

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

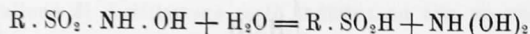
1909

pel mentone lo osservammo alcuni anni or sono ⁽¹⁾ con lo stilbene, che esposto in tubi chiusi in soluzione benzolica si polimerizza dando luogo alla formazione del distilbene, mentre esposto al sole in presenza dell'aria si autossida per dare origine ad aldeide ed acido benzoico. Una analoga assai interessante osservazione è stata recentemente pubblicata relativamente ad un idrocarburo più complesso, il difenilottatetrene, da H. Stobbe ⁽²⁾, il quale assai opportunamente pone in rilievo l'influenza dell'ossigeno nelle azioni chimiche provocate dalla luce.

Infine ringraziamo i dottori Mario Forni e Ugo Pestalozza che ci prestarono il loro valido aiuto in queste ricerche.

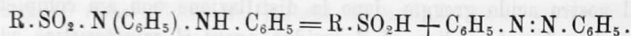
Chimica. — *Sopra un modo di formazione della benzoilfenilidrazina* ⁽³⁾. Nota del Corrispondente **A. ANGELI** e del dott. **V. CASTELLANA**.

Ancora qualche anno addietro abbiamo dimostrato che nell'azione degli alcali sopra gli acidi solfoildrossammici, si forma l'acido solfinico e che contemporaneamente, con tutta probabilità, si libera la biossiammoniaca:

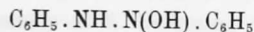


che facilmente si può fissare p. e. alle aldeidi, quando queste siano presenti; in caso diverso perde acqua per dare protossido di azoto.

Data la grande analogia di comportamento che si riscontra fra i derivati dell'idrossilammina da una parte e quelli dell'idrazina dall'altra, ancora l'anno scorso abbiamo posto in rilievo che senza dubbio è da intendersi nello stesso modo anche la trasformazione studiata parecchio tempo fa, da Hantzsch e Glogauer ⁽⁴⁾:



Naturalmente anche in questo caso si può ammettere la formazione di un prodotto intermedio:



il quale perdendo acqua darebbe origine all'azobenzolo.

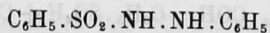
⁽¹⁾ Questi Rendiconti, serie V, vol. 12, II, pag. 529 (1903) e Gazzetta Chimica, vol. 34, II, pagg. 143 e 144 (1909).

⁽²⁾ Berichte 42, pag. 565 (1906).

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

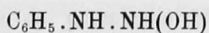
⁽⁴⁾ Berliner Berichte XXX (1897), 2548.

Restava quindi da prendersi in esame il derivato della fenilidrazina, la benzolsolfonfenilidrazina:

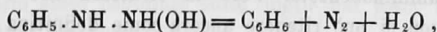


preparata per la prima volta da Emilio Fischer (1) ed in seguito, e per altra via, da altri autori.

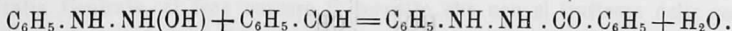
I dati forniti dalla letteratura ci hanno subito fatto presentire che anche questa sostanza doveva comportarsi in modo analogo; per azione degli alcali dapprima fornisce un sale il quale viene successivamente decomposto con sviluppo di azoto e formazione di benzolo ed acido benzosolfonico. Evidentemente anche in questo caso il termine intermedio:



è dotato di grande instabilità:



e perciò noi cercammo di fissarlo, come a suo tempo avevamo già fatto per la biossiammoniacca, operando la decomposizione in presenza di una aldeide. Impiegando l'aldeide benzoica era da aspettarsi la formazione di benzoilfenilidrazina;



L'esperienza ha confermato la nostra previsione.

La benzolsolfonfenilidrazina venne preparata secondo il metodo di Fischer, facendo reagire sopra una soluzione di fenilidrazina, in etere assoluto, il cloruro dell'acido benzosolfonico. Impiegammo prodotti puri provenienti da Kahlbaum, ed arrivammo ad un prodotto che ha i caratteri di quelli descritti nella letteratura; solamente, il punto di fusione 158° è alquanto più elevato di quello che viene riferito.

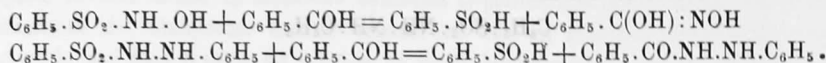
L'analisi però non lascia dubbio sopra la sua identità e purezza.

Il prodotto venne sciolto in alcool insieme a benzaldeide e quindi addizionato di poca potassa; riscaldando lievemente si osserva sviluppo gassoso, finito il quale, per aggiunta di acqua si separa un olio che dopo poco tempo si rapprende in una massa semisolida. Questa, lavata con etere di petrolio, che esporta la benzaldeide ancora inalterata, lascia indietro una massa bianchissima che ha i caratteri e la composizione della benzoilfenilidrazina.

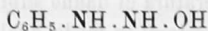
Evidentemente l'azione dell'aldeide benzoica sopra l'acido benzosolfodrossammico e sopra la benzolsolfonfenilidrazina procedono in modo analogo:

(1) Berliner Berichte VIII (1875), 1007.

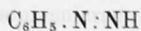
nel primo caso si forma l'acido idrossammico, nel secondo la fenilidrazide (1):



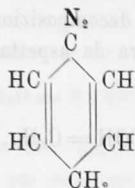
Che il termine intermedio:



possa perdere una molecola di acqua per dare la fenildiimide:



è poco probabile, perchè una sostanza cui viene attribuita questa formola è stata preparata qualche anno addietro da Vaubel (2) riducendo, in mezzo alcalino, il diazaminobenzolo. Però la struttura che Vaubel assegna a questo prodotto, non si può ritenere ancora come definitiva e quindi non si può escludere che esso possa avere una costituzione:



analoga a quella dei diazocomposti alifatici.

Ringraziamo il laureando sig. Roberto Ferrero il quale ha eseguito una parte delle esperienze che si riferiscono al presente lavoro.

Chimica. — *Sopra la reazione delle aldeidi.* Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. V. CASTELLANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Per azione dell'acido benzosolfoidrossammico sopra la benzosolfonfenilidrazina, in mezzo alcalino, si formano piccole quantità di azobenzolo e di un olio che ha i caratteri della diazobenzolimide. In questa occasione ho potuto osservare che la diazobenzolimide reagisce facilmente anche sugli indoli e pirroli per dare prodotti che verranno studiati in questo Laboratorio.

A. ANGELI.

(2) Berliner Berichte XXVIII (1900), 1711.