

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

nuzione di forza nelle molle, per effetto d'un aumento nella temperatura, corrisponda una maggiore spinta dal basso in alto nel galleggiante, atta a mantenere inalterata la posizione della massa e viceversa. Ma oltre che una siffatta disposizione tenderebbe a rendere troppo complicato lo strumento, ed il liquido impiegato accrescerebbe gli attriti e costituirebbe forse una causa speciale di disturbo in occasione di terremoti un po' sensibili, sarebbe sempre difficile d'arrivare con ciò al risultato voluto, a meno di non ricorrere ad un galleggiante d'esageratissime dimensioni.

L'esperienza dirà se varrà meglio di concentrare gli sforzi, per controbilanciare gli effetti dannosi delle variazioni termiche sulle molle, oppure d'installare lo strumento in un locale adatto, dove gli sbalzi di temperatura siano di per sè minimi, oppure resi insignificanti col mantenervi quasi costante la temperatura con uno dei tanti mezzi conosciuti e come si pratica per tanti altri apparecchi (1).

Chimica. — *Sui benzoazopirroli.* Nota di G. PLANCHER ed E. SONCINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto da gran tempo che, quando il cloruro di fenildiazonio reagisce sui fenoli, si formano delle sostanze che conservando alcune delle proprietà fenoliche, contengono l'aggruppamento caratteristico degli azoderivati (2).

Questi corpi furono perciò, sin dalla loro scoperta, denominati ossiazoderivati. Intorno alla loro natura molto si è discusso e molto è stato fatto, sicchè a tutta prima si poté stabilire che non tutti questi corpi presentano le stesse proprietà, e si dubitò che alcuni di essi, derivando da forme tautomere dei fenoli, fossero invece fenilidrazoni (3).

Lo studio di queste tautomerie, se non poté essere deciso per mezzo delle loro trasformazioni chimiche, fu finalmente definito per le recenti ricerche chimico-fisiche di Farmer e Hantsch (4). Per esse appare definitivamente stabilito che tutti i cosidetti ossiazoderivati allo stato libero sono fenilidrazoni i quali possiedono in maggiore o minor grado, o affatto, la facoltà

(1) Si comprende poi che dovendo servire l'apparecchio a solo scopo sismico, non è necessario che la temperatura si mantenga rigorosamente costante; poichè se la medesima variasse gradualmente di poco, l'effetto che se ne avrebbe sarebbe quello di far spostare, pure gradualmente, le penne scriventi sopra i registratori. In tal caso, la linea descritta dalle penne, invece di mantenersi sempre parallela al bordo della zona di carta, risulterebbe ne' vari tratti più o meno lievemente inclinata, senza che per questo potesse restare alterato il sismogramma, relativo ad una data scossa di terremoto.

(2) Kekulé und Hidegh. Berl. Ber. III, 234.

(3) Liebermann, Berl. Ber. XVI, 2858. Zincke e Bindewald. Berl. Ber. XVII, 3026.

(4) Jarmer und Hantsch, Berl. Ber. XXXII, 3089.

di trasformarsi in derivati dei corpi ossiazoici, e che nella forma salificata coi metalli alcalini e nei loro eteri hanno la forma ossiazoica.

Il meccanismo di questa trasformazione in virtù delle ricerche di Hevitt e Pope (1) e di quelle degli anzidetti ricercatori è pure chiarito.

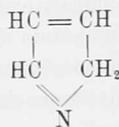
Nulla di simile è stato fatto sino ad ora per i corrispondenti derivati del pirrolo e dei suoi omologhi.

O. Fischer ed Hepp ne hanno preparato diversi, seguendo presso a poco le stesse norme che servirono per i fenoli, ed hanno dimostrato che verosimilmente nei pirroli il residuo azoico si va a porre, quando sia libera, nella posizione α (2).

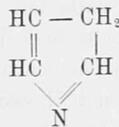
La loro formazione è uno dei fatti che approssimano il comportamento del pirrolo a quello del fenolo, ma non si è ricercato allora, se la somiglianza fosse più intima, e se i derivati azoici del pirrolo avessero con quelli fenolici maggiori punti di contatto.

In questi ultimi tempi però, la teoria delle formole tautomere dei corpi pirrolici ha preso maggior sviluppo, per le ricerche di uno di noi sulla metilazione degli indoli (3), e per quelle di Angeli e Spica (4) e Spica e Angelico (5) sull'azione dell'acido nitroso, sul pirrolo e sopra alcuni indoli.

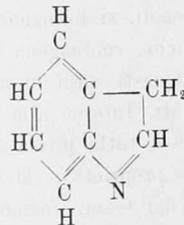
Per esse si conosce che il pirrolo e l'indolo oltre a dei derivati della forma consueta possono dare anche dei derivati delle forme tautomere:



I

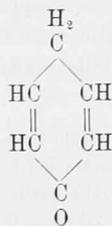


II

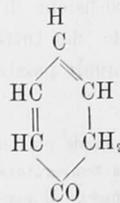


III

come pei fenoli si hanno le forme:



IV



V

(1) Hevitt und Pope, Berl. Ber. XXVIII, 799.

(2) Fischer und Hepp, Berl. Ber. XIX, 2251.

(3) Plancher, Gazz. Chim. It., XXVIII, 1°, 402; 2°, 30, 333, 374, 391, 405, 418; XXX, 558; Plancher e Bettinelli, Gazz. Chim. It., XXIX, 1°, 81, 106.

(4) Angeli e Spica, Gazz. Chim. It., XXIX, 1°, 500.

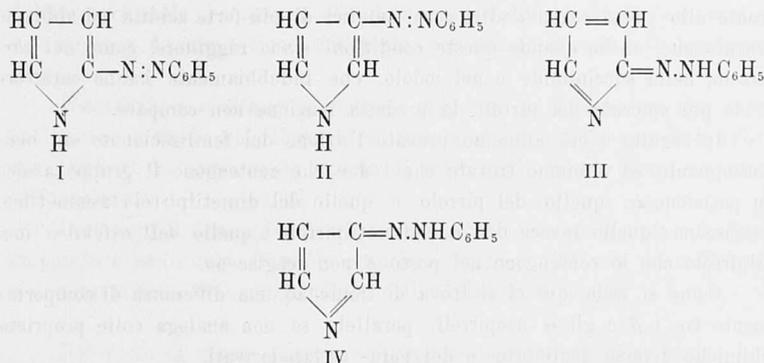
(5) Spica e Angelico, Gazz. Chim. It., XXIX, 2°, 49.

Era invero da aspettarsi che il benzolazopirrolo ed i suoi omologhi o allo stato libero o nei loro derivati avessero la forma I o quella II. In primo luogo perchè la loro basicità è di gran lunga, rispetto all'acido cloridrico, superiore a quella dei pirroli da cui derivano. Uno di noi ha infatti mostrato che mentre gli indoli non sono basi se non debolissime, i corpi che procedono dalla forma III hanno carattere basico marcato.

Il primo a sollevare questo sospetto sulla costituzione dei benzoazopirroli è stato Bamberger (1); di ciò però siamo venuti a conoscenza quando le nostre esperienze erano già quasi terminate.

Noi nel presente studio non ci siamo proposti di risolvere di punto in bianco la questione, ma di esaminare a tutta prima se dal lato chimico tutti i benzolazopirroli abbiano lo stesso comportamento e se questo stia sempre in armonia colla loro natura azoica.

Noi abbiamo studiato il benzolazopirrolo e l'azobenz- α . α' -dimetilpirrolo preparati da Fischer ed Hepp, e l'azobenz- α . β' -dimetilpirrolo e l'azobenz- α . α' -metilfenilpirrolo da noi preparati. Il primo ed il terzo, che derivano da pirroli che hanno libero un posto α , possono avere ed avranno presumibilmente, il residuo azoico in questa posizione e la forma azoica I; il secondo ed il quarto pel contrario, che derivano da pirroli che hanno i posti α occupati, dovranno avere la forma azoica II ed a queste forme I e II dovranno rispettivamente corrispondere le tautomere III e IV:



Il terzo ed il primo ortoazoderivati, il secondo ed il quarto metaazoderivati.

Il fenilisocianato ha servito in molti casi a rilevare le tautomerie, così ad esempio per le chinossime (2). Abbiamo quindi tentato l'azione di esso sui sopradetti azobenzopirroli. La questione non poteva però con questo es-

(1) Bamberger, Lieb. Ann. 305, pag. 299.

(2) Goldschmidt, Berl. Ber. XXII, 3105.

sere decisa, presentandosi alla discussione un caso assai complesso e non intendiamo che di averla posta.

Si sa che questo reattivo si presta assai bene a caratterizzare l'idrogeno mobile, sia idrossilico, sia iminico. In questo caso il fenilisocianato non poteva reagire che o coll'immino pirrolico, dando le relative uree complesse, oppure sopra l'immino fenilidrazonico eventualmente formatosi per tautomerizzazione.

L'immino fenilidrazonico poteva possedere questa proprietà, inquantochè la sua presenza doveva essere subordinata e necessariamente conseguente al passaggio da un derivato della forma solita del pirrolo ad uno delle forme tautomere, il che conduce ad un composto di proprietà basiche notevoli, delle quali doveva risentire l'immino fenilidrazonico stesso. In altre parole, se riusciva provato che l'immino pirrolico non reagisce, il benzoazopirrolo non poteva reagire che assumendo invece della formola I quella III.

Prima perciò di tentare l'azione del fenilisocianato sui benzoazopirroli, abbiamo voluto provarla sui pirroli dai quali derivano, poichè non si conoscea il comportamento dell'immino pirrolico rispetto a questo reattivo. Abbiamo trovato che esso non reagisce affatto.

Potendo sorgere il dubbio che mentre l'immino pirrolico, tale e quale, non reagisce col fenilisocianato, potesse rendersi capace di questa reazione esaltandone l'acidità, e che ciò avvenisse appunto per l'attacco del residuo azoico al nucleo del pirrolo, abbiamo voluto vedere come si comportino di fronte allo stesso reattivo altri corpi imidici di più forte acidità, ed abbiamo trovato che, anche quando queste condizioni siano raggiunte, come nel carbazolo, nella succinimide e nel iodolo, che indubbiamente hanno carattere acido più spiccato dei pirroli, la predetta reazione non compare.

In seguito a ciò abbiamo provato l'azione del fenilisocianato sui benzoazopirroli, ed abbiamo trovato che i due che contengono il gruppo azoico in posizione α , quello del pirrolo e quello del dimetilpirrolo asimmetrico, reagiscono; quello invece dell' α,α' -dimetilpirrolo e quello dell' α -fenil- α' -metilpirrolo che lo contengono nel posto β non reagiscono.

Come si vede, qui ci si trova di fronte ad una differenza di comportamento tra i β e gli α azopirroli, parallela se non analoga colle proprietà chimiche diverse degli orto- e dei para-ossiazoderivati.

Però noi non diciamo con questo che i benzoazopirroli siano allo stato libero gli uni, i β , veramente corpi azoici e gli altri, gli α , veramente idrazoni, ed invero l'identico aspetto e l'identica facilità di salificazione coll'acido cloridrico fa supporre che abbiano la stessa costituzione, ma si potrebbe forse dire che tutti allo stato libero sono composti azoici, e che presentano un grado differente di facilità nel trasformarsi in idrazoni, che cioè tutti di fronte ad un reattivo energico come l'acido cloridrico danno sali della forma fenilidrazonica, e che invece di fronte all'isocianato solo quelli della serie α possono tautomerizzarsi.

Allora la reazionabilità di questi ultimi potrebbe trovare una spiegazione plausibile nella maggior vicinanza dell'immino fenilidrazonico alla parte

basica, l'N della molecola. Altre vie chimiche per risolvere la questione furono da noi invano tentate; speriamo invece di riuscire nell'intento coi metodi fisico-chimici che ci ripromettiamo di esperire.

Il pirrolo, l' $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo, il $\beta\alpha'$ -dimetilpirrolo, l' α -metil- α' -fenilpirrolo esenti da qualunque traccia di umidità furono trattati col fenil-isocianato, a freddo non si osservò alcun segno di reazione e neppure riscaldando a bagno maria previa aggiunta di etere di petrolio secco: sempre si poterono separare per distillazione i due prodotti inalterati. Così pure il carbazolo, la succinimide ed il iodolo si ricuperarono intatti.

Il *benzoazopirrolo* di Fischer ed Hepp ⁽¹⁾ trattato con fenilisocianato si riscalda spontaneamente e si rapprende quindi in una poltiglia di cristalli, che separati e cristallizzati dall'etere di petrolio, si raccolgono in aghi giallorossi fusibili a 108-10° della composizione $C_{17}H_{14}ON_4$.

Anche il $\beta\alpha'$ -dimetilpirrolo dà un benzoazoderivato che non era conosciuto; noi l'abbiamo ottenuto dall'alcool diluito in cristalli color granato chiaro, fusibili a 118-19° e l'abbiamo analizzato.

L'urea che ne deriva non è un corpo molto stabile, fonde a 70-71° e facilmente si scinde nei suoi componenti; ha dato all'analisi dei risultati soltanto approssimati a quelli calcolati per la formola $C_{19}H_{18}N_4O$. Non è dubbio però sulla sua natura, ed i dati analitici dimostrano che esso contiene in seguito a decomposizione una parte, per quanto piccola, di azoderivato libero.

L'*azobenzo- α . α' -dimetilpirrolo* già preparato da Fischer, ma non ancora analizzato, lo fu da noi. Il punto di fusione del composto puro è di 135° e non 124°. È un corpo molto stabile di color giallo chiaro. Non reagì affatto coll'isocianato.

Così pure il *benzoazo- α -metil- α' -fenilpirrolo* era sconosciuto e fu da noi preparato e analizzato. È giallo aranciato, fonde a 120° con rammollimento e decomposizione. Non reagì affatto coll'isocianato di fenile.

Nel corso di queste ricerche abbiamo avuto occasione di preparare il tetrabromopirrolo che fu ottenuto già da Hepp ⁽²⁾, ma che generalmente non trova posto nella bibliografia chimica, perchè non era stato analizzato. Noi l'abbiamo analizzato: esso ha la composizione voluta C_4Br_4NH .

⁽¹⁾ Una notevole proprietà dell'azobenzopirrolo finora non descritta, è quella di irritare fortemente l'epidermide.

⁽²⁾ Berl. Ber. XX, III, 123.