

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Di queste tre azioni reversibili, solo quella che si riferisce alla ematite è stata studiata rispetto alla temperatura, e precisamente ad opera di G. Rousseau ⁽¹⁾, di modo che non possiamo nulla dire sui limiti di temperatura entro i quali è possibile la formazione della galena in seguito alla reazione suddetta.

È da notare che la reazione la quale, secondo me, spiega in modo soddisfacente la formazione della galena nell'ultima eruzione vesuviana, è precisamente quella che il Durocher ⁽²⁾ applicò più di cinquant'anni fa per eseguire la sintesi di questo minerale.

In un campione pervenuto a questo Museo Mineralogico dopo che la presente Nota era stata già inviata, per la stampa alla R. Accademia dei Lincei, ho trovato, insieme alla galena, dei cristallini piccolissimi di un minerale che ha tutto l'aspetto della pirite, e che mi riprometto di studiare accuratamente insieme ad altri minerali prodottisi nell'ultima eruzione vesuviana.

Noto, intanto, che anche la pirite è stata finora osservata nei blocchi del M. Somma, ma non tra le sublimazioni vesuviane.

Chimica — *Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate.* Nota di R. CIUSA e C. AGOSTINELLI ⁽³⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente ⁽⁴⁾ uno di noi ha mostrato che i fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, le aldazine e basi di Schiff corrispondenti sono capaci di formare dei prodotti di addizione coi derivati del trinitrobenzolo.

Queste ricerche furono ora riprese: in una prima serie d'esperienze fu studiato il comportamento degli idrazoni dell'acetone, dell'aldeide propionica e della canfora. Da ciascuno di questi idrazoni furono ottenuti dei picrati gialli ben cristallizzati. Come è presumibile, tutti i fenilidrazoni delle aldeidi e chetoni alifatici forniscono dei picrati, ciò che dà un nuovo mezzo per caratterizzare indirettamente anche piccole quantità di aldeidi e chetoni della serie grassa trasformandoli prima in fenilidrazoni e preparando poi i picrati di questi ultimi.

In una seconda serie di esperienze fu fatto agire il cloruro di picrile.

Coll'idrazone dell'aldeide propionica, e molto probabilmente con tutti i fenilidrazoni delle aldeidi e chetoni grassi, il cloruro di picrile reagisce spo-

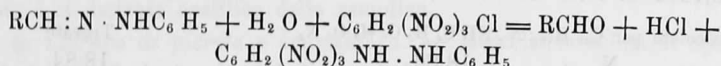
⁽¹⁾ C. r. 1893, CXVI, 188.

⁽²⁾ C. r. 1851, XXXII, 823.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.

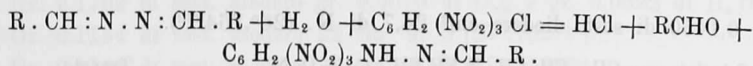
⁽⁴⁾ G. 36, 2* 94.

stando l'aldeide ed unendosi alla fenilidrazina per dare la picrilfenilidrazina simmetrica.



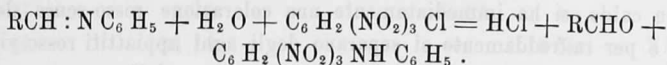
Colla benzalazina, piperonalazina, benzalanilina e cinnamilidenanilina furono osservate reazioni analoghe.

Colle aldazine viene spostata una sola molecola di aldeide e si formano i corrispondenti trinitrofenilidrazoni.



Furono così preparati i trinitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoica e del piperonale.

Dalle basi di Schiff si ottengono le corrispondenti picrilaniline.



Questo modo di agire del cloruro di picrile è perfettamente analogo al modo di agire del cloruro di benzoile come trovò Minunni⁽¹⁾ per le aldazine e G. Gazzaroli - Thurnlackh⁽²⁾ per le basi di Schiff. I composti di addizione che si ottengono dal cloruro di picrile cogli idrazoni delle aldeidi aromatiche verranno descritti nella Nota successiva.

1. *Preparazione del picrato del fenilidrazone dell'acetone.* — Alla soluzione del fenilidrazone dell'acetone in poco benzolo s'aggiunge la quantità calcolata d'acido picrico, si riscalda il miscuglio sino all'ebullizione e dopo raffreddamento si filtra alla pompa il picrato depositosi. Si lava con benzolo e si ricristallizza dal benzolo. Si ottengono aghi gialli fondenti a 81-82°. Questo picrato si altera presto e non dà all'analisi dei risultati troppo esatti.

1. Gr. 0,1580 di sost. diedero gr. 0,2734 di CO₂ e gr. 0,0660 di H₂ O.

2. Gr. 0,1540 di sost. diedero 25 cm³ di N(26°-764^{mm}).

	Calcolato per (CH ₃) ₂ C:N.NH C ₆ H ₅ . C ₆ H ₅ O, N ₃	Trovato	
		I	II
C	47,74	47,29	—
H	3,98	3,75	—
N	18,56	—	18,18

2. *Acido picrico e fenilidrazone della canfora.* — Preparato come il precedente. Si presenta in bellissimi aghi giallo oro assai stabili fondenti a 137° in un liquido nero.

(¹) G. 1899, II, 377.

(²) B. 32, 2277.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1388 di sost. diedero 18,4 cm³ di N. (21°,748^{mm}).

Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ : N . NH C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ O ₂ N ₂	Trovato
N 18,86	18,84

3. *Acido picrico e fenilidrazone dell'aldeide propionica.* — Questo picrato si prepara analogamente ai precedenti; si presenta in aghi gialli piccolissimi di un bel colore giallo canario. Per l'analisi fu cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Fonde a 156-157°.

Gr. 0,1450 di sost. diedero cm³ 24,7 di N. (26°,764^{mm}).

Calcolato per CH ₃ . CH ₂ CH : N NH EH ₃ . C ₆ H ₅ O ₂ N ₂	Trovato
N 18,56	19,01

4. *Azione del cloruro di picrile sull'idrazone dell'aldeide propionica.* — Mescolando soluzioni alcooliche equimolecolari di idrazone e di cloruro di picrile a caldo, si ha immediatamente una colorazione rosso-scura del miscuglio e per raffreddamento si separano degli aghi appiattiti rosso vivo; la reazione avviene lentamente e anche dopo un giorno dalle acque madri si separa dell'altra sostanza. Il trinitroidrazobenzolo si filtra alla pompa, si lava con alcool e si cristallizza dal benzolo. Fonde a 186-187°.

Fischer (1) trova per punto di fusione 183-185°. La differenza del punto di fusione si deve al modo di riscaldamento del bagno.

Gr. 1426 di sost. diedero cm³ 28,4 di N. (29°,766^{mm}).

Calcolato per C ₁₂ H ₉ O ₆ N ₅	Trovato
N 21,94	21,93

Come ha trovato Fischer (l. c.), facendo bollire la soluzione alcoolica con ossido di mercurio si ottiene una sostanza meno solubile fondente a 142° (trinitroatrobenzolo).

Facendo bollire il trinitroidrazobenzolo con acido acetico (90 %) si ottiene per raffreddamento una sostanza, in squamette giallo oro fondenti alla stessa temperatura 186°, isomera. Molto facilmente si forma in queste condizioni la semidina corrispondente:



Gr. 0,1068 di sost. diedero cm³ 21,7 di N. (27°,764^{mm}).

Calcolato per C ₁₂ H ₉ O ₆ N ₅	Trovato
N 21,94	22,43

(1) A. 190, 132; 252, 2.

A. Einhorn e R. Frey bollendo il trinitroidrazobenzolo con acido acetico glaciale ottengono un derivato acetilico fondente a 236° (1), e che probabilmente è il derivato acetilico della semidina.

5. *Cloruro di picrile e benzalazina.* — Mescolando soluzioni equimolecolari concentrate in alcool bollente di benzalazina e di cloruro di picrile si separano quasi subito degli aghi giallo arancio la cui quantità aumenta sempre. Dopo raffreddamento si filtra alla pompa, si lava con molto alcool fino ad eliminare la benzaldeide e si cristallizza dalla anidride acetica.

1. Gr. 0,1782 di sost. diedero gr. 0,3076 di CO₂ e gr. 0,0622 di H₂O.
2. Gr. 0,1154 di sost. diedero 22 cm³ di N (27°,762^{mm}).
3. Gr. 0,1146 di sost. diedero 22 cm³ di N (27°,759^{mm}).

	Calcolato per C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ NH, N:CH.C ₆ H ₅	Trovato		
		I	II	III
C	47,13	47,07	—	—
H	2,72	3,08	—	—
N	21,14	—	21,01	21,19

Quest'idrazone fonde a 273-274°. Fu già preparato da Purgotti (2) e da Th. Curtius (3) i quali trovarono per punto di fusione rispettivamente 248° e 267°. La ragione della differenza sta nel modo di riscaldamento.

6. *Cloruro di picrile e piperonalazina.* — La piperonalazina fu preparata aggiungendo alla soluzione del piperonale in alcool diluito la quantità calcolata di solfato di idrazina sciolta in acqua. L'azina separatasi si cristallizza dall'acido acetico (90 %). Aghi appiattiti poco solubili nei solventi organici.

Gr. 0,1406 di sost. diedero cm³ 12 di N (26°,760^{mm}).

Calcolato per (CH ₂ O ₂ .C ₆ H ₅ CH:N-) ₂	Trovato
N	9,45
	9,47

Fonde a 202-203°.

Facendo agire il cloruro di picrile in soluzione alcoolica sulla piperonalazina sospesa in alcool e bollendo per mezz'ora, si ottiene una sostanza rosso-scuro pochissimo solubile in alcool e nei solventi organici. Si filtra alla pompa, si lava con molto alcool e si cristallizza da molto acido acetico.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono al trinitrofenilidrazone del piperonale.

(1) B. 27, 2459.

(2) G. 24, 576.

(3) J. P. Ch. [2] 50,273.

1. Gr. 0,1608 di sost. diedero gr. 0,2632 di CO₂ e gr. 0,0550 di H₂ O.
2. Gr. 0,1426 di sost. diedero 24 cm³ di N (27°-759^{mm}).

Calcolato per		Trovato
C ₆ H ₅ (NO ₂) ₂ NH.N:CH.C ₆ H ₅ O ₂ CH ₃		
C	44,80	44,64
H	2,40	3,17
N	18,66	18,63

Fonde a 169°.

7. *Cloruro di picrile e benzilidenanilina.* — Facendo bollire soluzioni equimolecolari alcooliche di benzilidenanilina e cloruro di picrile, si separano degli aghi gialli appiattiti mentre si sente distintamente l'odore della benzaldeide. Dopo raffreddamento si filtrano alla pompa i cristalli, si lavano con molto alcool e si cristallizzano dall'acido acetico.

All'analisi si hanno dei numeri che corrispondono con quelli calcolati per la picrilanilina già preparata successivamente da Clemm⁽¹⁾ e da A. Einhorn e R. Frey (l. c.). Il punto di fusione da noi trovato 177-178° è identico a quello trovato O. Einhorn e Frey.

1. Gr. 0,1988 di sost. diedero gr. 0,3470 di CO₂ e gr. 0,0554 di H₂ O.
2. Gr. 0,1173 di sost. diedero 19 cm³ di N. (14°,759^{mm}).
3. Gr. 0,1470 di sost. diedero 29 cm³ di N (29,752^{mm}).

Calcolato per		Trovato	
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₂			
C	47,36	47,60	—
H	2,63	3,09	—
N	18,42	—	19,03
			18,04

8. *Azione del cloruro di picrile sulla cinnamilidenanilina.* — Operando sulla cinnamilidenanilina si ottiene aldeide cinnamica riconosciuta all'odore, e la picrilanilina, che fu isolata e purificata come sopra.
Gr. 0,1854 di sost. diedero cm³ 26 di N (27°,760^{mm}).

Calcolato per	Trovato
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₂	
18,42	18,09

(¹) B. 3, 126.