

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

monica della causa, e dove niuna modificazione del bacino è possibile, le sesse saranno meno appariscenti ed anche non compariranno. Che la risonanza non richieda un sincronismo perfetto, lo si vede alle piccole alterazioni dei periodi quali succedono al variare della sedimentazione, della precipitazione, ecc.

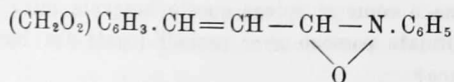
Ritornando alla formola (13) se lo smorzamento non è forte, per la (6) sarà piccolissimo h , e la formola (13) potrà ulteriormente semplificarsi fino a diventare:

$$(14) \quad Y_m = \frac{2}{\sigma} y_m h.$$

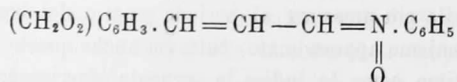
L'applicazione di queste formole (9); (13); (14), che legano l'ampiezza di moto della sessa all'ampiezza del moto perturbatore, ha un interesse meteorologico e geodinamico, potendosi con esse decidere quale tra le ipotesi sulla causa delle sesse sia la preferibile.

Chimica. — *Sul comportamento di alcuni derivati della fenilidrossilammina* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

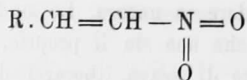
Come venne recentemente dimostrato ⁽²⁾, il nitrosobenzolo reagisce sul safrolo per dare un prodotto, che è identico a quello che si può preparare dalla fenilidrossilammina ed aldeide biossimetilencinnamica; la sostanza si deve perciò considerare come una N-fenilossima della forma



ovvero con maggior probabilità, come ha posto in rilievo il prof. Angeli:



la quale dà anche ragione dell'intenso colore giallo del prodotto; tale colore è appunto dovuto ai doppi legami presenti nella molecola, e corrisponde alle stesse colorazioni che si osservano nei nitroderivati non saturi:



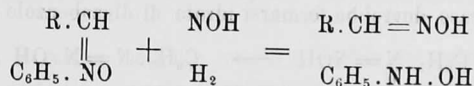
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° semestre, pag. 650.

Che la presenza del doppio legame fra carbonio e carbonio sia necessaria alla comparsa del colore, vien provato dal fatto che gli analoghi derivati delle aldeidi benzoica e fenilacetica sono bianchi. Non solo, ma dalle ricerche che finora ho eseguite, risulterebbe che il doppio legame deve essere situato prossimo al residuo aldeidico e nella catena laterale: infatti anche il β -ciclocitral⁽¹⁾ aldeide non satura, ma che contiene il doppio legame nell'anello idroaromatico, fornisce un composto privo di colore.

Anche la cosiddetta benzoinacetaleide, che, come si sa, deve venir considerata come un derivato ossimetilenico, si condensa con la fenilidrossilammina per dare una sostanza di color aranciato; il suo comportamento però differisce da quello dei precedenti, soprattutto nella sua stabilità alla luce.

Tutti questi eteri N-fenilici per azione dell'idrossilammina subiscono una specie di idrolisi e danno nettamente fenilidrossilammina e l'ossima corrispondente all'aldeide da cui si è partiti:

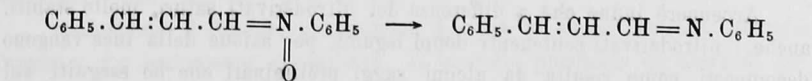


Come fu posto in rilievo nel lavoro citato, gli eteri fenilici delle ossime vengono facilmente alterati dalla luce e bastano pochi minuti di insolazione per avvertire la formazione di nitrosobenzolo e dell'aldeide.

In seguito all'importanza che hanno acquistato queste ricerche, soprattutto per merito dei magnifici studi di G. Ciamician e P. Silber, io ho iniziate alcune esperienze allo scopo di determinare i prodotti che in tal modo si formano.

Per rendere più semplice la reazione io non ho impiegato solventi ed ho operato in tubi in cui avevo fatto il vuoto per evitare l'ossigeno dell'aria, oppure in recipienti aperti.

In tal modo ho potuto constatare che il composto ottenuto dall'aldeide cinnamica, rigenera in parte l'aldeide ed in gran parte perde l'atomo d'ossigeno per fornire la base di Schiff:

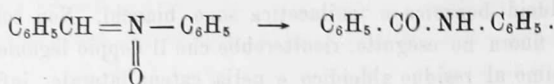


Contemporaneamente si formano una resina e piccole quantità di altri prodotti, che non ho potuto identificare per la loro scarsità.

In tutti i casi si avverte anche odore di isonitrile.

⁽¹⁾ Il β -ciclocitral che ha servito per queste esperienze, ci venne regalato dalla Casa Haarmann e Reimer di Holzminden; come ha trovato il prof. Angeli, quest'aldeide non reagisce con la biossiammoniaca.

All'aria invece il derivato dell'aldeide benzoica forma del pari aldeide e nitrosobenzolo, ma insieme all'isomera benzanilide:

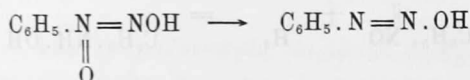


Contemporaneamente si formano piccole quantità di azosibenzolo, o-ossi-azobenzolo e dibenzanilina.

La benzanilide venne ottenuta anche da G. Ciamician e P. Silber per azione della luce sopra un miscuglio di nitrobenzolo e di benzaldeide (¹).

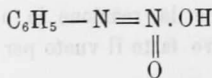
Il processo di riduzione constatato per il derivato cinnamico era da aspettarsi che si verificasse anche nel caso di un composto, che presenta delle analogie di struttura, la nitrosofenilidrossilammina, che però ho impiegata sotto forma di sali, giacchè la sostanza libera, come ha trovato Bamberger (²), subisce una decomposizione molto complicata.

In questo caso dovrebbe formarsi idrato di diazobenzolo:



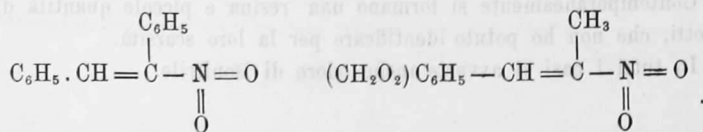
e che la reazione proceda in questo modo ho potuto stabilirlo esponendo alla luce una soluzione alcalina di nitrosofenilidrossilammina in presenza di α .naftolo: in tal modo si forma il benzolazonaftolo, ed il processo è così rapido che potrebbe trovar applicazione nella fotografia.

Più lenta è invece la reazione quando si impieghino i sali della fenil-nitrammina isomeri con i precedenti:



È da notarsi che anche il sale sodico della nitrosofenilidrossilammina, per azione della luce, e soprattutto in soluzione acquosa, fornisce rapidamente nitrosobenzolo.

Accennerò infine che a differenza dei nitroderivati saturi, molto stabili, anche i nitroderivati contenenti doppi legami, per azione della luce vengono decomposti, come risulta da alcuni saggi preliminari che ho eseguiti sul 7-nitrostilbene e sul piperonalnitroetano:



(¹) Berliner Berichte, XXXVIII (1905), pag. 1176.

(²) Berliner Berichte, XXVII (1894), pag. 1548.

In questi casi per azione della luce il colore dal giallo passa al bruno, si formano aldeide benzoica e rispettivamente piperonalio, acido benzoico e si sviluppa acido nitroso.

Nel caso del nitrostilbene si osserva in principio una colorazione verde, il qual fatto accennerebbe alla probabile formazione di un nitrosoderivato, e perciò ad un processo di riduzione analogo a quelli prima osservati.

Etere N. fenilico dell'ossima del β . ciclocitrato. — Si posero a reagire gr. 1 di fenildrossilammina con gr. 1,4 di β . ciclocitrato: la soluzione avvenne lentamente con leggero raffreddamento: il recipiente fu chiuso alla fiamma e lasciato a sè all'oscuro. Dopo qualche giorno la soluzione si raprese in una massa cristallina, che venne asciugata su piastra porosa. In altra preparazione da maggior quantità di prodotti, presi in proporzioni equimolecolari, i cristalli si asciugarono alla pompa: le acque madri sciropose odoravano fortemente di ciclocitrato e contenevano fenildrossilammina, ma chiuse di nuovo ermeticamente e lasciate a sè all'oscuro non hanno dato altri cristalli.

La sostanza è molto solubile anche a freddo nei solventi ordinari e solo da etere di petrolio a punto d'ebullizione basso potei ottenerla pura per analisi, in aghi incolori sottili e lunghi, che fondono a 109° - 110° .

Gr. 0,1062 di sostanza, dettero cc. 5,5 di azoto a 18° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{21}NO$
N	6,02	5,76

È instabile al permanganato, col quale a caldo svolge nitrosobenzolo: con acido solforico diluito si idrolizza con gran facilità: esposta alla luce solare si resinifica rapidamente con sviluppo di nitrosobenzolo⁽¹⁾ svolgendo odore di ciclocitrato e d'isonitrile.

Ossima del β . ciclocitrato. — A gr. 2,43 del composto descritto sciolto in alcool si aggiunge la soluzione di gr. 1,4 di cloridrato di idrossilammina e di gr. 1,06 di carbonato sodico in poca acqua: per completare la reazione conviene infine riscaldare a b. m.

Raffreddato il liquido, con eccesso d'acqua si separa un olio denso e pesante, che lentamente cristallizza. Il prodotto purificato da etere di pe-

(¹) Lo sviluppo di nitrosobenzolo, non sempre distinguibile all'odore per causa delle aldeidi che contemporaneamente si formano, fu accertato in queste esperienze servendosi di strisce di carta da filtro imbevute di un miscuglio preparato di fresco di due soluzioni acquose diluitissime: di cloridrato di idrossilammina con la corrispondente quantità di carbonato sodico e di α .naftolo in soda. In presenza anche di tracce di nitrosobenzolo nell'aria, le cartine si colorano subito nel rosso-carnicino caratteristico del benzolazonaftolo: la formazione di questa sostanza è dovuta all'idrato di diazobenzolo che prende origine dall'azione del nitrosobenzolo sull'idrossilammina.

torio si ottiene sotto forma di grossi cristalli romboidali, incolori, rifrangenti col p. f. 84° : ha un odore caratteristico, che ricorda quello della mentonosima, ed è molto volatile in corrente di vapore. Si scioglie un poco anche in acqua a caldo: è solubilissimo negli ordinari solventi; viene idrolizzato anche esso con gran facilità dagli acidi.

Gr. 0,1335 di sostanza dettero cc. 10,2 di azoto a 26° e 768 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{17}ON$
N	8,59	8,38

Un prodotto identico ottenni partendo da gr. 2 di ciclocitrato e ponendolo a reagire in alcool con gr. 2 di cloruro d'idrossilammina e gr. 1,4 di carbonato sodico sciolti in pochissima acqua. Dopo aver bollito a ricadere per un'ora e mezza, distillata la maggior parte del solvente, per aggiunta d'acqua in eccesso, si separò un olio dall'odore caratteristico sopra notato: a contatto di un cristallino dell'ossima dette bellissimi ed abbondanti cristalli, che riscontrai del tutto identici a quelli dell'ossima medesima.

Semicarbazone del β . ciclocitrato. — Aggiungendo gr. 2 di β . ciclocitrato alla soluzione in poca acqua di gr. 2 di cloridrato di semicarbazide e di gr. 2 di acetato sodico cristallizzato, si notò, agitando, un lieve riscaldamento. Si diluì poi con alcool fino ad ottenere un liquido limpido e infine con qualche goccia d'acqua sino ad intorbidamento incipiente. Lasciando tutto a sè cominciarono a separarsi lentamente fiocchi cristallini incolori, che dopo due giorni vennero raccolti e, lavati prima con alcool diluito poi abbondantemente con acqua, furono cristallizzati ripetutamente dal benzolo, nel quale si sciolgono pochissimo a freddo. Si ottenne così un feltro di aghi sottilissimi e lunghi, incolori, p. f. 209° con leggero sviluppo gassoso.

gr. 0,0840 di sostanza, dettero cc. 15,2 di azoto a 26° e 769 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{19}N_3O$
N	20,38	20,10

Anche questo derivato per idrolisi rigenera facilmente l'aldeide ⁽¹⁾.

Dalle acque madri, diluendo con acqua precipita anche del ciclocitral inalterato.

Per spiegare il fatto che il ciclocitrato reagì in tutti questi casi con lentezza ed incompletamente, basterà richiamare che esso è un'aldeide ciclica ortobisostituita e, come ha dimostrato V. Meyer e più recentemente Stewart ⁽²⁾, tali sostituenti ostacolano o ritardano le reazioni. In accordo con

⁽¹⁾ F. Tiemann (Berliner Berichte, XXXIII, [1900] pag. 3719) descrive un semicarbazone del β . ciclocitral, da lui ottenuto in soluzione acetica, che fonde a 166° - 167° .

⁽²⁾ Journ. of Chem. Soc., LXXXVII (1905), Trans. pag. 185 ed ibidem, pag. 410.

ciò L. Bouveault trovava recentemente ⁽¹⁾ che per eterificare l'acido α . ciclo-geranico occorre trattare il suo sale sodico con ioduro alcoolico.

Benzoilacetaldeide e fenilidrossilammina. — Gr. 3 del sale sodico della benzoilacetaldeide ⁽²⁾ sospesi in poco alcool furono trattati con gr. 1,5 di fenilidrossilammina: goccia a goccia agitando aggiunti poi tanto acido acetico da rendere nettamente acida la soluzione. Questa si colorò intensamente in giallo riscaldandosi lievemente e presto cominciò a separarsi una polvere cristallina di color aranciato, in gran quantità. Il prodotto è assai poco solubile anche a caldo in xilolo, in benzolo ed in alcool: purificato da quest'ultimo si presenta in gruppi di aghetti corti, piccolissimi, intensamente colorati, che fondono, decomponendosi, a 158°.

Gr. 0,2128 di sostanza, dettero cc. 11,3 di azoto a 23° e 760 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}NO_2$
N	6,02	5,85

La sostanza bollita con acido solforico diluito vi si scioglie colorandolo in giallo, mentre si separa un olio dello stesso colore, che odora di acetofenone: con soluzione di permanganato a caldo dà nitrosobenzolo, ma alla luce è stabile nè svolge tracce di nitrosobenzolo. Anche una striscia di carta da filtro imbevuta della sua soluzione alcoolica non mutò affatto di colore per insolazione. Esige ulteriori ricerche.

Azione dell'idrossilammina sugli eteri N. fenilici delle ossime. —

Gr. 4 dell'etere N. fenilico dell'ossima dell'aldeide biossimetilencinnamica furono sospesi in una soluzione alcoolica d'idrossilammina preparata aggiungendo la soluzione di gr. 1,15 di cloridrato d'idrossilammina a gr. 0,49 di sodio sciolti in alcool etilico e separando il cloruro di sodio. Il color giallo scompare lentamente e va cristallizzando un miscuglio di ossime dell'aldeide biossimetilencinnamica.

Per dimostrare che contemporaneamente si forma fenilidrossilammina, a reazione terminata si separano i cristalli delle ossime ed al filtrato limpido si aggiunge aldeide cinnamica; si produce tosto una intensa colorazione gialla e si osserva sviluppo di calore. Con eccesso d'acqua si separa un olio giallo che presto solidifica: il prodotto cristallino, lavato con etere, fu cristallizzato prima da alcool, poi da etere; fondeva a 149° ed è costituito dall'etere N. fenilico dell'ossima dell'aldeide cinnamica.

Gr. 0,2249 di sostanza, dettero cc. 12,5 di azoto a 23° e 768 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{11}NO$
N	6,36	6,28

⁽¹⁾ Central Blatt, 1910, II, pag. 27.

⁽²⁾ Cfr. L. Claisen (Berliner Berichte, XX, [1887] pag. 2191).

Azione della luce sull'etere N. fenilico della cinnamaldeidossima. — Alcuni grammi del composto vennero distesi in due tubi chiusi alla lampada, dopo averne estratta l'aria: alla luce solare diretta, mutando loro spesso posizione, l'imbrunimento e la successiva resinificazione procedettero molto rapidamente. Aprendo, appena resinificato il composto (dopo un giorno di insolazione), un piccolo tubetto di saggio contenente della medesima sostanza e chiuso nelle stesse condizioni, non si avvertì affatto l'odore di nitrosobenzolo, ma sibbene quello di aldeide cinnamica e di isonitrile: parte della sostanza era però ancora inalterata.

Dopo una settimana d'insolazione dei tubi, la sostanza s'era trasformata in una massa semifluida che per raffreddamento si rapprendeva cristallizzando: aprii allora i tubi ed estrassi fuori il tutto con etere: rimase indisciolta solo un po' di resina bruna, ma neppur tracce del composto di partenza, quasi insolubile in etere.

La soluzione venne trattata con nero animale, ed evaporato l'etere, il residuo fu ripreso con un po' di benzolo e lasciato a sè. I cristalli, che si formarono abbondantissimi, asciugati su piastra porosa e purificati da ligroina, si presentarono sotto forma di aghetti giallo-chiaro, riuniti in gruppi, che fondevano a 106°. Si tratta di cinnamilidenanilina.

Gr. 0.2025 di sostanza dettero cc. 12,4 di azoto a 23° e 757 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}N$
N	6,91	6,76

Il prodotto idrolizzato con acido solforico diluito dà cinnamaldeide ed anilina.

La piastra porosa, su cui avevo asciugati i cristalli descritti, estratta con etere ripetutamente dette per svaporamento del solvente un olio bruno, che sottoposi alla distillazione in corrente di vapore. Distillò un olio di color ranciato, che odorava fortemente d'aldeide cinnamica: nelle prime porzioni l'acqua conteneva anilina.

L'olio presto solidificò e la sostanza cristallina purificata da ligroina si presentò in gruppi di aghi giallo-paglia, fondenti a 107°.

Gr. 0.1673 di sostanza, dettero cc. 10.3 di azoto a 25° e 762 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}N$
N	6,94	6,76

Poichè idrolizzata anch'essa dava cinnamaldeide ed anilina, si tratta evidentemente della parte di cinnamilidenanilina rimasta disciolta nel benzolo nel trattamento descritto. Il residuo della distillazione in corrente di vapore, uno sciroppo rosso-bruno, non venne ulteriormente studiato.

Esposto contemporaneamente alla luce ed all'aria, un piccolo saggio del medesimo etere N. fenilico della cinnamaldossima si trasformò, con sviluppo di nitrosobenzolo, in una resina bruna semifluida, che odorava fortemente di aldeide cinnamica. Estraeendo a ricadere con etere di petrolio ottenni diverse sostanze cristalline, delle quali quella in quantità prevalente è costituita da cinnamilidenanilina.

Azione della luce sull'etere N. fenilico della benzaldossima. — Una piccola quantità del prodotto posta al sole in una bevuta aperta durante due mesi circa imbrunì lentamente svolgendo nitrosobenzolo e benzaldeide, poi si trasformò in un olio bruno, che teneva impigliati dei cristalli incolori. Liberati dall'olio su piastra porosa, furono purificati da benzina di petrolio e si ottennero in forma di scagliette incolore, madreperlacee, p: f: 160°. Gr. 0,1116 di sostanza dettero cc. 7,4 di azoto a 26° e 761 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7,39	7,10

Bollita a lungo con acido solforico diluito, fornì acido benzoico ed anilina: si tratta perciò di benzanilide.

La piastra porosa, su cui avevo asciugati i cristalli di benzanilide, estratta a freddo con etere di petrolio, dette un olio rosso: questo, sbattuto con soluzione diluita di soda caustica, la colorò intensamente in arancio. Saturando la soluzione alcalina con anidride carbonica ebbi un precipitato giallo che, cristallizzato da etere di petrolio, si presentò in aghi rossi col p. f. 82°: corrisponde esattamente nei suoi caratteri con l'o. ossiazobenzolo, riscontrato da Bamberger⁽¹⁾ fra i prodotti di decomposizione alla luce del nitrosobenzolo, e da G. Ciamician e P. Silber⁽²⁾ fra i prodotti ottenuti per azione della luce sul miscuglio di benzaldeide e nitrobenzolo.

L'olio rimanente è costituito da benzanilina e probabilmente da azosibenzolo.

A questi saggi preliminari faranno seguito altre ricerche nell'anno venturo.

Ringrazio infine il sig. Raffaello Pegna, laureando, pel valido aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste ricerche.

⁽¹⁾ Berliner Berichte, XXXV (1902), pag. 1606.

⁽²⁾ Berliner Berichte, XXXVIII (1905), pag. 1176.