaftilammina sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione dell'ossima che senza dubbio si forma in una prima fase:



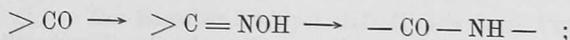
oppure:



Per decidere se la trasformazione avvenga secondo l'uno o l'altro di questi schemi sarà necessario partire da nitronaftaline sostituite.

Per quanto di indole molto diversa, tuttavia questa reazione presenta una certa analogia con quella trasformazione che subiscono le chetossime, e che è nota col nome di trasformazione di Beckmann.

Le ossime infatti possono dare ammidi, isomere:



dalla nitronaftalina invece, per azione dell'idrossilammina, si forma la nitronaftilammina:



Nel primo caso ricompare il carbonile chetonico primitivo e nel secondo si rigenera il residuo nitrico.

Approfittiamo di questa occasione per accennare ad un'altra reazione che nel corso di queste ricerche abbiamo potuto notare studiando alcuni omologhi del nitrobenzolo.

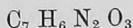
È noto che per azione dell'acido nitrico sopra gli omologhi del benzolo a catene laterali alifatiche, si ottengono nitrocomposti nei quali il residuo nitrico è situato nel nucleo aromatico e che per azione dell'acido nitroso queste catene rimangono inalterate.

Noi abbiamo invece trovato che operando in soluzione alcalina l'andamento della reazione è molto diverso e che l'acido nitroso può reagire con tutta facilità sulle catene alifatiche lasciando intatto il rimanente del nucleo aromatico.

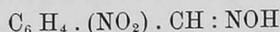
Così per esempio citeremo il p-nitrotoluolo



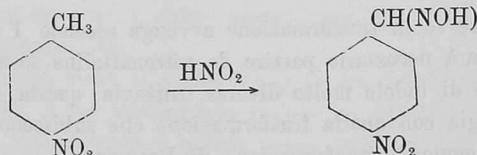
Per azione del nitrito d'amile in presenza di etilato sodico ⁽¹⁾, questa sostanza fornisce con tutta facilità un composto



solubile negli alcali, che fonde a 133° e che per trattamento con acidi minerali diluiti fornisce p-nitrobenzaldeide: per ossidazione con acido cromico dà acido p-nitrobenzoico. La sostanza ottenuta è quindi l'ossima della p-nitrobenzaldeide



e la sua formazione si potrà rappresentare per mezzo dello schema:

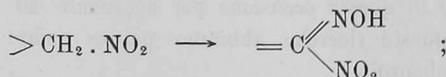


Questo fatto è senza dubbio da attribuirsi al residuo nitrico, la cui presenza impartisce una grande mobilità agli atomi di idrogeno del gruppo metilico.

Che i residui negativi, quali p. e. il carbonile, il carbossile etc. possano impartire al metile ed al metilene, nei composti alifatici, la proprietà di venir trasformati in isonitrosocomposti per azione dell'acido nitroso:

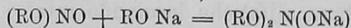


è noto da lungo tempo in seguito alle ricerche di V. Meyer, di L. Claisen e soprattutto di Adolfo von Baeyer. V. Meyer ha pure dimostrato che anche i nitroderivati alifatici, per azione dell'acido nitroso, danno gli acidi nitrolici:



In questo caso però il residuo dell'acido nitroso si porta allo stesso atomo di carbonio cui è unito il gruppo nitrico. Le reazioni da noi studiate sono di indole affatto diversa, perchè il gruppo metilico è separato dal residuo nitrico dall'intero anello aromatico.

(1) È probabile che in una prima fase si formi un prodotto di addizione del nitrito con l'alcoolato (derivato dell'acido ortonitroso):



e che poi questo reagisca con il metilene per dare il sale dell'ossima:

