

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota VIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Le esperienze che descriveremo brevemente nella presente comunicazione, fanno seguito a quelle di cui trattano le Note III e VI ⁽¹⁾ di questa serie di lavori. Noi ci eravamo proposti con queste nuove ricerche di allargare ed approfondire possibilmente lo studio dell'azione degli alcoli della serie grassa sul nitrobenzolo e di studiare ulteriormente il contegno del nitrobenzolo con le aldeidi aromatiche. Questa Nota si divide però in due parti in relazione ai due problemi ora indicati.

Nitrobenzolo ed alcoli della serie grassa.

È noto che per azione della luce il nitrobenzolo viene ridotto dall'alcool ad anilina e che per un ulteriore processo di condensazione, oltre a questa base si forma anche la chinaldina.

Questi però non sono i soli prodotti della reazione e nella nostra III Nota suindicata abbiamo accennato che altri ancora se ne rinvennero, ma soltanto in piccola quantità. Da qui la opportunità di ripetere su più larga scala la ricerca, la quale oltre che approfondita doveva pure essere allargata: allargata però soltanto nel senso di studiare il contegno di altri alcoli, perchè pochi composti nitrici si mostrarono adatti ad essere ridotti dall'alcool e, come avevamo trovato già allora, oltre al nitrobenzolo soltanto i nitrotoluoli.

Gli alcoli da noi ora sperimentati furono il metilico, l'etilico, il propilico e l'isoamilico ordinario. Di questi il primo, il metilico, non ha quasi nessun effetto, gli altri invece dettero i seguenti rendimenti, che non sono tra di loro essenzialmente diversi. Riferendole a 100 gr. di nitrobenzolo, si ebbero approssimativamente le seguenti quantità di basi, dosate allo stato di cloridrato:

coll'alcool metilico	: 0,2 gr.
coll'alcool etilico	: 6,8 "
coll'alcool propilico	: 8,5 "
coll'alcool isoamilico	: 6,6 "

Oltre a questa parte basica, su cui ritorneremo subito, abbiamo trovato questa volta che v'è pure una parte del prodotto solubile sugli alcali caustici; essa era formata in predominio da materie amorfe e resinose, ma

⁽¹⁾ Questi Rendic., vol. XI, pag. 277 (1° sem. 1902), e vol. XIV, pag. 265 (1° sem. 1905).

conteneva sempre, in tutti i casi, il *p*-amidofenolo. Ciò sta a provare che la riduzione del nitrobenzolo per mezzo degli alcoli procede per gradi e che uno di questi è la fenilidrossilammina, la quale, come è ben noto, si trasforma assai facilmente in *p*-amidofenolo. Si avrebbe dunque la serie:



nella quale mancherebbe il primo termine, il nitrosobenzolo. La riduzione del nitrobenzolo coll'aldeide benzolica dà in parte analoghi risultati, perchè, come recentemente abbiamo dimostrato (1), si ottengono i derivati benzoilici della fenilidrossilammina e dell'anilina; ma con le aldeidi aromatiche si formano pure l'azossibenzolo e l'o-ossiazobenzolo, i prodotti metamorfici del nitrosobenzolo, che qui mancano affatto. Si può dire però, che per azione della luce, gli alcoli della serie grassa esercitano sul nitrobenzolo una riduzione più energica delle aldeidi aromatiche.

La parte basica del prodotto era coi tre diversi alcoli (che del metilico non si può tener conto) in parte diversa. In tutti e tre i casi predominava l'anilina; accanto a questa abbiamo rinvenuto poi rispettivamente le tre basi chinoliniche, cioè: la *chinaldina*, l' $\alpha\beta$ -*etilmetilchinolina* e l' $\alpha\beta$ -*isobutilisopropilchinolina*, che sono i tre alcaloidi ottenuti a suo tempo da Doebner e von Miller dall'anilina per condensazione con le aldeidi acetica, propionica ed isovalerianica mediante l'acido cloridrico. È assai verosimile il supporre che anche la reazione determinata dalla luce sia della stessa natura; le aldeidi, originatesi in una prima fase del processo, saranno state impiegate in parte nella condensazione chinolinica e forse in parte resiniticate. Oltre alle basi ora accennate abbiamo ottenuto in tutti e tre i casi, ma però, pur troppo, sempre in assai esigua quantità, un composto basico della formola $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, di cui non ci fu possibile determinare la struttura; inoltre, impiegando l'alcool propilico abbiamo accertato che la $\alpha\beta$ -etilmetilchinolina, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, era accompagnata da una base contenente una molecola d'acqua in più, della formola $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$.

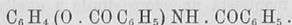
Nitrobenzolo ed alcool metilico. — Come s'è detto, il rendimento in questo caso è quasi trascurabile anche con una insolazione prolungata. Impiegando 200 cc. di nitrobenzolo ed un litro d'alcool metilico, non si ebbero che 0,4 gr. di cloridrati; questo residuo conteneva cloruro ammonico e dava la reazione dell'anilina.

Nitrobenzolo ed alcool etilico. — Vennero esposti in tutto 960 cc. di nitrobenzolo sciolti in 2,4 litri d'alcool al 98%, dall'aprile-maggio alla fine d'ottobre (1904). Dopo eliminato l'alcool e dal liquido, acidificato con acido cloridrico, con vapore acqueo, il nitrobenzolo, abbiamo estratto con etere la soluzione acida. L'estratto etereo bruno e vischioso, d'odore indo-

(1) Vedi la citata Nota VII, pag. 265 e seg.

lico, era insufficiente per un'ulteriore ricerca (2 gr.). La detta soluzione acquosa, liberata da quanto poteva cedere all'etere, venne resa alcalina con potassa e distillata nuovamente con vapore. Passarono così le basi di cui diremo più avanti.

Il liquido rimasto indietro, era colorato in bruno e conteneva in sospensione alquanto resina, da cui si filtrò; saturandolo con anidride carbonica si ebbe un notevole precipitato amorfo, solubile nell'etere. Il prodotto nero e catramoso, così ottenuto, lasciato in contatto con poco etere, cristallizza in parte ed i cristalli, meno solubili in questo solvente, possono così essere facilmente separati dalla resina. Essi furono tosto riconosciuti per il *p-amidofenolo*; per accertarne con sicurezza l'identità, l'abbiamo trasformato, seguendo l'esempio di R. Meyer ed J. Schäfer (1), nel *composto dibenzolico*, per trattamento con cloruro di benzoile in soluzione alcalina. Il detto composto cristallizza dall'alcool in sottilissimi aghi bianchi, che riempiono tutto il liquido. Essi fondevano a 235°, Börnstein (2) dà il punto di fusione 234°, ed avevano la composizione corrispondente alla formula:



La parte amorfa e resinosa, che accompagnava il *p-amidofenolo*, dette un picrato pure amorfo di colore giallastro, ma non ci fu possibile ottenere da questo un prodotto bene definito.

Dopo ciò ci siamo rivolti allo studio delle basi, per andare in traccia di quei corpi che potevano accompagnare in piccola quantità l'anilina e la chinaldina. Tutta la parte basica, passata col vapore acqueo, pesava allo stato di cloridrato 61 gr. Essa venne trattata con cloruro platinico, per ottenere una prima separazione del cloroplatinato poco solubile da quelli più solubili. Il precipitato abbondante, così ottenuto, risultò formato esclusivamente dal cloroplatinato di chinaldina. Per la sua limitata solubilità, l'abbiamo trasformato in picrato, onde poter sottoporre questo ad un esauriente processo di cristallizzazione frazionata dall'alcool, e così accertare l'eventuale presenza di qualche altro alcaloide; tutte le frazioni si mostrarono però identiche, dal punto di fusione 194°, che corrisponde sufficientemente a quello 191°, dato dagli autori (3) pel *picrato di chinaldina*.

Le basi che non precipitarono col cloruro platinico e che erano formate quasi esclusivamente dall'*anilina*, vennero poste in libertà e, seguendo il metodo di separazione praticato l'altra volta (4), trasformate in derivati acetilici per ebollizione con anidride acetica. Il prodotto venne quindi sotto-

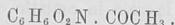
(1) Berichte, vol. 27, pag. 3358. Vedi anche Ladenburg, ibid., 9, 1529.

(2) Ibid., vol. 29, pag. 1484.

(3) Vedi Beilstein, vol. IV, pag. 308.

(4) Vedi la III Nota, pag. 278.

posto ad un sistematico processo di cristallizzazione frazionata dall'acqua bollente, separando sempre le prime parti, che si depositavano per raffreddamento, dal resto dell'*acetanilide*, che rimaneva in gran copia nelle acque madri. Riuscimmo così, anche questa volta, ad ottenere una sostanza cristallizzata in bellissimi aghi lunghi, poco solubili nell'acqua, che fondevano a 178-179°. Il prodotto avuto allora fondeva a 175°. Questo composto è il *derivato acetilico* della base $C_6H_7O_2N$, già menzionata più avanti ed ha la formola:

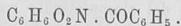


Da questo abbiamo ottenuto, per svaporamento con acido cloridrico, il cloridrato della base e poi, per trattamento con potassa, la base libera stessa, che cristallizza dall'etere petrolico in grosse lamelle prive di colore, dal punto di fusione 70-71°. L'analisi ne confermò la formola:



Essa è poco solubile nell'acqua, a cui non comunica reazione alcalina e, massime a caldo, manifesta un odore simile a quello dell'anilina, ma alquanto più pungente. Riduce appena il liquore di Fehling. La sua soluzione cloridrica riduce invece subito il cloruro d'oro; col cloruro platinico, si ottiene un precipitato pure abbondante, che annerisce col riscaldamento. Coll'acido picrico, dà un picrato, che cristallizza in aghi gialli, fusibili a 185°.

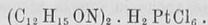
Ne abbiamo preparato anche il *derivato benzoilico*, per trattamento della base con cloruro di benzoile in presenza di potassa. Cristallizzato dall'alcool metilico, si presenta in tavole rombiche, insolubili nell'etere, che fondono a 192°, della formola:



Tutti questi prodotti cristallizzano con la massima facilità e sono in genere poco solubili negli ordinari solventi. Per queste loro così favorevoli proprietà abbiamo potuto, malgrado la estrema esiguità di materia, accertare con sicurezza almeno la formola empirica di questo interessante alcaloide. Pur troppo la sua quantità non fu sufficiente per determinarne anche la struttura e possiamo dire soltanto, che esso sembra poter dare un composto diazoico, il quale per scomposizione darebbe un prodotto d'odore fenico e chinonico. Dalle ricerche che abbiamo fatto, sembra che questo composto non sia stato ancora descritto e speriamo che noi od altri lo possa incontrare in quantità più abbondante per poterne determinare la costituzione. La base proveniva certamente dal nitrobenzolo da noi impiegato (Kahlbaum), ma non è forse da escludersi che potesse derivare da qualche sostanza estranea che lo accompagnava; anzi noi, supponendo la presenza di qualche corpo tiofenico, abbiamo fatto la prova dello zolfo con sodio e nitroprussiato sodico, ma con esito negativo.

Nitrobenzolo ed alcool propilico. — La reazione che la luce determina fra questa coppia di sostanze, corrisponde perfettamente a quella ora descritta che ha luogo coll'alcool etilico; c'è in più soltanto questo, che la base chinolinica, la metiletilchinolina, è accompagnata da un'alcaloide che contiene una molecola d'acqua in più, dalla formola $C_{12}H_{15}ON$. Per accertare bene questo fatto abbiamo eseguito due diverse esperienze, che descriveremo distintamente.

Nella prima, abbiamo esposto al sole per circa 9 mesi 100 cc. di nitrobenzolo, sciolti in 500 cc. d'alcool propilico. Il trattamento fu il consueto e si ebbero 7,5 gr. di basi allo stato di cloridrato. Queste vennero separate mediante il cloruro di platino. Il precipitato cristallizzato frazionatamente dall'acido cloridrico diluito, potè essere scisso in due porzioni. Quella meno solubile aveva la composizione del *cloroplatinato di $\alpha\beta$ -etilmetilchinolina*. Lo si ebbe anidro come indicano Doebner e von Miller (1) (in collaborazione con Kugler), cioè senza le due molecole d'acqua di cristallizzazione osservate da Niementowski ed Orzechowski (2). Fondeva con annerimento a 249°. La parte più solubile, dette dopo parecchie cristallizzazioni, un prodotto formato da aghi giallo-bruni, dal punto di fusione 219°. La sua composizione corrispondeva alla formola



Che la molecola d'acqua in più contenuta in questo sale rispetto al precedente, non fosse di un semplice idrato, lo dimostrò anzitutto il fatto che non può essere eliminata per riscaldamento e poi, come si vedrà, l'esame del picrato.

Le basi che non precipitarono col cloruro platinico dalla soluzione dei cloridrati greggi, furono trattate nel modo descritto precedentemente. Anche qui riscontrammo che erano formate prevalentemente dall'anilina, con tracce della base $C_6H_7O_2N$. Si ebbero di quest'ultima 0,2 gr. del derivato acetilico.

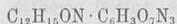
Nella seconda prova abbiamo variato il rapporto fra il nitrobenzolo e l'alcool propilico, impiegando 200 cc. del primo e 400 cc. del secondo; la durata dell'esposizione fu di circa un anno. Il miscuglio greggio dei cloridrati fu di 18 gr. In questa seconda esperienza abbiamo esaminato anche la parte del prodotto solubile nella potassa, che conteneva il p-amidofenolo. Per un accidente essa andò disgraziatamente perduta, ma possiamo affermare che essa era della stessa natura di quella descritta per l'alcool etilico.

I suddetti cloridrati vennero anche qui trattati con cloruro di platino, ma il precipitato ottenuto trasformato questa volta in picrati. Con una sistematica cristallizzazione dall'alcool ordinario e poi dal metilico, ottenemmo

(1) Berichte, vol. 17, pag. 1714.

(2) Berichte, vol. 28, pag. 2815.

due distinti prodotti. Quello meno solubile in tutti e due i solventi si dimostrò identico al *picrato dell' $\alpha\beta$ -etilmetilchinolina*, $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Fondeva a 195°. Staccò nella letteratura non c'è quest'ultima indicazione, abbiamo fatto ripetere da un laureando la condensazione di Doebner e von Miler (1), anilina ed aldeide propionica con acido cloridrico, ed abbiamo potuto convincerci dell'identità della nostra base colla detta $\alpha\beta$ -etilmetilchinolina. Il picrato più solubile cristallizzava dall'alcool metilico in tavole rombiche e fondeva a 182-183°. Questo sale aveva la composizione

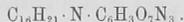


e corrispondeva, come si vede, al cloroplatinato sopramenzionato. Da questo sale abbiamo liberato la base: un olio d'odore chinolinico alquanto pungente. La sua quantità non era però sufficiente per uno studio esauriente; salificata con acido cloridrico dette con cloruro platinico il cloroplatinato fusibile a 219°, già descritto. Con acido nitroso, il cloridrato non dà una nitrosamina e però è probabile che la base sia terziaria. Sulla sua costituzione, naturalmente, nulla possiamo dire, non è improbabile però che questo alcaloide, che crediamo non sia stato finora descritto, rappresenti un termine intermedio nella condensazione che conduce alla metiltilchinolina.

Per ultimo diremo che anche in questa seconda prova, nella soluzione dei cloridrati greggi, da cui vennero separate col cloruro di platino le basi ora descritte, erano contenute l'anilina e la base $C_8H_7O_2N$. Quest'ultima sempre soltanto in tracce, 0,3 gr. del suo derivato acetilico dal punto di fusione 178-179°.

Nitrobenzolo ed alcool isoamilico. — Il contegno di queste due sostanze alla luce corrisponde così perfettamente a quello delle altre fin qui descritte, che potremo essere brevissimi. Al sole vennero esposti 300 cc. di nitrobenzolo, sciolti in 600 cc. di alcool amilico ordinario, per un anno intero. Abbiamo, come nel caso dell'alcool etilico, separate prima le basi, i di cui cloridrati greggi pesavano 19,8 gr., e poi esaminata la parte del prodotto solubile nella potassa. Questa era formata precipuamente da materie amorfe e conteneva il *p-amidofenolo*, che fu riconosciuto allo stato di composto benzoilico, dal punto di fusione 234°.

La parte basica subì del pari il solito trattamento: precipitazione con cloruro platinico e successiva trasformazione dei cloroplatinati insolubili, in picrati. Questi vennero cristallizzati frazionatamente dall'alcool e si ebbe così una parte prevalente, dal punto di fusione 182-183° ed una assai esigua, che fondeva fra 165 e 169°. Quest'ultima non era sufficiente per un ulteriore esame. La prima, 182-183°, formata da larghe squame gialle, aveva la composizione del *picrato della $\alpha\beta$ -isobutilisopropilchinolina*



(1) Ibid. 17, 1714.

Dal picrato si passò, attraverso alla base libera, al *cloroplatinato*; questo si presentò in tavolette ranciate dal punto di fusione 219° e della corrispondente formula



Disgraziatamente nella letteratura non si trovano i punti di fusione di questi due sali, ma non c'è ragione di dubitare che la nostra base sia identica con quella che Doebner e von Miller ottennero dall'anilina e dall'aldeide isovalerianica.

Anche coll'alcool amilico, la soluzione, da cui venne separata la base chinolinica ora menzionata, conteneva rilevanti quantità di anilina e piccole della base $C_6H_7O_2N$. Dal suo derivato acetilico ne ottenemmo questa volta 1 gr.

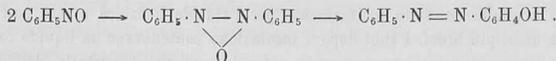
Nitrobenzolo ed aldeidi aromatiche.

Nella nostra ultima, VII, Nota, abbiamo fatto vedere come per azione della luce, il nitrobenzolo venga ridotto dall'aldeide benzoica in modo corrispondente alla serie completa:

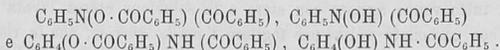


mentre l'aldeide si ossida ad acido benzoico. Ma, come facilmente si comprende, questi non sono i prodotti che realmente si ottengono; si formano invece sostanze che stanno con quelli in immediata relazione.

Il nitrosobenzolo, come risulta dalle nostre osservazioni sull'acido nitrosobenzoico (1) e segnatamente da quelle di Bamberger (2), dà origine facilmente all'azossibenzolo, il quale, come trovò recentemente H. M. Knipscheer (3), passa per azione della luce al suo isomero l'o-ossiazobenzolo,



La fenilidrossilammmina è rappresentata in prima linea dal suo derivato dibenzoilico ed in minore quantità da quello monobenzoilico, ma poi anche dal dibenzoil-p-amidofenolo e dal benzoil-o-amidofenolo,



Finalmente l'anilina dalla benzanilide, $C_6H_5NH \cdot COC_6H_5$.

(1) Vedi la Nota III. Questi Rendiconti, vol. XI, pag. 281 (1° sem. 1902).

(2) Berichte, vol. 35, pag. 1606 ed anche ibid., 33, 1939.

(3) Centralblatt 1903, I, pag. 1082.

Il nostro ulteriore compito era però quello di vedere in che limiti questa reazione poteva essere allargata; se cioè le altre aldeidi aromatiche erano in grado di produrre analoghi effetti. Il risultato delle nostre esperienze fu questo: che all'infuori dell'aldeide anisica, le altre aldeidi da noi sperimentate non dettero risultati soddisfacenti; la reazione avviene in modo così limitato, che la ricerca dei prodotti formati non è più conveniente. Noi abbiamo, oltre l'*anisica*, di cui diremo più particolarmente più avanti, impiegato le aldeidi *vanillica*, *piperonilica*, *salicilica* e *cinnamica*, ma oltre i *rispettivi acidi*, non abbiamo ottenuto in quantità sufficiente, nè in modo conveniente altre sostanze. Queste ultime erano rappresentate da resine. Il *furfurolo* ci dette il peggiore risultato, perchè non ottenemmo che tracce di materie acide. Diremo ancora che, come era da prevedersi, i chetoni sono senza effetto sul nitrobenzolo; tanto l'*acetone*, che l'*acetofenone* lo lasciano completamente inalterato.

Aldeide anisica. — Fra tutte le aldeidi aromatiche da noi sperimentate, quella che più si accosta alla benzoica pel suo contegno col nitrobenzolo alla luce, è l'aldeide anisica e tanto che i prodotti ottenuti nelle due reazioni si corrispondono perfettamente. Anzi, avendo noi questa volta impiegato quantità minori di materia prima, non abbiamo potuto separare che i prodotti principali della reazione, i quali però vennero così a designarsi in modo più evidente. Essi furono oltre all'*acido anisico*, la *dianisoilfenilidrossilammina*, $C_6H_5N(O \cdot COC_6H_4 \cdot OCH_3) (COC_6H_4 \cdot OCH_3)$, l'*anisoidanilide*, $C_6H_5NH \cdot (COC_6H_4 \cdot OCH_3)$ e poi i due composti azoici provenienti dal nitrosobenzolo, cioè l'*azossibenzolo* e l'*o-ossiazobenzolo*.

Noi abbiamo esposto al sole in due differenti esperienze complessivamente 600 gr. del miscuglio, formato da parti uguali di nitrobenzolo ed aldeide anisica. La via da noi seguita nella ricerca, corrisponde assai da vicino a quella descritta ultimamente per l'aldeide benzoica e però potremo essere assai più brevi. I tubi dopo l'insolazione contenevano un liquido rosso-bruno scuro, in cui erano sospesi in notevole quantità i cristalli dell'acido anisico. L'intero prodotto venne distillato in corrente di vapore acqueo per eliminare la parte inalterata delle due sostanze prime. Il residuo col raffreddamento si rapprende in massa, per la cristallizzazione dell'acido anisico e perchè anche la parte oleosa, rimasta indisciolta in fondo al pallone, si solidifica. Il tutto venne agitato con etere e la soluzione eterea lavata ripetutamente con carbonato sodico per togliere l'*acido anisico*, che fu rottenuto poi dalla soluzione alcalina per acidificazione. La parte rimasta disciolta nell'etere, si presentò, dopo eliminato il solvente, quale massa precipitamente amorfa quasi nera, contenente alquanto cristalli giallastri. Venne seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Nelle due esperienze eseguite con esposizioni di diversa durata, si ebbero i seguenti risultati, riferiti a 100 gr. di ciascuno dei due componenti.

Durata dell'esposizione	acido anisico	le altre sostanze
4 1/2 mesi	9 gr.	10 gr.
18 mesi	17,2 "	15 "

Comparando questo specchietto con quello pubblicato nella nostra ultima Nota, che riguarda la benzaldeide, si vede che i rendimenti sono presso a poco della stessa entità. Così ad es. per la massima esposizione d'allora (23 mesi) si ebbe, riferendo i rendimenti a 200 gr. di miscuglio di nitrobenzolo e benzaldeide, 16,4 gr. d'acido benzoico e 15 gr. delle altre sostanze.

L'ulteriore separazione dei prodotti venne fatta anche questa volta per mezzo dell'etere petrolico. La parte meno solubile, che resta indietro nell'esaurimento della massa greggia con questo solvente, venne trattata con etere. Questo ne scioglie una porzione, di cui diremo più avanti, e lascia indietro un residuo brunastro, che poté essere purificato dal benzolo. Così facendo, ottenemmo pagliette argentine, dal punto di fusione 171°, che si dimostrarono identiche all'*anisoilanilide*, $C_6H_5NH(COC_6H_4 \cdot OCH_3)$. Il nostro prodotto corrispondeva in tutto alla descrizione che ne danno gli autori (1); il punto di fusione indicato dal Lossen è di 169°5.

Separata l'anisoilanilide dalle sostanze più solubili nell'etere, si passò all'esame di queste ultime, ma la particolareggiata descrizione del processo seguito, che sarà a suo tempo riportato per esteso nella Gazzetta chimica, ci condurrebbe oltre ai limiti segnati a questa Nota. Siccome però il lungo e paziente lavoro di separazione non può essere riassunto brevemente, così qui diremo soltanto, che, oltre all'anisoilanilide e ad una sostanza fusibile a 184°, riscontrata in assai piccola quantità, questa frazione conteneva ancora un composto della formola empirica $C_{22}H_{10}O_5N$, che sarebbe quella della *dianisoilfenilidrossilammina*:



Questa sostanza, che cristallizza dall'alcool metilico in prismi privi di colore, fusibili a 150°, non crediamo sia stata descritta fin'ora, ma per la sua composizione e per l'analogia colla dibenzoilfenilidrossilammina, che similmente si ottiene colla benzaldeide, apparisce assai probabile che essa abbia realmente la costituzione che noi le attribuiamo.

La parte del prodotto greggio, che a caldo si scioglieva nell'etere petrolico, venne scissa in due ulteriori porzioni. Quella che si separava tosto

(1) Vedi Beilstein, II vol., pag. 1530; Lossen, Annalen der Chemie, vol. 175, pag. 292; Haller, Compt. Rend. vol. 121, pag. 189.

per raffreddamento, andò per un piccolo incendio in parte perduta, ma da quanto potemmo salvare, risultò che essa conteneva, assieme a molta materia resinosa, ancora la anisoilanilide ed un composto fusibile a 208°. Quest'ultimo in quantità insufficiente per un ulteriore esame.

Le sostanze, infine, che rimasero, come più solubili nell'etere petrolico, nell'ultima parte del prodotto greggio, erano formate anche qui dai due composti azoici. La loro separazione venne eseguita mediante trattamento coll'acetato di rame in soluzione alcoolica, seguendo l'esempio del Bamberger e potemmo così accertare la presenza, in quasi uguali quantità, del *l'o-ossi-azobenzolo*, dal punto di fusione 81-82°, e dell'*azossibenzolo*, dal punto di fusione 35-36°.

Il comportamento del nitrobenzolo con le aldeidi aromatiche alla luce rimane così sufficientemente illustrato e crediamo che non avremo più bisogno di ritornare su questo argomento.

Infine non vogliamo tralasciare di ricordare anche questa volta il dott. Egisto Pavirani, che con molta diligenza prese parte a questi studi.

Botanica. — *Sulla Flora ipogea del Portogallo*. Nota del Socio O. MATTIROLO.

Lo studio dei funghi sotterranei finora raccolti in Portogallo e conservati nei Musei locali, studio che ho potuto condurre a termine grazie alla cortesia del sig. Adolfo Federico Moller del R. Istituto botanico dell'antica Università di Coimbra, sarà il primo lavoro indirizzato alla conoscenza della *Flora ipogea* di una delle regioni europee, che, botanicamente, hanno maggiore interesse. Ora, siccome i risultati di queste ricerche (che verranno fra breve fatti di pubblica ragione, nel Bollettino della Società Brotheriana), mi paiono rivestire un interesse non solo sistematico, ma una certa importanza per i fitogeografi, così ho pensato di riassumerli in questa Nota premettendo la indicazione delle specie studiate, tutte ritenute eduli nel Portogallo.

Fra le Tuberacee risultarono le seguenti specie:

1. *Tuber lacunosus* Mattirolò (*Terfezia Gennadii* Chat).
2. *Terfezia Leonis* Tul.
3. *Terfezia Hafzii* Chat.
4. *Terfezia Fanfani* Mattirolò.
5. *Delastreoides oligosperma* Mattirolò (*Terfezia oligosperma* Tul).
6. *Choiromyces Magnusi* Mattirolò (*Terfezia Magnusi* Mattirolò).

Fra le Hymenogastree:

7. *Rhizopogon rubescens* Tul.
8. *Rhizopogon luteolus* Tul.
9. *Rhizopogon provincialis* Tut.