

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

usato da Hardy era meno puro del mio; basta infatti una traccia d'un elettrolito qualsiasi per abolire il trasporto elettrico di esso.

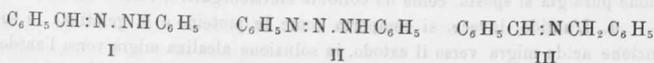
Come gli elettroliti producano questo effetto, non è facile dire; in ogni modo, discuterò questo problema in un'altra mia pubblicazione.

Per ora mi basti rilevare che un fatto simile non poteva essere osservato lavorando sui colloidi metallici o anorganici in generale, perchè questi precipitano a ogni aggiunta di elettrolito; e d'altro canto era notissimo che i colloidi proteici assumono cariche elettropositive negli acidi ed elettronegative negli alcali. Il fatto non poteva essere osservato che in un colloide, qual'è il glicogeno, stabilissimo sia in presenza, sia in assenza di elettroliti, e che, come hanno mostrato le mie ricerche, non assume cariche nè elettropositive nè elettronegative.

Come si vede, quindi, il problema da discutere è in realtà doppio: 1) in che modo gli elettroliti (acidi, basi, sali neutri), aggiunti a una soluzione acquosa di glicogeno purissimo, ne aboliscono il trasporto anodico, che esso normalmente presenta; 2) come mai, se il glicogeno purissimo presenta già un trasporto anodico, vale a dire si mostra fornito di cariche elettronegative. L'aggiunta di acidi diversi in qualsiasi proporzione non è capace di conferirgli cariche elettropositive e quindi di invertire la direzione del suo trasporto.

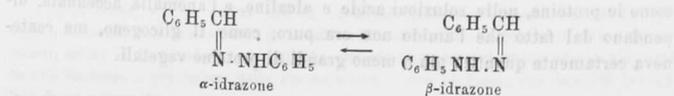
Chimica. — *Sulle relazioni del α -benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate* (1). Nota di R. CIUSA e U. PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il benzalfenilidrazone I sta in relazione con due altre sostanze: la benzolazoanilide II e la benzilidenbenzilamina III



colle quali, per le ben note ricerche di Bruni, esso deve essere isomorfo.

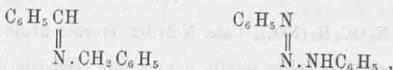
Il benzalfenilidrazone esiste, come è noto, in due modificazioni: l' α -idrazone (PF 156°), ed il β -idrazone (PF 136°), ai quali spetta rispettivamente la configurazione:



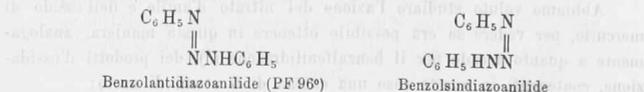
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

L' α -idrazone è il più stabile ed è quello che si ottiene per azione della fenilidrazina sulla benzaldeide; il β -idrazone si ottiene, come ha trovato J. Thiele, dall' α -idrazone per azione dell'anidride acetica, è assai instabile e si trasforma colla massima facilità nella modificazione ordinaria, l' α -idrazone (1).

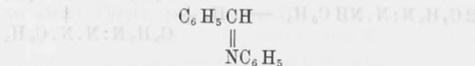
L'isomorfismo fra l' α -benzolidrazone e la benzilidenbenzilamina fu dimostrata da M. Padoa (2). Per il diazoamidobenzolo, la questione fu risolta ricorrendo all'artificio di far cristallizzare l' α -idrazone da una soluzione non satura di diazoamidobenzolo in ligroino: in questa maniera si ottennero dei cristalli omogenei colorati in giallo od in giallo-bruno a seconda della concentrazione della soluzione di diazoamidobenzolo, che costituivano evidentemente la soluzione solida, e contenevano in due esperienze rispettivamente 1,57 e 4,92% di diazoamidobenzolo (3) e fondevano a 155° e 152°. Alla benzilidenbenzilamina ed alla benzolazoanilide (diazoamidobenzolo) debbono spettare quindi rispettivamente le formule



ciò che sta in accordo con quanto si ammetteva sinora. Il diazoamidobenzolo può esistere infatti in due modificazioni: una, il comune diazoamidobenzolo stabile (PF 96°); l'altra quello, instabile (punto di esplosione 75°). A questi due corpi A. Hantzsch aveva assegnato, in seguito alle sue considerazioni sulle isomerie dei composti diazoici, rispettivamente le formule (4)



Per ciò che si riferisce alla configurazione delle basi di Schiff, l'unico criterio che può servire a stabilirla è la formazione di soluzioni solide con corpi di configurazione già nota. Bruni è riuscito in tal modo ad assegnare alla benzilidenanilina la configurazione *trans* (5)



che sembrerebbe dunque la configurazione ordinaria delle basi di Schiff (6).

(1) J. Thiele e R. Howson Pickard, *Berichte*, 31, 1249.

(2) *Questi Rendiconti*, XVIII, 1°, 694.

(3) Queste esperienze furono eseguite assieme col dottor Padoa (l. c.) che ha anche descritto più dettagliatamente le esperienze.

(4) *Berichte*, 27, 1857.

(5) *Gazz. Chim. It.*, 34, 2°, 464, (1904).

(6) Vedi, per la conoscenza dell'argomento, A. Hantzsch e O. Schwale, *B. 34*, 822; lo stesso e R. Witz, *B. 34*, 841.

Abbiamo pur voluto vedere se tra l' α -benzaldrazone ed il diazoamidobenzolo (PF 96°), che si può considerare come il fenilidrazone del nitrosobenzolo (1), fosse possibile riscontrare un'analogia nel contegno chimico.

Coll'acido picrico e col cioruro di picrile si ottennero infatti, in soluzione benzolica, i rispettivi composti d'addizione colorati intensamente in bruno, come i corrispondenti composti degli aldeidofenilidrazoni aromatici, ma che sono quanto mai instabili.

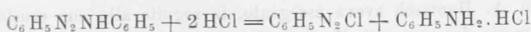
Per azione invece dell'acido picrico (una mol.) in soluzione alcoolica (alcool a 96°) sul diazoamidobenzolo (una mol.), si ha immediatamente un precipitato bruno polveroso (del picrato?) che in pochi minuti sparisce e si trasforma in un precipitato formato da aghi appiattiti lucenti, che altro non sono se non il picrato di diazobenzolo (punto di esplosione 85°):

gr. 0.0972 di sost. diedero cc. di N 17.6 misurati a 12° e 756 mm.
gr. 0.1074 " " " " " 19.5 " " 10,5° e 744 "

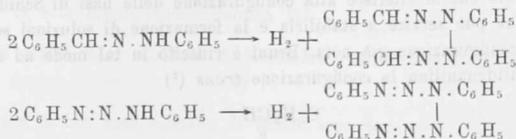
$C_6H_5N_2OC_6H_2(NO_2)_3$ Calc. N 21,02 Trovato 21,38; 21,24.

Questo metodo potrebbe servire a preparare comodamente, ed in brevissimo tempo, il picrato di diazobenzolo.

Evidentemente l'acido picrico agisce sul diazoamidobenzolo, come agisce per es. l'acido cloridrico



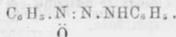
Abbiamo voluto studiare l'azione del nitrato d'amile e dell'ossido di mercurio, per vedere se era possibile ottenere in questa maniera, analogamente a quanto accade per il benzalidrazone (2), dei prodotti d'ossidazione, contenenti in questo caso una catena di 6 atomi di azoto:



(1) Per azione della fenilidrazina sul nitrosobenzolo, si ottiene sì diazoamidobenzolo



ma solamente come prodotto secondario; come prodotto principale si ottiene invece il diazoossiamidobenzolo



Bamberger e Stiegelmann. B. 32, 3554.

(2) Vedi i lavori di G. Minunni e allievi, Gazz. Chim., annate 1892-1899; e H. v. Pechmann, B. 26, 1045.

Col nitrito d'amile, la reazione è molto complessa: l'unico prodotto che siamo riusciti ad identificare è il nitrato di diazobenzolo. Questa sostanza si ottiene aggiungendo alla soluzione eterea di diazoamidobenzolo il nitrito di amile e lasciando a sè il miscuglio della reazione. Si separa in tal modo il nitrato di diazobenzolo sotto forma di una polvere cristallina (P. esplosione 90°) solubile in acqua.

gr. 0,1258 di sost. diedero gr. 0,1976 di CO₂ e gr. 0,0420 di H₂O

C ₆ H ₅ N ₂ ONO ₂	Calc. C: 43,11	H: 3,00
Trovato •	42,83	• 3,70

Per copulazione con β-naftolo, si ottenne in soluzione alcalina il benzol-azo-β-naftolo (PF 134°).

L'ossido di mercurio fu fatto agire sul diazoamidobenzolo in soluzione cloroformica scaldando a ricadere per mezz'ora. Non si ebbe alcuna riduzione dell'ossido di mercurio: si notò invece che l'ossido aumentava di volume e diventava più giallo. Si decantò il cloroformio, ed il residuo si fece bollire con molto benzolo, in cui la nuova sostanza è un poco solubile a caldo. Per raffreddamento della soluzione benzolica filtrata si ottennero degli aghetti giallo-oro fondenti a 232°, che all'analisi diedero dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un sale mercurico del diazoamidobenzolo:

gr. 0,2099 di sost. diedero gr. 0,0828 di HgS	
gr. 0,1556 di sost. diedero 19,7 cc. di N misurato a 23° e 762	
(C ₆ H ₅ N ₃ C ₆ H ₅) ₂ Hg	Calc. Hg 33,74 ; N 14,18
Trovato •	33,99 • 14,29

Questo diverso contegno del diazoamidobenzolo dal benzalidrazone corrisponde al carattere acido dei diazoamidocorpi, di fronte a quello debolmente basico degli idrazoni.

Non disperiamo di giungere al prodotto di ossidazione contenente la catena di sei atomi d'azoto, per altre vie (1).

(1) Nel corso di alcune nostre ricerche sui diazoamidocorpi, abbiamo avuto occasione di determinare il peso molecolare del diazoamidobenzolo in azoossibenzolo: i valori trovati sono normali.

Solv.	Sostanza	Conc.	d	PM (K=85)
7,095	0,0410	0,5779	0,275	178,6
"	0,0874	1,2320	0,600	174,5
"	0,1546	2,1790	0,985	187,8
"	0,2068	2,91	1,315	188,1

C₆H₅N₃HC₆H₅ = 197