

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

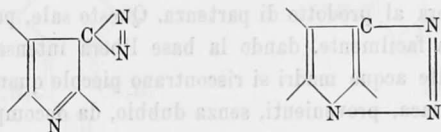
Fisica. — *Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico.* Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

Fisica — *Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati.* Nota del dott. A. GALLAROTTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

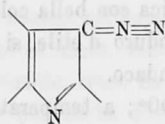
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Trasformazioni di diazopirroli.* (1). Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Alcuni anni, or sono, studiando l'azione dell'acido nitroso sui β -amminopirroli (2), analogamente a quanto era stato fatto da Angeli e D'Angelo sul β -amminofenilindolo (3), pervenni alla preparazione del diazodifenil e del diazotrifenilpirrolo, per i quali ammissi le strutture già proposte pel diazofenilindolo (4).



ed ai quali può spettare anche il nuovo schema recentemente dato da Angeli e Marchetti (5).



Queste sostanze si differenziano notevolmente dai diazocomposti della serie alifatica per la grande stabilità di fronte ai reattivi più energici: basti il ri-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

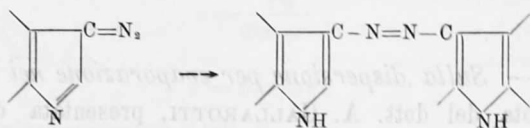
(2) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° semestre, 167.

(3) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

(4) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 2° semestre, 790.

cordare che Castellana e D'Angelo ⁽¹⁾ per trattamento del diazofenilindolo con acido solforico, nitrico, cromatico concentrati ed a caldo ottennero i sali dai quali per azione degli alcali riprecipitavano il diazocomposto inalterato; solo l'azione prolungata dell'acido solforico diluito e bollente li condusse, nel caso del fenilindolo, alla trasformazione del diazocomposto nell'azoderivato.



Allo scopo di vedere se i diazopirroli si comportassero in maniera analoga ho cominciato dallo studiare l'azione dall'acido solforico diluito a caldo, e come termine di ricerca ho scelto il diazotrifenilpirrolo.

Anche in questo caso sembrava probabile che si dovesse arrivare all'azocomposto corrispondente; pur tuttavia non poteva escludersi la possibilità che, perdendo il diazotrifenilpirrolo tutto l'azoto diazoico si fosse arrivato ad un β -ossitrifenilpirrolo, o che invece, data la sua grande stabilità, potesse il diazotrifenilpirrolo stesso rimanere intatto.

L'esperienza non ha corrisposto a nessuna di queste previsioni, giacchè per prolungata ebullizione con acido solforico diluito, in un primo tempo si forma il solfato del diazocomposto, ma, insistendo, si arriva al sale di una nuova base, isomera al prodotto di partenza. Questo sale, per ebullizione con acqua, si idrolizza facilmente, dando la base libera intensamente colorata in rosso cinabro. Nelle acque madri si riscontrano piccole quantità di acido benzoico e di ammoniaca, provenienti, senza dubbio, da decomposizione profonda del prodotto.

Il nuovo corpo mostra la doppia funzione di acido e di base, giacchè dà sali colorati violetti o azzurri con gli acidi concentrati, e passa facilmente in soluzione con potassa alcoolica con bella colorazione violetta; da questa soluzione, per trattamento con ioduro d'etile, si ottiene un bellissimo etere, colorato fortemente in azzurro indaco.

Non fonde nemmeno a 300°; a temperatura più elevata sublima con parziale decomposizione, che può evitarsi, qualora si operi nel vuoto. È facilmente solubile in fenolo.

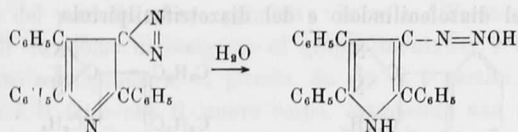
L'analisi dimostrò trattarsi di un isomero del diazocomposto: epperò la facilità con la quale si salifica con potassa alcoolica ed il fatto di fornire un etere, non lascia alcun dubbio che nella sua molecola debba esservi contenuto un idrogeno imminico



(¹) Questi Rendiconti, vol. XV, 2° semestre, 145.

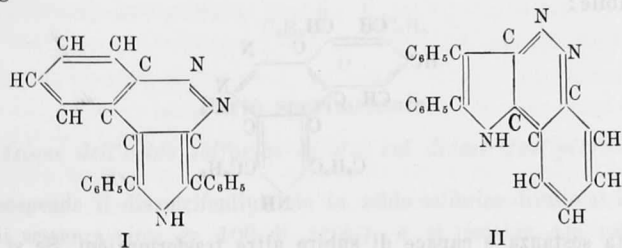
per la formazione del quale avrà dovuto necessariamente concorrere un idrogeno di un radicale fenilico.

La formazione del nuovo composto potrebbe spiegarsi ammettendo che esso prenda origine in seguito ad un processo di idrolisi e susseguente disidratazione, cioè che in un primo tempo il diazo addiziona una molecola di acqua



costituendo in tal modo il gruppo = NH, e che poi la molecola di acqua si elimini tra l'ossidrilile attaccato al gruppo diazoico ed un idrogeno di un fenile vicino.

Seguendo tale interpretazione, siccome nella eliminazione della eliminazione dell'acqua può concorrervi tanto un idrogeno del fenile posto in α' quanto uno del fenile posto in β , ne seguirebbero le due strutture seguenti, nelle quali resterebbe ancora da fissarsi in modo definitivo la posizione dei doppi legami :



Se però si tien conto della facilità con cui i diazocomposti della serie grassa si addizionano ai corpi contenenti doppio o triplo legame fra carbonio e carbonio, ed anche fra carbonio ed azoto, dando origine rispettivamente a derivati del pirrazolo o dell'osotriazolo, come ha trovato Eduard Buchner con le sue fondamentali ricerche (1) e poi anche Pechmann (2), Azzarello (3), Peratoner e suoi allievi (4), io ritengo con molta probabilità che la formazione del nuovo composto debba considerarsi come una reazione avvenuta tra il residuo diazoico ed un doppio legame di un residuo fenilico.

(1) Buchner, Annalen (273), 214 — (358), 1.

(2) Pechmann, Berichte (27), 1890; (33), 3590, 3594.

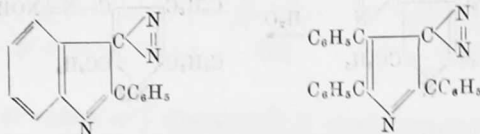
(3) Azzarello, questi Rendiconti, vol. XIV, 285.

(4) Peratoner, questi Rendiconti, vol. XVI, 2º semestre, 237.

Vedasi anche la monografia del Prof. Balbiano nel dizionario di Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, anno 1892, vol. Xº, pp. 53-70.

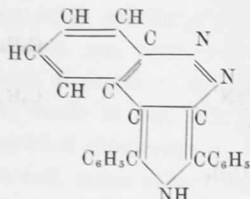
Degno di nota è che, nei casi studiati dai suddetti sperimentatori, si arriva sempre a derivati pentanucleari, mentre nel caso mio deve formarsi un nuovo nucleo esatomico.

Naturalmente, seguendo questa interpretazione, le strutture possibili possono essere diverse; ma, per quello che dirò in seguito, io credo che solo quelle sopraccennate siano da prendersi in discussione. Infatti, se noi paragoniamo le due formule del diazofenilindolo e del diazotrifenilpirrolo



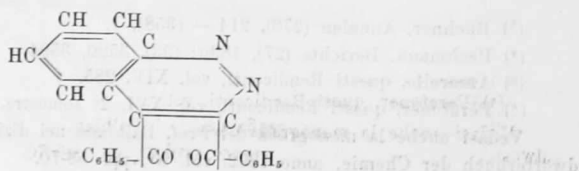
si vede subito che la parte della molecola che porta il gruppo diazoico è identica.

Però, siccome nell'azione dell'acido solforico sul diazofenilindolo, Castellana e D'Angelo ottennero l'azoderivato, è chiaro che il gruppo diazoico non reagisce col fenile posto in α . Ne segue perciò che nel caso del diazotrifenilpirrolo la reazione deve compiersi fra gruppo diazoico ed il fenile posto in β ; e quindi delle due formule solamente la prima si presenta come la più probabile:



Questa sostanza è capace di subire altre trasformazioni. Se si scioglie in acido acetico glaciale e poscia si tratta a freddo con qualche goccia di acido nitrico, dapprima il colore violetto della soluzione diventa più intenso, ma subito dopo si ha sviluppo di vapori rossi, ed il liquido si scolora. Si arriva così ad un prodotto di color giallo cedrina, che si ottiene anche trattando la sostanza solida con poco acido nitrico D. 1.40, ovvero per azione del nitrito sodico sul prodotto sciolto in acido acetico.

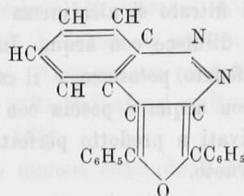
Le analisi ed il comportamento di fronte alla fenilidrazina ed all'idrazina dimostrarono trattarsi di un dichetone formatosi in seguito ad apertura ed ossidazione del nucleo pirrolico, e la sua struttura può essere rappresentata dalla formula:



Questa sostanza a sua volta è capace di trasformarsi. Se la sua soluzione acetica si tratta con polvere di zinco, il colore giallo di essa passa immediatamente al rosso; e se la soluzione non è abbastanza diluita, si separa un prodotto in aghetti rossi. Il nuovo composto deriva dal dichetone per eliminazione di un atomo di ossigeno; l'altro atomo residuale lega i due atomi di carbonio, costituendo un nuovo nucleo che, senza dubbio, ha struttura analoga a quella del prodotto rosso primitivo: la sola differenza risiede nella sostituzione di un atomo di ossigeno, al gruppo imminico, e la sostanza sarebbe il furano corrispondente al pirrolo, da cui si è partito.

Notevole è il fatto che il nuovo corpo, assumendo una struttura analoga a quella della sostanza originaria, riacquista quasi le proprietà della stessa. Ed infatti: si presenta colorato in rosso, fonde e poi sublima, è solubilissimo in fenolo, cogli acidi forti dà sali colorati intensamente in azzurro, e per trattamento con acido nitrico rigenera il dichetone.

La sua struttura può rappresentarsi con lo schema seguente:



Parte sperimentale

Azione dell'acido solforico diluito sul diazotrifetilpirrolo.

Si sospende il diazotrifetilpirrolo in acido solforico diluito al 25% (per gr. 10 di sostanza circa gr. 100 di acido), e si riscalda con refrigerante a ricadere. Dapprima il diazocomposto di colore rosso bruno passa al giallo, trasformandosi nel sale corrispondente: ma insistendo nel riscaldamento, la massa diventa molle, assume aspetto pecioso, e tale si mantiene per molte ore, fino a che ritorna solida sotto forma di scagliette di color verde cupo con riflessi violetti, impartendo al liquido una colorazione verde per piccole quantità di prodotto che passa in soluzione. La reazione si compie lentamente; occorre perciò riscaldare per molte ore, circa 36, qualora si voglia arrivare ad un discreto rendimento. Dopo si lascia raffreddare; si filtra ed il residuo si lava con acqua, fino a che le acque di lavaggio passino lievemente colorate.

In tal modo si ha un prodotto costituito dal miscuglio dei sali, cioè solfato del diazocomposto assieme col solfato della nuova base. La separazione diretta di essi non può effettuarsi, essendo insolubili in tutti i solventi; però, bolliti con acqua, questi sali si idrolizzano, e si ottiene un prodotto di color rosso bruno che venne depurato nel seguente modo:

Anzitutto si bolle con alcool ordinario, nel quale solvente passa in soluzione il diazocorpo, mentre l'altro rimane indisciolto; poscia questo si cristallizza un paio di volte dall'alcool amilico bollente, e così si separa in belle scagliette, splendenti intensamente colorate in rosso. Però questo metodo non è consigliabile, giacchè, essendo il prodotto poco solubile anche a caldo, è necessario insistere nel riscaldamento, ciò che conduce ad una parziale resinificazione.

Per tal ragione ho trovato più comodo sciogliere il prodotto in potassa alcoolica, dove passa facilmente in soluzione con intensa colorazione violetta; si diluisce con alcool assoluto, e si filtra. Per azione di anidride carbonica, dal filtrato si separa il prodotto assieme a carbonato potassico; si raccoglie su filtro, si lava con alcool fino a che questo passi quasi incolore, indi si lava con acqua e si completa il lavaggio con nuovo alcool. Rimane così indietro la sostanza, che, sottoposta una seconda volta allo stesso trattamento, si ha pura.

Anche il fenolo si presta allo scopo. Il prodotto si scioglie in fenolo fuso, si filtra a caldo, ed il filtrato si alcalinizza con soluzione acquosa di potassa caustica e poscia si diluisce con acqua. In tal modo il fenolo passa in soluzione sotto forma di fenato potassico, e il corpo rimasto indisciolto, si raccoglie su filtro, si lava con acqua e poscia con alcool.

Qualora non si sia arrivati a prodotto perfettamente puro, si può ricorrere alla sublimazione nel vuoto.

Qualunque sia il processo seguito, la sostanza si presenta sempre in scagliette di color rosso cinabro, più o meno sviluppate.

Trattato con acidi forti, dà sali insolubili colorati in azzurro; con potassa alcoolica si scioglie con bella colorazione violetta: però tanto nell'uno che nell'altro caso il semplice contatto dell'acqua idrolizza questi sali rigenerando il prodotto. Scaldato a 100° con acido solforico concentrato, dà un prodotto solubile in acqua, che in soluzione acida è violetto, in soluzione alcalina diviene rosso; le soluzioni neutre sono gialle.

Le analisi eseguite sulla sostanza purificata in diverse maniere, diedero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{15}N_3$.

	Trovato		Calcolato
C	82,17	81,93	82,24
H	5,08	5,05	4,64
N	12,70	12,71	13,08

Etere etilico.

Del prodotto precedente preparai il corrispondente etere. A tale scopo alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio aggiunsi una molecola di sostanza rossa, e nella soluzione versai una molecola (in leggero eccesso) di ioduro di etile. Riscaldai quindi a. b. m. per circa un'ora; il colore dal vio-

letto passò all'azzurro ed al fondo del recipiente si separò una sostanza bruna. Lasciai raffreddare e filtrai, ottenendo così l'etere, che, cristallizzato dall'alcool assoluto, si ebbe in bellissimi aghetti splendenti, colorati fortemente in azzurro indaco. Fonde a 181°, ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_3(C_2H_5)$.

	Trovato	Calcolato
C	82,69	82,52
H	5,58	5,44
N	11,90	12,03

Azione dell'acido nitrico sul prodotto rosso.

Dichetone.

Il prodotto si scioglie in acido acetico glaciale, nel qual solvente passa in soluzione colorando il liquido in violetto. Per aggiunta di poche gocce di acido nitrico, il colore diviene più intenso: ma dopo pochi minuti si ha sviluppo di vapori nitrosi ed il liquido si scolora.

Per aggiunta di acqua, si separa un prodotto di color giallo bruno che, cristallizzato un paio di volte dall'alcool etilico, si ottiene in cristalli ben sviluppati che fondono a 163°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_2O$.

	Trovato		Calcolato
C	77,82	77,90	78,10
H	4,38	4,45	4,14
N	8,38	8,36	8,28

Il prodotto con acido solforico concentrato si scioglie con colorazione azzurra.

Azione dell'idrazina sul dichetone.

Allo scopo di identificarlo meglio, lo trasformai nella corrispondente azina. Il prodotto venne sciolto a caldo in alcool, e poscia diluito con acqua sino a lieve intorbidamento; aggiunsi quindi una soluzione di solfato d'idrazina resa alcalina con potassa ed agitai fortemente. Si separò subito una polvere cristallina gialla, che, raccolta su filtro e lavata con acqua, per cristallizzazione dall'alcool, si ebbe in aghetti di color giallo d'oro che fondono a 240°. L'azina sublima indecomposta, e con acido solforico concentrato dà un sale colorato in rosso, che per aggiunta di acqua si idrolizza facilmente.

L'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_4$.

	Trovato	Calcolato
N	16,76	16,66

Riduzione del dichetone.

La sostanza venne sciolta in acido acetico glaciale, nel qual solvente passò con colorazione gialla; poscia vi aggiunsi a piccole porzioni polvere di zinco. Immediatamente il colore della soluzione divenne rosso e quando la colorazione non si intensificò ulteriormente si filtrò. Per aggiunta di acqua il liquido lasciò separare un prodotto rosso che raccolto su filtro e lavato con acqua, dopo averlo seccato all'aria, venne cristallizzato o dal benzolo o dall'acido acetico.

Si ebbe così in aghetti rossi splendenti, che fondono a 195°, e che per lieve aumento di temperatura sublimano inalterati; sono solubilissimi in fenolo, e con acido cloridrico o solforico concentrato danno sali intensamente colorati in azzurro. Impiegando però acido nitrico dapprima si forma il sale; ma subito si ha sviluppo di vapori nitrosi, e si rigenera il dichetone.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_2O$.

	Trovato	Calcolato
C	81,90	81,98
H	4,51	4,35
N	8,70	8,64

Continuerò lo studio di queste trasformazioni.

Chimica. — Sulla fabbricazione della ghisa malleabile (1).

Nota di F. GIOLITTI, F. CARNEVALI e G. GHERARDI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un interessante lavoro sul processo di affinazione della ghisa solida, pubblicato alcuni mesi or sono (2), il prof. Wüst di Aachen osserva giustamente come ben poco sia noto finora intorno all'importante processo largamente applicato nell'industria per la fabbricazione della così detta ghisa malleabile.

Ora, avendo avuto occasione negli ultimi due anni di studiare con cura tale processo appunto nelle condizioni nelle quali è applicato nell'industria, nè parendoci del tutto giustificate alcune delle deduzioni e delle ipotesi del Wüst, crediamo opportuno far conoscere i risultati delle nostre osservazioni.

A tale scopo — a fine di evitare inutili ripetizioni — citiamo soltanto alcuni esempi, scegliendo, fra i numerosissimi casi studiati, quelli che si riferiscono ad esperienze eseguite in condizioni meglio definite di quanto non avvenga abitualmente nella pratica.

(1) Ricerche eseguite nell'Officina Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C., e nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) F. Wüst, *Ueber die Theorie des Glühfrischens*. Metallurgie. V (1908), pp. 7-12.