

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

mico, qualora queste sostanze venissero distinte a seconda del loro carattere acido o basico.

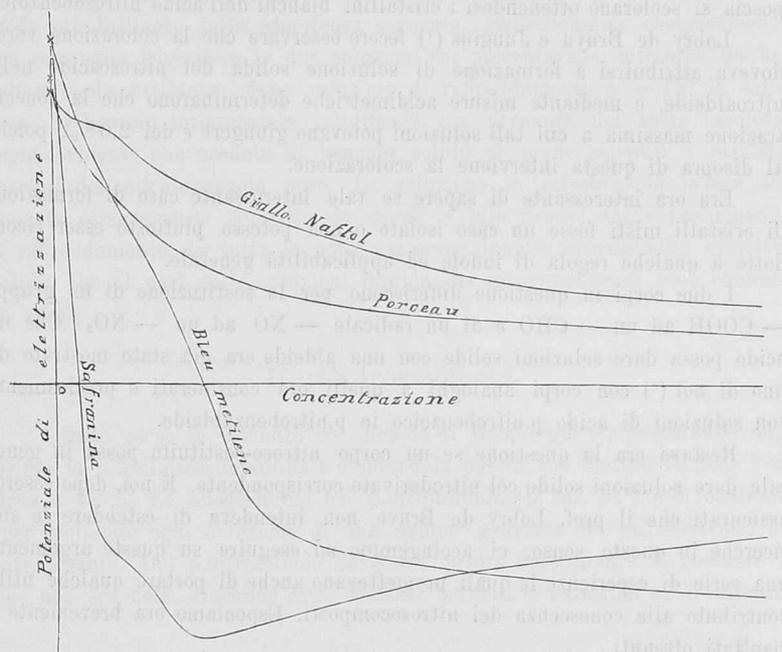
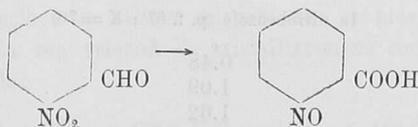


Fig. 3.

Quelle del 1° gruppo hanno tutte carattere acido, mentre sono tutte sostanze basiche quelle del 2° gruppo.

Chimica. — *Soluzioni solide fra nitro- e nitrosoderivati.*
Nota di G. BRUNI e A. CALLEGARI (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Ciamician e Silber (3) scopersero nel 1901 che esponendo alla luce la o.nitrobenzaldeide sia solida, sia in soluzione di benzolo o di etere essa si trasforma assai rapidamente nell'isomero acido o.nitrosobenzoico:



(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Presentata nella seduta del 1° maggio 1904.

(3) Questi Rendiconti, 1901, I, 228.

Operando invece con soluzioni alcooliche si ottengono gli eteri corrispondenti. Esponendo l'aldeide solida, i cristalli si colorano dapprima in verde, ma poscia si scolorano ottenendosi i cristallini bianchi dell'acido nitrosobenzoico.

Lobry de Bruyn e Jungius⁽¹⁾ fecero osservare che la colorazione verde doveva attribuirsi a formazione di soluzione solida del nitrosoacido nella nitroaldeide, e mediante misure acidimetriche determinarono che la concentrazione massima a cui tali soluzioni potevano giungere è del 2,6%, poichè al disopra di questa interviene la scolorazione.

Era ora interessante di sapere se tale interessante caso di formazione di cristalli misti fosse un caso isolato o non potesse piuttosto esser ricondotto a qualche regola di indole ed applicabilità generale.

I due corpi in questione differiscono per la sostituzione di un gruppo —COOH ad un —CHO e di un radicale —NO ad un —NO₂. Che un acido possa dare soluzioni solide con una aldeide era già stato mostrato da uno di noi⁽²⁾ con corpi analoghi a quelli ora considerati e precisamente con soluzioni di acido p.nitrosobenzoico in p.nitrosobenzaldeide.

Restava ora la questione se un corpo nitroso-sostituito possa in generale dare soluzioni solide col nitroderivato corrispondente. E noi, dopo esserci assicurati che il prof. Lobry de Bruyn non intendeva di estendere le sue ricerche in questo senso, ci accingemmo ad eseguire su questo argomento una serie di esperienze le quali promettevano anche di portare qualche utile contributo alla conoscenza dei nitrosocomposti. Esponiamo ora brevemente i risultati ottenuti.

I. Nitrosobenzolo.

Cominciavamo col primo termine della serie dei nitrosoderivati aromatici, col nitrosobenzolo sciogliendolo nel nitrobenzolo. Il nitrosobenzolo fu preparato col metodo di Bamberger⁽³⁾ ossidando le fenilidrossilammina con bicromato potassico e distillandolo in corrente di vapore; fondeva a 68°. Per confronto ne fu determinato il peso molecolare nel benzolo.

| Concentrazioni | Abbassamenti | Peso molecolare C ₆ H ₅ ON = 107 |
|-------------------------------------|--------------|---|
| In benzolo (p. f. 5°,5 ; K = 51) | | |
| 0.846 | 0.43 | 100.5 |
| 1.795 | 0.88 | 104 |
| 3.085 | 1.45 | 108 |
| In nitrobenzolo (p. f. 5° ; K = 70) | | |
| 0.936 | 0.48 | 138 |
| 2.066 | 1.09 | 134 |
| 3.088 | 1.62 | 129 |

(¹) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, XXII, 298 (1903).

(²) Questi Rendiconti, 1900, II, 155.

(³) Cfr. Gattermann, Praxis d. org. Chem., 5 Aufl., pp. 186-188.

In benzolo il nitrosobenzolo ha dunque il peso molecolare normale; l'anomalia spiccata mostrata dalle soluzioni in nitrobenzolo denota dunque la formazione di soluzioni solide. Quest'ultimo fatto è poi documentato nel modo più brillante dalla esperienza seguente. Raffreddammo energicamente con miscuglio frigorifero le due soluzioni che presentavano entrambe un bel colore verde brillante; dopo mezz'ora di raffreddamento a -15° la soluzione in benzolo intieramente solidificata era divenuta del tutto incolore, segno evidente che accanto al benzolo solido si erano separati i cristalli incolori del nitrosobenzolo puro. La soluzione in nitrobenzolo invece era rimasta *intensamente colorata in verde* e tale rimase anche prolungando il raffreddamento per tutta la notte; si erano dunque formate delle soluzioni solide, che al pari delle soluzioni liquide dei nitrosocomposti sono colorate in verde.

II. p.Nitrosotoluolo.

Questo corpo fu ottenuto col metodo di Bamberger (1) preparando dapprima la p.tolilidrossilammina e ossidandola poscia con cloruro ferrico. Fondava a $48^{\circ}.5$. Lo sciogliemmo nel p.nitrotoluolo (p. fus. 54°) e di confronto (per escludere ogni obiezione di una azione generica dei nitroderivati) nel nitrobenzolo. Del p.nitrotoluolo dovemmo prima determinare la costante K che non era nota. Usammo come sostanze normali la naftalina ed il difenile.

| Concentrazioni | Abbassamenti | Depressioni molecolari |
|------------------------------------|--------------|------------------------|
| Con naftalina, $C_{10}H_8 = 128$ | | |
| 1.129 | 0.69 | 78.2 |
| 2.102 | 1.29 | 76.8 |
| 3.181 | 1.84 | 74.0 |
| Con difenile, $C_{12}H_{10} = 154$ | | |
| 1.067 | 0.52 | 75.0 |
| 2.065 | 1.00 | 74.6 |
| 3.059 | 1.47 | 74.0 |

Come valore medio tenemmo $K = 75$.

Il p.nitrotoluolo è un ottimo solvente che si presta a letture rapide ed esattissime. La sua velocità di cristallizzazione che noi misurammo è assai considerevole:

a $49^{\circ}.8$ K.G. = 16 ; a $47^{\circ}.8$ K.G. = 184 ; a $45^{\circ}.0$ K.G. = 522.

(1) Lieb., Ann. 316, 280-282.

Ecco ora i risultati ottenuti colle esperienze eseguite col p.nitrosotoluolo:

| Concentrazioni | Abbassamenti | Pesi molecolari $C_7H_7ON = 121$ |
|--|--------------|-------------------------------------|
| In nitrobenzolo (p. f. 5° ; $K = 70$) | | |
| 1.147 | 0.63 | 127 |
| 2.148 | 1.18 | 129 |
| 3.154 | 1.74 | 128 |
| In p.nitrotoluolo (p. f. 54° ; $K = 75$) | | |
| 0.983 | 0.44 | 169 |
| 2.082 | 0.93 | 168 |
| 3.142 | 1.06 | 173 |

Come si vede, mentre il comportamento in nitrobenzolo può dirsi normale, l'anomalia nel nitrotoluolo è spiccatissima.

Anche su queste soluzioni eseguiamo esperienze di raffreddamento energetico. Quella nel p.nitrotoluolo che fonde a 54° fu senz'altro lasciata alla temperatura ordinaria e quella in nitrobenzolo fu raffreddata con anidride carbonica solida. Questa ultima soluzione si scolorì del tutto, mentre l'altra rimase di un bel verde assai intenso e tale si conserva ancora oggi dopo tre mesi dall'esperienza. Per fusione entrambe le soluzioni ripresero lo stesso colore.

III. Etere etilico dell'acido o.nitrosobenzoico.

Questo etere era stato preparato da Ciamician e Silber nel corso delle loro ricerche e cioè esponendo alla luce una soluzione alcoolica di o.nitrobenzaldeide; fu ricristallizzato dall'alcool e fondeva a 121° . Il peso molecolare di questo etere in soluzione di solventi indifferenti è normale, come era già stato dimostrato da uno di noi ⁽¹⁾ in un'altra pubblicazione. Si ricercò se esso formava soluzioni solide col corrispondente etere etilico dell'acido o.nitrosobenzoico. Preparammo quest'ultimo col solito metodo, eterificando cioè l'acido p.nitrosobenzoico con alcool ed acido solforico; fondeva a 30° . Dovemmo prima determinare la costante d'abbassamento, ciò che facemmo sciogliendovi la naftalina ed il difenile:

| Concentrazioni | Abbassamenti | Depressioni molecolari |
|------------------------------------|--------------|------------------------|
| Con naftalina, $C_{10}H_8 = 128$ | | |
| 1.280 | 0.74 | 74.0 |
| 2.537 | 1.51 | 76.2 |
| Con difenile, $C_{12}H_{10} = 154$ | | |
| 1.375 | 0.67 | 76.8 |
| 2.879 | 1.32 | 70.1 |
| 4.168 | 1.94 | 71.7 |

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 1902, II, 192.

Come valore più probabile tenemmo $K = 74$. Sciogliendovi ora l'etero nitrosobenzoico, ottenemmo una anomalia delle più spiccate come risulta dai numeri seguenti:

| Concentrazioni | Abbassamenti | Pesi molecolari $C_6H_5O_2N = 179$ |
|----------------|--------------|---------------------------------------|
| 1.125 | 0.38 | 278 |
| 2.989 | 0.88 | 252 |
| 4.413 | 1.22 | 268 |

La soluzione raffreddata alla temperatura di 10° restò distintamente colorata in verde.

IV. Esperienze con o.nitrobenzaldeide.

Passammo in fine a sperimentare colla o.nitrobenzaldeide. Delle singolari proprietà di questo corpo, del suo dimorfismo cioè e delle costanti delle due modificazioni parliamo diffusamente in altra Nota presentata contemporaneamente a questa ed alla quale rimandiamo.

Vi sciogliemmo dapprima l'acido corrispondente e cioè il p.nitrobenzoico (p. fus. 147°). Osservammo che da queste soluzioni non si riesce generalmente a far cristallizzare che la forma stabile; una sola volta ottenemmo un breve arresto della colonna termometrica al presunto punto di congelamento della forma labile, ma non abbastanza netto da farne una lettura attendibile. Colla forma stabile (p. fus. 43° , $K = 72$) ottenemmo una spiccata anomalia:

| Concentrazioni | Abbassamenti | Pesi molecolari $C_7H_5O_2N = 167$ |
|----------------|--------------|---------------------------------------|
| 3.252 | 1.25 | 187 |
| 3.657 | 1.35 | 195 |

Non potemmo operare con soluzioni più concentrate perchè l'acido non si scioglie ulteriormente. Dopo ciò venimmo a sciogliere nella o.nitrobenzaldeide l'acido o.nitrosobenzoico; ma dovemmo constatare che esso non si scioglie nel solvente liquido nemmeno quanto basti a colorare in verde il liquido e ad abbassare notevolmente il punto di congelamento. Ciò starebbe apparentemente in contraddizione col fatto che si possono ottenere soluzioni solide mediante esposizione alla luce dell'aldeide; noi supponemmo quindi tosto che le soluzioni solide così ottenute fossero soprasure, ciò che sta anche in accordo col fatto che appena si formano i germi dell'acido il colore verde scompare. Il limite di $2,6\%$ osservato da Lobry de Bruyn e Jungius non sarebbe cioè un limite di saturazione ma indicherebbe unicamente il punto in cui le soluzioni soprasure da metastabili diventano veramente labili e cioè si formano spontaneamente i cristalli dell'acido. Noi sperimentammo quindi nel modo seguente: esponemmo la provetta crioscopica contenente l'aldeide alla luce solare; quando questa si fu ben colorata in verde la fon-

demmo; si ottenne allora dapprima una soluzione alquanto colorata, ma ben tosto si separarono i cristallini incolori dell'acido e la soluzione non conservò che una lievissima sfumatura giallastra. Così stando le cose non si potrebbe decidere con assoluta sicurezza se le soluzioni solide siano o no soprasure; noi staremmo piuttosto per questa seconda ipotesi, poichè la relativa persistenza del color verde potrebbe spiegarsi con la lentezza colla quale si compiono i processi fra corpi solidi.

Possiamo quindi riassumere i nostri risultati come segue:

1. I nitrosoderivati aromatici possono dare in generale soluzioni solide coi nitroderivati corrispondenti.

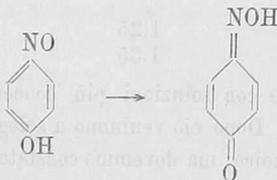
2. Poichè gli abbassamenti sono sempre proporzionali alle concentrazioni e cioè il coefficiente di ripartizione fra le due fasi resta costante, i nitrosoderivati posseggono in tali soluzioni solide un peso molecolare semplice.

3. Le soluzioni solide dei veri nitrosoderivati, sono, al pari di quelle liquide, colorate in verde.

4. Resta confermato che un acido può dare soluzioni solide coll'aldeide corrispondente.

5. Si possono avere soluzioni solide (soprasure) anche nel caso che il corpo non sia affatto solubile nel solvente liquido.

Dopo di avere così studiato i *veri* nitrosoderivati noi ci proponemmo di sperimentare su quei nitrosocomposti pei quali si ammette oggi l'esistenza di una forma tautomerica chinonica come il p.nitrosufenolo e la p.nitrosodietilanilina:



Non ci fu possibile eseguire esperienze crioscopiche su miscele di p.nitrosufenolo e p.nitrosufenolo, perchè quest'ultima sostanza (p. fus. 126°) fondendo si decompone ed anche alla temperatura di fusione del nitrosufenolo (p. fus. 114°) comincia la scomposizione.

Adoperammo invece la p.nitrosodietilanilina (p. fus. 84°) che preparammo nel modo solito e cristallizzammo dall'etere. Vi sciogliemmo la p.nitrosodietilanilina che preparammo per ossidazione della prima con permanganato potassico; cristallizzata dall'alcool fondeva a 78° (1). La nitrosodietilanilina si presta però assai male ad essere impiegata come solvente crioscopico, perchè dà fenomeni di sopra fusione in misura affatto eccezionale e cristallizza con

(1) Lippmann e Fleissner, Monatshefte, IV, 293.

grande lentezza, cosicchè è molto difficile l'eseguire letture esatte. Riuscimmo però a misurare approssimativamente la costante che è circa 90, impiegando come sostanza sciolta la naftalina.

| Concentrazioni | Abbassamenti | Depressioni molecolari |
|----------------|--------------|------------------------|
| 2.302 | 1.84 | 92.1 |
| 3.328 | 2.60 | 89.5 |

Non avemmo, del resto, bisogno di una determinazione più precisa perchè la nitrodietilanilina non abbassa sensibilmente affatto il punto di congelamento del nitrosocomposto. La formazione dei cristalli misti avviene quindi in misura assai larga. Questo fatto starebbe ad indicare che *allo stato cristallino* la p.nitrosodietilanilina possiede la struttura di un vero nitrosoderivato, mentre in soluzione ed *allo stato fuso*, si presenti nella forma tautomera chinonica. Anche la lentezza della cristallizzazione ed i risultati irregolari che si ottengono colle letture crioscopiche, fanno supporre che esistano nella fase liquida due sorta di molecole tautomere. Ci proponiamo di sperimentare ulteriormente su questo argomento.

Acceneremo infine che probabilmente le relazioni trovate ora fra nitro- e nitrosocomposti organici si ritroveranno anche fra nitrati e nitriti inorganici. Un accenno di ciò si rinviene nel fatto osservato da W. J. Müller⁽¹⁾ che i nitriti e nitrati alcalini non si possono mai separare completamente per cristallizzazione dalle loro soluzioni miste.

In parte delle esperienze qui descritte fummo validamente aiutati dal laureando in chimica A. Trovanelli a cui rivolgiamo i nostri ringraziamenti.

Chimica. — *Sulla configurazione degli stereoisomeri maleici e fumarici e dei corrispondenti composti acetilenici.* Nota di G. BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'azione del cloroformio sull' α . β -dimetilindolo e sulla trasformazione del pirrolo in piridina.* Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In due Note presentate a questa Accademia, uno di noi con G. Testoni ha riferito le esperienze eseguite sul tetraidrocarbazoletto⁽²⁾ dalle quali risulta che la base biclorurata che da esso si forma per azione del cloroformio è una carbazolenina e che contiene un diclorometile, invece del metile della

⁽¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, IX, 978 (1903).

⁽²⁾ Vedi questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem. 1900, pag. 219 e segg. e vol. X, 1° sem. 1901, serie V, pag. 304 e segg.