

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

minare l'indice di rifrazione, e a tale scopo è molto adatto il metodo noto che consiste ad osservare in uno specchio verticale, immerso per metà, le due immagini d'una scala orizzontale, l'una attraverso l'aria, l'altra attraverso il liquido e determinando lo spostamento rispettivo.

Riguardo all'uso di questo metodo è anche da notare che si può far a meno d'un recipiente a faccie piane e trasparenti, purchè lo specchietto si disponga in posizione orizzontale sopra all'areometro e si osservino con cannocchiale verticale le immagini d'una scala orizzontale, oppure si faccia uso d'uno specchio a 45° collocato al disopra del recipiente e che renda orizzontali i raggi diretti al cannocchiale orizzontale.

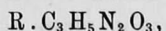
La sensibilità di questi areometri può esser resa grandissima; collocando opportunamente la zavorra, ho ottenuto facilmente areometri la cui inclinazione nell'acqua variava di circa 40° per una variazione nella temperatura di due o tre gradi, ossia di pochi diecimillesimi nella densità ⁽¹⁾; siccome d'altra parte il metodo della riflessione permette di apprezzare e misurare frazioni piccolissime di grado, ne risulta che tale sensibilità è realmente molto notevole. Con apparecchi così sensibili la scala è necessariamente molto limitata in valore assoluto, sebbene gli areometri a riflessione a pari sensibilità abbiano una scala molto più estesa degli altri; converrà quindi avere una serie di areometri adatti alle densità che si vogliono misurare, oppure far variare l'inclinazione mediante pesi accessori.

Chimica. — *Sopra i nitrochetoni e gli ortonitroderivati* ⁽²⁾.

Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le interessanti comunicazioni di A. Lucas e di Hantzsch e Veit sopra i nitrochetoni ⁽³⁾ e la polemica fra Hantzsch ed Henry sulla priorità della loro scoperta, mi porgono occasione di far rilevare che ancora cinque anni or sono ⁽⁴⁾ assieme al dott. Enrico Rimini io ho ottenute sostanze le quali con tutta probabilità appartengono a questa classe di composti.

Ancora a suo tempo io ho dimostrato che tanto l'isosafrolo quanto il safrolo possono addizionare una molecola di anidride nitrosa per dare due nitrositi isomeri:



⁽¹⁾. Tale areometro può quindi servire come termometro molto sensibile per la temperatura ambiente; se il bulbo che contiene aria è aperto nella parte inferiore, esso può servire altresì come barometro sensibilissimo. Sull'uso di questi ed altri areometri e del ludione come barometri, sono in corso esperienze che potranno esser oggetto di una prossima Nota.

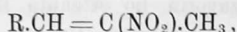
⁽²⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

⁽³⁾ Ber. 32, pag. 575 e seguenti.

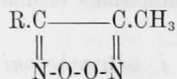
⁽⁴⁾ Gazzetta Chimica. XXV, II, pag. 188.

dove R, per brevità indica il residuo aromatico. Siccome queste sostanze sono assai poco solubili nella maggior parte dei solventi e facilmente alterabili, finora non mi è stato possibile di determinare la loro grandezza molecolare. A me tuttavia sembra probabile che la formola si debba raddoppiare come nei nitrosocloruri, la cui struttura venne chiarita in seguito alle magistrali ricerche di Adolfo von Baeyer. Sebbene i nitrositi del safrolo e dell' isosafrolo sieno senza dubbio costituiti in modo analogo, pure la diversa posizione in cui è addizionata l'anidride nitrosa, impartisce loro una grande diversità di comportamento.

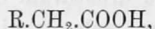
Il nitrosito dell' isosafrolo, per trattamento con alcali dà un composto al quale spetta la struttura



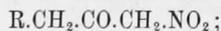
che in seguito sono riuscito a preparare anche sinteticamente per condensazione del piperonalio col nitroetano. La formazione di questo composto condurrebbe ad ammettere che nella molecola del nitrosito un solo atomo di azoto fosse direttamente unito al carbonio; invece è molto probabile che tutti e due gli azoti sieno congiunti a due atomi di carbonio vicini, giacchè il nitrosito per semplice ebollizione con alcool perde una molecola d'acqua per fornire un composto al quale senza dubbio spetta la struttura:



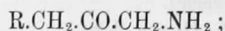
Il nitrosito del safrolo invece per analogo trattamento, cioè per ebollizione con alcool, si trasforma in modo quantitativo in un isomero il quale, per azione degli acidi minerali diluiti perde una molecola di idrossilammina per dare origine ad un composto che con l' idrossilammina rigenera la sostanza primitiva; questa deve perciò venire considerata come una ossima. Il derivato carbonilico quando venga ossidato fornisce acido omopiperonilico



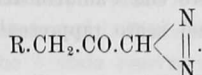
non possiede i caratteri delle aldeidi e perciò si deve considerare come un chetone. Per moderata riduzione in mezzo acido, questo chetone dà origine ad un amminochetone; resta quindi dimostrato che anche il secondo atomo di azoto deve essere unito direttamente al carbonio e perciò la sua formola non potrà essere che la seguente:



l'amminochetone avrà la struttura



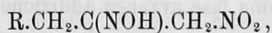
questo per azione dell'acido nitroso fornisce il diazocomposto



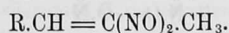
Il nitrochetone dà sali che sono poco solubili in eccesso di alcali; è pure solubile nei carbonati alcalini, ciò che facilmente si spiega per il fatto che gli atomi di idrogeno sono resi fortemente acidi dalla presenza di due gruppi negativi vicini, il carbonile ed il residuo nitrico. I nitrocomposti alifatici, come è noto, non sono solubili nei carbonati.

Questa sostanza rappresenta il primo nitrochetone che sia stato preparato. Esso reagisce inoltre con grande facilità anche soora la semicarbazide per dare il semicarbazone corrispondente; a tale scopo si tratta una soluzione alcoolica del nitrochetone con una soluzione aquosa alcoolica di quantità equimolecolari di cloridato di semicarbazide ed acetato sodico. Dopo breve tempo si separa il semicarbazone formatosi che viene purificato dal benzolo bollente. Si presenta sotto forma di squamme brillanti, incolore che fondono a 151°.

Non è facile darsi spiegazione del differente modo di comportarsi dei nitrositi isomeri del safrolo e dell'isosafrolo quando vengono trattati con alcool. Si può ammettere che questa diversità sia da attribuirsi ad una diversa configurazione delle sostanze che si formano in una prima fase della reazione. Non è improbabile infatti che, in entrambi i casi, dapprima prenda origine un gruppo nitrico: nel safrolo, come s'è veduto, si forma la nitroossima:



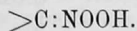
e forse lo stesso vale anche per il caso del nitrosito dell'isosafrolo, giacchè anche da questo, per azione degli alcali, con tutta facilità si arriva al nitroderivato:



Tenendo conto delle interessanti ricerche il Hantzsch, si può supporre che in entrambi i casi, tanto cioè dal nitrosito del safrolo come pure da quello dell'isosafrolo si formino in una prima fase le nitroossime:

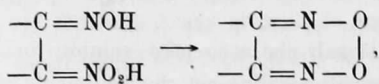


nelle quali il residuo nitrico potrebbe anche assumere, in tutto od in parte, la forma tautomera (1)

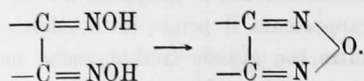


(1) Ancora nell'anno 1894 io avevo ammessa questa forma tautomera per il residuo nitrico (*Gazzetta Chimica* II, pag. 59).

Nel caso del nitrosito dell' isosafrolo, che per ebollizione con alcool dà il perossido, si può ammettere che l'anidificazione avvenga fra i due ossidrili nitrico ed ossimmico, nel senso rappresentato dallo schema:

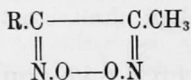


in modo perfettamente analogo a quanto avviene nella formazione delle anidridi delle diossime (azossazoli):

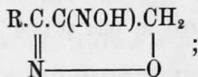


E siccome nella formazione di questi ultimi ha grande influenza la configurazione delle ossime da cui derivano, così si può ammettere che anche la formazione dei perossidi sia subordinata alla reciproca posizione dei due ossidrili nelle nitrossime primitive.

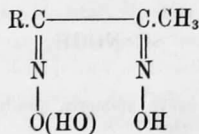
Questo modo di considerare i perossidi come anidridi di nitrossime, permette di spiegare anche altre reazioni che i perossidi stessi presentano. Come a suo tempo io ho avuto occasione di dimostrare i perossidi delle ossime, in generale, vengono più o meno facilmente decomposti dagli alcali per dare prodotti i quali variano a seconda della natura dei radicali contenuti nella loro molecola ed anche a seconda del numero di atomi di cui è costituito il loro anello. Queste reazioni si spiegano in modo soddisfacente ammettendo che in una prima fase avvenga addizione degli alcali con soppressione del legame che unisce i due atomi di ossigeno. I perossidi, p. e. della forma



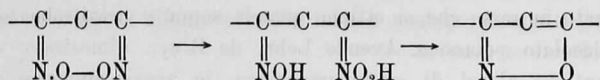
per azione della potassa, si trasformano in composti ai quali con grande probabilità spetta la struttura



si può supporre che in una prima fase avvenga addizione dell'alcali nel senso rappresentato dallo schema

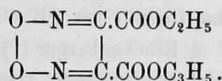


e che in una seconda fase si elimini una molecola di acqua fra l'ossidril nitrico ed un idrogeno del metilico, in modo forse analogo a quanto avviene nella formazione degli acidi metazonici. Analogamente è da intendersi l'eliminazione di acido nitroso che è stata osservata in alcuni altri perossidi i cui anelli sono costituiti da più di sei atomi. Così dal perossido a 7 atomi si ottiene l'isossazolo, in questo caso con eliminazione di acido nitroso:

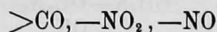


I perossidi contenenti l'anello $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2$ si comportano nello stesso modo.

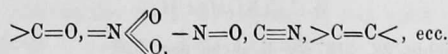
Molto probabilmente sono da riguardarsi come prodotti di addizione al residuo N_2O_2 , i composti che ancora molti anni or sono Pröpper ottenne per azione degli alcali sopra l'etere:



Ammettendo la formazione di composti intermedi di addizione, si riesce del pari a spiegare in modo chiaro e soddisfacente molte altre reazioni che presentano i composti ossigenati dell'azoto. In seguito alla reazione da me scoperta fra l'idrossilammina e nitroderivati ⁽¹⁾, ancora nell'anno 1897 io aveva messo in rilievo le grandi analogie di comportamento che esistono fra il gruppo carbonilico ed i residui nitroso e nitrico

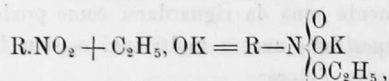


⁽¹⁾ Questa reazione, assieme a qualche altra che a prima vista sembrano molto diverse fra loro, tolgono all'idrossilammina il suo carattere di reattivo delle aldeidi e chetoni. L'idrossilammina infatti, oltre che col gruppo carbonilico, può reagire col residuo nitrico, col residuo nitroso, col gruppo cianico, coi composti non saturi, ecc. Generalizzando e ponendo mente alla loro struttura più probabile



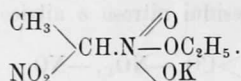
si osserva che tutti questi residui contengono legami multipli (doppi o tripli) fra carbonio e ossigeno, fra azoto ed ossigeno, carbonio ed azoto, carbonio e carbonio ecc. L'idrossilammina sarebbe perciò da considerarsi come un reattivo dei legami multipli. La reazione procede senza dubbio nello stesso modo in tutti i casi, ed in una prima fase avviene addizione al legame multiplo. In una seconda fase avviene eliminazione di acqua con formazione di ossime, nitrosoidrossilammina ecc. Quando però il legame multiplo unisce carbonio ed azoto oppure carbonio e carbonio, la reazione si arresta alla prima fase con formazione di amminossime ed idrossilammine.

ed appunto per mezzo di queste analogie io aveva dimostrato come si possano interpretare alcune reazioni che presentano i nitroderivati, reazioni che fino allora erano completamente oscure. Così io aveva accennato alla struttura che si deve assegnare ai sali che taluni nitroderivati aromatici forniscono con gli alcali. Come è noto Victor Meyer ammetteva che in questi nitroderivati gli atomi di idrogeno del residuo benzolico potessero venire rimpiazzati dai metalli; e come tale egli riguardava il composto intensamente colorato in rosso che si ottiene quando sopra il trinitrobenzolo si fa reagire l'alcoolato potassico. Avendo Lobry de Bruyn dimostrato che tale prodotto contiene alcool di cristallizzazione, io aveva ammesso che esso sia da considerarsi come un prodotto di addizione dell'alcoolato al residuo nitrico:



precisamente come Claisen ha trovato per gli eteri carbonici (1).

Ultimamente Hantzsch e Rinckenberger (2) hanno osservato un fatto analogo nel comportamento del trinitroetano rispetto alla potassa alcoolica. Anche in questo caso essi ottengono un prodotto di addizione la struttura del quale, secondo loro « si può difficilmente spiegare quando non si ammetta che il nitrogruppo, in una prima fase, addiziona l'alcoolato come avviene per il gruppo carbonilico in alcuni eteri, p. e. l'etere benzoico ». All'alcoolato del dinitroetano, e rispettivamente ai suoi sali, spetta allora la struttura



Come si vede, questo alcoolato del dinitroetano rappresenta un termine di una nuova classe di composti dei quali si conoscono altri rappresentanti, almeno sotto forma di sali, quali i prodotti di addizione dell'etilato sodico

(1) Berliner Berichte, 32, 3137; vedi anche pag. 629.

(2) Recentemente Wohl (Berichte, 32, 3486) si giova delle stesse ipotesi per spiegare la trasformazione del nitrobenzolo in nitrofenolo per azione della potassa; anche egli ammette la formazione di un prodotto intermedio di addizione degli alcali al residuo nitrico. Io non ritengo improbabile che come prodotto di addizione degli alcali al residuo nitrico sia anche da riguardarsi il sale che si ottiene per azione della potassa sopra il piperilnitropropilene, al quale io ho accennato in una precedente comunicazione. Tale composto rassomiglia fino ad un certo punto ai nitroderivati aromatici, coi quali ha comune l'aggruppamento $-\text{CH}=\text{C}(\text{NO}_2)-$ e sopra questo argomento ritornerò in una prossima Nota.

ai polinitroderivati aromatici come p. e. il trinitrobenzolo ecc. È quindi necessario assegnar loro un nuovo nome ecc. ecc. ».

Hantzsch propone di chiamare questi composti di addizione col nome di *nitroacidi* ⁽¹⁾ e sopra lo stesso argomento ritorna anche in uno degli ultimi fascicoli dei Berliner Berichte ⁽²⁾. Come si vede, si tratta della stessa ipotesi che io aveva fatta ancora tre anni or sono, e veramente non comprendo come Hantzsch, il quale conosce la letteratura in modo così esteso e completo, non ricordi quanto io aveva scritto in proposito molto tempo prima.

Chimica agraria. — Intorno alla germinazione dell'olivo ⁽³⁾.
Nota preliminare del dottor GIOVANNI SANI, presentata dal Socio KÖRNER.

Da alcuni mesi ho sottoposto allo studio i materiali di riserva contenuti specialmente nella corteccia e nei rami giovani di Olivo, in diversi periodi vegetativi, allo scopo di giungere a separare il glucosido da cui probabilmente si genera l'Olivile che da tempo il prof. Körner sta studiando; la presenza di questo prodotto pare effimera, perchè finora non raggiunti lo scopo delle mie ricerche, forse per non avere scelto opportunamente il momento della raccolta del materiale.

Ebbi però da incontrare altra sostanza non peranco descritta fra le esistenti nelle piante affini all'olivo e della quale sarà argomento in altra nota.

Nel contempo mi parve utile il vedere quali prodotti si formano durante la germinazione all'oscuro dei semi d'olivo e stabilire in quali rapporti ponderali stiano i materiali di riserva coi nuovi prodotti formati, prendendo dapprima in esame le sostanze non azotate, poi quelle azotate.

Nel mentre le ricerche qualitative possono valere, in certa misura, a stabilire quali relazioni esistano fra i prodotti che si incontrano nella pianta allo stato naturale e quelle che, dalle materie di riserva del seme, si originano nelle piantine eziolate; insieme ai dati quantitativi concorreranno a portare un nuovo contributo allo studio della germinazione dei semi oleosi.

Il far germinare i semi di olivo presenta non lievi difficoltà e richiede un tempo molto lungo, inoltre si hanno molti semi infecondi, cosichè il materiale che ebbi fino ad ora a disposizione fu scarsissimo. Presentemente ho

⁽¹⁾ Questo nome mi sembra poco appropriato perchè si applica anche ad altre sostanze che con queste non hanno nulla di comune. È preferibile designarli col nome di *acidi ortonitrici*, per indicare le loro relazioni con l'*acido ortonitrico*. Anche in questo caso però c'è l'inconveniente di poterli scambiare con i nitroacidi aromatici ortosostituiti.

⁽²⁾ Berliner Berichte, 32, pag. 3137.

⁽³⁾ Dal laboratorio di Chimica Agraria del R. Istituto Agrario di Perugia.