

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

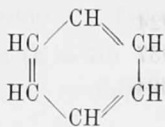
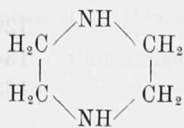
È noto da esperienze dovute principalmente a Garelli ed a Bruni che l'azoto ( $N \equiv$ ) e il gruppo  $CH \equiv$  si comportano come isomorfogeni in composti a catena aperta e chiusa.

Così danno soluzioni solide piridina e benzolo (1), chinolina e isochinolina con naftalina (2), trifenilmetano e trifenilammina (3).

Tuttavia, all'infuori del caso dell'azobenzolo  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$  che dà miscele isomorfe con lo stilbene  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$  (4), tutte le sostanze sperimentate contenevano nella molecola un solo atomo di azoto sostituente un gruppo  $CH \equiv$ .

Io mi proposi di ricercare se l'isomorfismo si mantiene anche fra composti eterociclici poliazotati ed i corrispondenti composti omociclici.

Esperienze in questo senso vennero bensì tentate, ma con esito negativo; Bruni (5), pensando che la piperazina dovrebbe dare soluzioni solide col benzolo:



tentò di fare esperienze crioscopiche impiegando quest'ultimo come solvente: ma la piperazina non vi è solubile.

Garelli e Montanari (6) sciogliendo la fenantrolina in fenantrene:



ottennero per i pesi molecolari dei valori completamente normali.

(1) Paternò, Gazzetta Chim. Ital., 1889, I, 663 — Van't Hoff, Zeitschr. für physik. Ch. V, 336 — Bruni, Gazz. Chim. Ital. 1898, I, 259.

(2) Garelli, Gazz. Chim. Ital. 1893, II, 283.

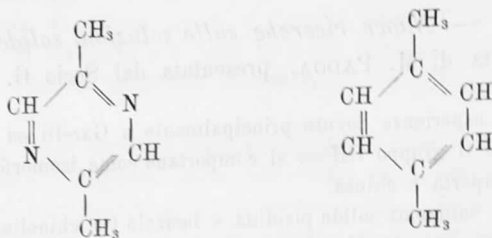
(3) Garelli e Calzolari, idem. 1899, II, 283.

(4) Bruni e Gorni, idem. 1900, I, 76.

(5) Idem. 1898, I, 268.

(6) Gazz. Chim. Ital. 1894, II, 233.

Io cominciai le mie esperienze impiegando la dimetilpirazina, la quale, per quanto ho detto, dovrebbe dare soluzioni solide col p.xilolo:



La dimetilpirazina fu preparata distillando una miscela di glicerina anidra con cloruro e fosfato ammonico; il distillato, seccato con potassa, venne sottoposto a distillazione frazionata. La dimetilpirazina passava a 155°; è un liquido incolore, ma può cristallizzare e fonde a 15°.

Dalle esperienze crioscopiche ebbi i seguenti risultati:

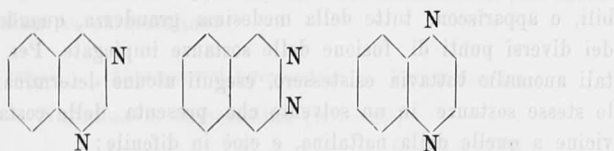
Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Dimetilpirazina in p.xilolo (K = 43)		
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> = 108		
1,924	0,64	129
4,937	1,58	134
7,304	2,36	133
2,296	0,58	135
3,185	1,04	132
6,012	1,90	136
Dimetilpirazina in benzolo (K = 50)		
1,252	0,57	110
2,155	0,99	109
3,795	1,72	110

L'anomalia crioscopica, benchè non molto forte, è discretamente spiccata, ed è confermata dai numeri perfettamente normali ottenuti sciogliendo la stessa dimetilpirazina in benzolo.

Dopo un tale risultato, era naturale supporre che la tendenza a formare soluzioni solide divenisse più accentuata fra composti polinucleari fra i quali intervenissero le stesse relazioni di struttura.

Così era prevedibile, un comportamento notevolmente anormale della chinazolina, ftalazina e chinossalina, rappresentate rispettivamente dagli

schemi



sciolte in naftalina. Volli sperimentare con tutte e tre queste sostanze, anche per vedere se la posizione degli azoti influisse sulla grandezza delle eventuali anomalie.

La chinazolina impiegata, ottenuta recentissimamente per la prima volta da Gabriel (1), venne gentilmente fornita dal suo scopritore; era purissima e fondeva a 48°-48°5.

La ftalazina, pure cortesemente inviatami dal Gabriel, fondeva a 91°-92°.

La chinossalina fu preparata nel seguente modo:

Riducendo l'ortonitroanilina con stagno e acido cloridrico, si ottiene facilmente l'ortofenilendiammina; da questa, condensata col composto bisolfidico del gliossale, si prepara senza difficoltà la chinossalina. Questa bolliva a 225°-226° e fondeva a 27°.

Le esperienze crioscopiche diedero i seguenti risultati:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Chinazolina in naftalina (K = 70)		
$C_8H_6N_2 = 130$		
0,802	0,39	144
1,538	0,77	140
2,463	1,24	139
Ftalazina in naftalina		
$C_8H_6N_2 = 130$		
1,025	0,48	149
2,078	0,95	153
3,022	1,35	157
Chinossalina in naftalina		
$C_8H_6N_2 = 130$		
1,271	0,65	137
2,395	1,17	143
3,473	1,71	142

(1) Berichte, XXXVI, 800.

Contrariamente a quanto avevo supposto, le anomalie sono poco sensibili, e appaiono tutte della medesima grandezza, quando si tenga conto dei diversi punti di fusione delle sostanze impiegate. Per assicurarmi che tali anomalie tuttavia esistessero, eseguii alcune determinazioni sciogliendo le stesse sostanze in un solvente che presenta delle costanti crioscopiche vicine a quelle della naftalina, e cioè in difenile:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Chinazolina in difenile ( $K = 80$ )		
		$C_8H_6N_2 = 130$
1,140	0,69	132
2,177	1,29	135
3,186	1,88	136
Ftalazina in difenile		
		$C_8H_6N_2 = 130$
0,747	0,45	132
1,444	0,86	134
Chinossalina in difenile		
		$C_8H_6N_2 = 130$
0,953	0,52	133
1,978	1,215	130
3,429	2,08	132

Avendo osservato che la chinossalina, per le sue proprietà fisiche, si sarebbe bene prestata ad esperienze crioscopiche, ne determinai la costante d'abbassamento del punto di congelamento sciogliendovi il p.nitrotoluolo e il difenile.

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Depressione molecolare
P.nitrotoluolo in chinossalina		
		$C_7H_7O_2N = 137$
1,998	1,13	86,1
3,056	2,01	90,1
4,540	2,98	89,9
Difenile in chinossalina		
		$C_{12}H_{10} = 154$
2,321	1,33	88,2
4,449	2,56	88,6
6,697	3,85	88,6

Preso come valore medio  $K = 89$ , feci una determinazione di peso molecolare della naftalina in chinossalina:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Naftalina in chinossalina ( $K = 89$ )		
$C_{10}H_8 = 128$		
0,975	0,65	133
1,922	1,17	131
2,694	1,84	128

Come si vede, il comportamento è perfettamente normale; la naftalina non può dunque cristallizzare nella forma della chinossalina.

Poichè le esperienze con sostanze contenenti due nuclei chiusi avevano dato risultati diversi da quelli previsti, ed anche per chiarire il fatto già accennato che la fenantrolina si comporta normalmente sciolta in fenantrene, volli ancora sperimentare su composti azotati del tipo del fenantrene, e come tali impiegai il fenazone e la naftochinossalina:



Il fenazone mi venne gentilmente fornito dal prof. Täuber che l'ottenne pel primo <sup>(1)</sup>. Era puro e fondeva a  $151^\circ$ .

La naftochinossalina fu ottenuta nel modo seguente <sup>(2)</sup>: dal cloruro di diazobenzolo con  $\beta$ -naftilammina, preparai la fenilazo- $\beta$ -naftilammina; questa, ridotta con zinco e acido acetico dà la  $\alpha,\beta$ -naftilendiammina. Condensando quest'ultima, come nella preparazione della chinossalina, col composto bisolfidico del gliossale, ottenni la naftochinossalina. Questa si presenta in aghetti incolori fondenti a  $62^\circ$ .

Le esperienze crioscopiche diedero il risultato seguente:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Fenazone in fenantrene ( $K = 120$ )		
$C_{12}H_8N_2 = 180$		
0,962	0,68	170
1,855	1,28	174
2,769	1,84	180

<sup>(1)</sup> Berichte, XXIV, 3085.

<sup>(2)</sup> Hinsberg, Berichte, XXIII, 1394.

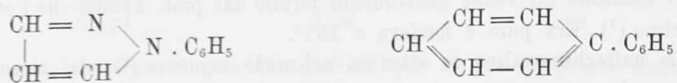
Naftochinossalina in fenantrene

$C_{12}H_8N_2 = 180$		
0,909	0,62	176
1,930	1,28	181
3,140	2,10	180

Contrariamente ad ogni previsione, il comportamento è perfettamente normale. Ciò è tanto più strano in quanto che il fenazone non differisce dall'azobenzolo che per un semplice legame fra due atomi di carbonio nello stesso modo che il fenantrene differisce dallo stilbene: e, come ho già detto, l'azobenzolo è completamente isomorfo con lo stilbene. Del resto, come si vede dalle seguenti misure, nessun rapporto cristallografico sembra sussistere fra fenazone e fenantrene:

Fenazone (1): monocino oloedrico,  $0,99146 : 1 : 0,58490$   $\beta = 69^{\circ},9^1$   
 Fenantrene (2): monocino,  $1,4093 : 1 : ?$   $[001:110]:[001:\bar{1}10]=109^{\circ},17$

Per ultimo ho eseguito un'esperienza impiegando l'n.fenilpirazolo. È noto da lungo tempo (3) che il pirrolo dà soluzioni solide col benzolo, e che anzi l'anomalia crioscopica è in questo caso più notevole di quella data dalla piridina sciolta in benzolo. Sono dunque isomorfogeni i gruppi — NH — e — CH = CH —: però è da prevedere che diano soluzioni solide il pirazolo col benzolo, ed a maggior ragione il fenilpirazolo col difenile:



Preparai l'n.fenilpirazolo condensando, come insegna Balbiano (4), l'epicloridrina con la fenilidrazina. Il fenilpirazolo bolliva a 245° e fondeva a 12°.

Le determinazioni di peso molecolare eseguite in difenile, ed anche, per ragioni già dette, in naftalina, condussero ai numeri seguenti:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari
Fenilpirazolo in difenile (K = 80)		
$C_9H_8N_2 = 144$		
1,733	0,89	156
3,813	1,95	157
6,020	3,02	160

(1) Fock, Zeitschr. für Kryst., 32, 253.

(2) Negri, Gazz. Chim. Ital. 1893, II, 377.

(3) Magnanini, idem 1889, 141.

(4) Idem 1887, 177.

Fenilpirazolo in naftalina ( $K = 70$ )

1,949	0,89	153
4,189	1,94	151

L'anomalia, dunque, o non sussiste affatto, oppure è debolissima; ciò non esclude tuttavia che gli altri fenilpirazoli possano dare nel difenile delle anomalie più sensibili, tanto più che essi fondono a temperatura più elevata.

Dalle esperienze finora eseguite, nonostante parecchi risultati siano affermativi, non si può concludere che si abbia in generale l'attitudine a formare soluzioni solide fra composti eterociclici poliazotati ed i corrispondenti composti omociclici.

E però mi riservo di proseguire le ricerche eseguendo determinazioni quantitative ed impiegando nuove sostanze.

V. C.