

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

ducono più semi con il sussidio delle concimazioni chimiche non azotate; e ciò induce a ritenere che questi materiali giovino alla vita libera, saprofitica dei bacilli che aspettano i nuovi ospiti (1).

3°. Promuovendo coi lavori profondi lo sviluppo delle radici delle leguminose, si accresce il numero dei tubercoli e quindi la quantità dell'azoto libero utilizzato.

4°. Nell'applicazione dei sistemi di biocultura bisogna tener presente il fatto, che lo sviluppo dei tubercoli radicali è scarso o nullo, quando il terreno è ricco di azoto combinato, e specialmente se in forma nitrica. La cultura reiterata dei cereali è perciò un efficace stimolo all'attività dei microrganismi fissatori dell'azoto.

5°. L'importanza che ha la biocultura nel bilancio dell'azoto combinato del terreno, verrà maggiormente messa in evidenza, quando si saranno meglio studiate e *ponderalmente determinate* le rilevanti perdite in azoto combinato che subisce il terreno annualmente.

* * *

Ed ora un voto: sgombrato il terreno del fallace linguaggio, scienza e pratica s'incammino di conserva nel campo fecondo della sperimentazione, e diano alle future generazioni di agricoltori sicure direttive per un più proficuo e più intensivo sfruttamento delle energie naturali, fisiche, chimiche e biologiche.

Chimica. — Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente. Nota di L. MASCARELLI e B. TOSCHI (2), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche precedentemente compiute (3) avevano dimostrato che ogni qualvolta si applica la reazione diazoica a derivati del difenile contenenti due gruppi amminici nelle due posizioni *orto* e poi si scompone il prodotto tetrazoico, così ottenuto, con ioduro di potassio, l'andamento della reazione non è completamente normale. Difatti la sostituzione dello iodio ai gruppi amminici avviene (per tutti i derivati del difenile con cui sperimentammo sinora: e cioè *o-o'*-diamminodifenile; *o-o'*-diammino-*p-p'*-dimetildifenile; *o-o'*-

(1) Com'è noto, il Laurent coltivò il *Bacillus radicola* in soluzione contenente 1/000 di fosfato potassico e 0.1 0/00 di solfato di magnesio, oltre ad alcune sostanze azotate che potevano mancare quando nel liquido trovavasi dello zucchero.

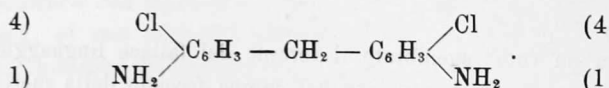
(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); 17, II, 580 (1908); 18, II, 190 (1909); 19, II, 308 (1910); e Chemiker Zeitung, 1910, nr. 2.

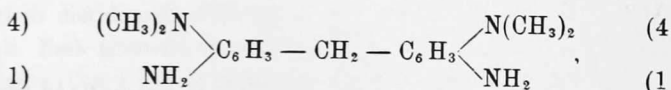
diammino-*m-m'*dimetildifenile) con rendimento scarso: invece del prodotto biiodurato in posizione *orto*, si ottiene un composto isomero con esso. Tale andamento anomalo della reazione venne spiegato colla tendenza che ha lo iodio di funzionare da trivalente, per cui il prodotto, che in tali condizioni si origina, deve ritenersi essere il ioduro di una base iodonica avente un nucleo eterociclico costituito da quattro atomi di carbonio e uno di iodio trivalente (1).

Data la facilità con cui lo iodio tende a costituire nuclei eterociclici pentatomici, noi ci siamo proposti di applicare la stessa reazione a derivati del difenilmetano, i quali, per analogia, avrebbero dovuto dar origine a prodotti ciclici aventi lo iodio in un nucleo di sei termini.

Già abbiamo accennato in una Nota precedente (2) quale era la via che ci proponemmo di seguire. Le ultime esperienze confermarono quanto già osservammo allora; nelle ripetute ricerche fatte non ottenemmo prove convincenti di formazione di basi iodoniche quando si scompone con ioduro potassico il composto tetrazoico derivante dall'*o-o'*-diammino-*p-p'*-diclorodifenilmetano:



Una sola volta, operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano



riuscimmo ad isolare pochi centigrammi di una polvere gialliccia, fondente a 220-225°, la quale dava in modo non dubbio le reazioni proprie delle basi iodoniche.

La scarsità del prodotto non ci permise di stabilire la natura vera della sostanza, e solo può lasciarci qualche speranza in un risultato più fortunato di nuovi tentativi. La maggiore difficoltà, che si incontra nell'operare con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano, è quella già accennata

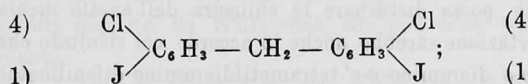
(1) Da qualche tempo ho intrapreso delle ricerche sull'andamento della reazione di Sandmeyer nella serie dei derivati *o-o'*-diamminici del difenile: sfortunatamente, esse, per vari contrattempi, non poterono ancora essere condotte a termine. Recentemente Dobbie, Fox e Gauge (Journ. Chem. Soc. London, 1911, 1615) hanno preparato l'*o-o'*-dibromodifenile e l'*o-o'*-diclorodifenile partendo dall'*o-o'*-diamminodifenile. I risultati ottenuti da questi autori, e specialmente la constatazione della formazione di fenazone, concordano perfettamente con alcuni miei risultati, i quali fin dal 1910 sono raccolti nella tesi di laurea del dott. Braccio e che poi vennero di nuovo presi in esame nella tesi del dott. Treche nel 1911. Avrò modo di ritornare su questo argomento, quando saranno finite le ricerche in proposito. L. MASCARELLI.

(2) Rendic. R. Acc. Lincei, 19, II, 388 (1910).

nella Nota precedente (loc. cit.), cioè la tendenza del suo derivato tetrazoico a passare, per scomposizione, a derivato ossidrilato.

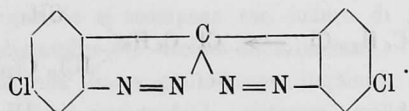
Sebbene i tentativi ulteriori da noi fatti coll'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano abbiano avuto esito negativo per quanto riguarda la formazione di composti ciclici contenenti lo iodio plurivalente in un nucleo di sei atomi, tuttavia non ci pare privo di interesse riassumere i risultati avuti, anche per mettere in evidenza le reazioni secondarie che avvengono, le quali, se non sono forse la causa diretta dell'insuccesso, a determinar questo certo contribuiscono.

Quando si sottopone l'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano alla azione dell'acido nitroso, se ne ottiene con facilità il derivato tetrazoico; questo poi, a contatto con ioduro potassico, reagisce e forma in prevalenza l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano:



contemporaneamente però si origina in quantità non trascurabile una sostanza praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi, la quale, dopo purificazione da molto alcool bollente, si presenta in scagliette di color giallo oro, brillanti, scomponentisi a 260-265°. L'analisi elementare diede valori corrispondenti alla formula $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$.

Le condizioni in cui tale sostanza prende origine, e il suo contegno, ci fanno attribuire ad essa la costituzione:



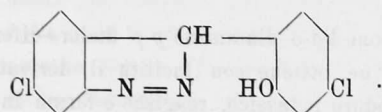
Difatti Duval (1), facendo agire l'acido nitroso (da nitrito alcalino e un acido) su derivati del difenilmetano contenenti due gruppi amminici in posizione *orto*, potè ottenere ultimamente composti aventi proprietà simili a questa sostanza, ai quali egli attribuisce la costituzione sopra accennata e che egli chiama derivati endobisazoici.

Sono caratteristici di questi prodotti non solo la stabilità e la poca solubilità, ma anche il fatto che, per azione dell'acido solforico, uno solo dei nuclei azotati si apre, e si origina il derivato *o*-ossiendazoico relativo (2).

(1) Bull., (4), 7, 852.

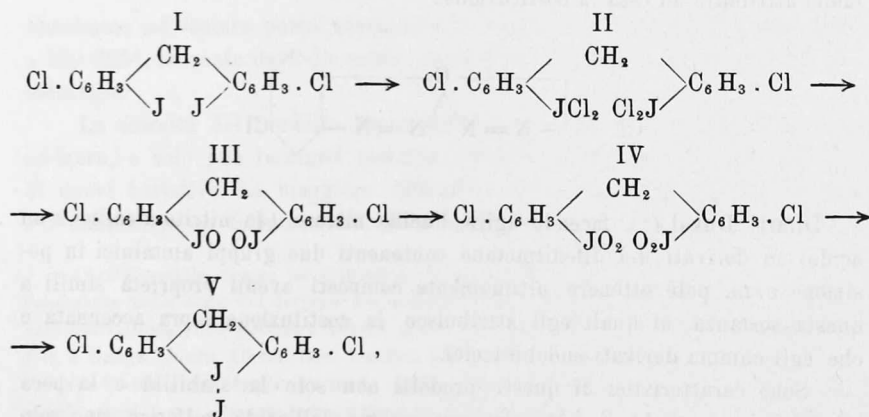
(2) Duval, Bull., (4), 7, 915.

Il nostro prodotto, fondente a 260-265° (*p-p'*-dicloroendobisazodifenilmetano), ci fornì per tale trattamento un derivato dal p. f. 249-252°, solubile facilmente in alcali, contenente ancora azoto, e che col cloruro ferrico si colora in verde; analoga reazione colorata è data anche dai prodotti ottenuti da Duval. La scarsità di tale sostanza non ci permise di sottoporla alla analisi, ma noi non abbiamo dubbio che esso debba (per analogia con quanto ritiene Duval) considerarsi come *o*-ossi-endoazo-*p-p'*-diclorodifenilmetano a cui spetta la costituzione:



Non è forse improbabile che la formazione di composti endobisazoici in tale reazione possa disturbare la chiusura dell'anello mediante lo iodio. Questa interpretazione sarebbe anche in accordo col risultato che noi avemmo operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano a cui abbiamo accennato più sopra. Mentre noi ottenemmo da questo prodotto qualche indizio relativo alla formazione della base iodonica, Duval non ebbe il corrispondente derivato endobisazoico; sembra infatti che la formazione di tali derivati richieda la presenza di un gruppo negativo in posizione *para*.

Siccome le prove fatte in questo senso non ci condussero ai risultati che speravamo, noi provammo a cambiare strada, e tentammo una via più lunga per giungere alla chiusura dell'anello, e precisamente quella indicata dallo schema:



la quale avrebbe potuto essere accorciata parecchio, se si fosse verificato anche qui quanto già venne dimostrato da uno di noi ⁽¹⁾ a proposito di pas-

(¹) Rend. R. Acc. Lincei, 16, II, 562 (1907), e Gazz. Ch. It., 38, II, 619 (1908).

saggi analoghi compiuti nella serie del difenile. Senonchè, anche qui ci incontrammo in difficoltà, che non potemmo superare. Mentre ci fu cosa assai facile ottenere il tetracloruro dell'*o-o'*-diiodoso-*p-p'*-diclorodifenilmetano (II) applicando il solito metodo di Willgerodt, non ci fu più possibile trasformarlo successivamente in derivato iodoso (III) e iodilico (IV).

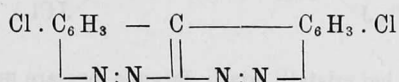
Il composto (II) si mostra così stabile, che non reagisce più colla soluzione di idrato potassico per dare il iodoso composto. Per azione prolungata della potassa e dell'ipoclorito di sodio, si riottiene l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-diclorodifenilmetano, e così per azione dell'ossido d'argento umido. Il metodo Ortoleva (¹), che in alcuni casi permette di passare direttamente dai iodio-derivati ai derivati-iodilici, si mostrò inefficace, come pure si mostrò inefficace l'ossidazione del composto (I) a composto iodilico col liquido di Caro, altre volte impiegato con buon successo da Bamberger e Hill (²).

È questo (II) un tetracloruro che deve aggiungersi a quei pochissimi esempi di bicloruri descritti da Willgerodt, che non sono capaci di trasformarsi normalmente.

Per tal modo ci rimase chiusa la via ad ogni ulteriore indagine.

PARTE SPERIMENTALE.

Derivato endobisazoico del p-p'-diclorodifenilmetano:



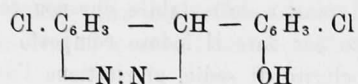
Esso si forma quando si scompone con ioduro di potassio il derivato tetrazoico dell'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano. In questa scomposizione si separa tosto una massa giallo-bruna, inquinata di iodio. Si trattò il prodotto della reazione con anidride solforosa, agitando e scaldando a bagnomaria, finchè la parte solida si trasformò in polvere gialla-ranciata: questa, raccolta su filtro e seccata, venne estratta con etere, il quale scioglie l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano, mentre lascia indisciolta una polvere gialla, che senza ulteriore purificazione, fonde scomponendosi a 230° circa. Questa polvere è praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi; a caldo si scioglie in piccola quantità nell'etere, da cui si separa per raffreddamento in polvere amorfa. Venne cristallizzata da molto alcool bollente; così si ebbero pagliette giallo-vivo a riflessi d'oro. Queste anneriscono a 260° circa e si rigonfiano, scomponendosi, a 265°. L'analisi ha dato risultati

(¹) Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

(²) Bull., 33, 533 (1900).

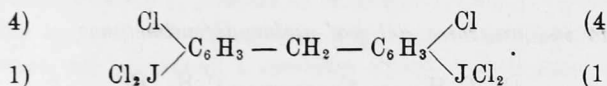
corrispondenti alla formula $C_{13}H_6N_4Cl_2$ (Calcolato per 100: C 53,99 ; H 2,09 ; N 19,43 ; Cl 24,53; Trovato: C 54,28 ; H 2,65 ; N 19,26 ; Cl 24,67).

o-Ossi-endoazo-p-p'-dicloro-difenilmetano:



Si ottiene dal precedente composto per azione dell'acido solforico, secondo le indicazioni di Duval (1). Versando in acqua il prodotto della reazione, si separa una massa fioccosa, leggera, giallastra, che si purifica cristallizzandola dalla piridina acquosa. Cristalli che si scompongono a 249-252°: solubili in alcool, etere, piridina e negli idrati alcalini; dalle soluzioni alcaline la sostanza è riprecipitabile per acidificazione. La soluzione alcoolica, trattata con cloruro ferrico, si colora in verde intenso. La scarsità di prodotto non ci permise di farne l'analisi: potemmo però verificare che esso conteneva alogeni ed azoto.

Tetracloruro dell'o-o'-diiodoso-p-p'-dicloro-difenilmetano:



Si ha subito in bei cristalli gialli, facendo passare una corrente di cloro nella soluzione cloroformica dell'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano, tenuto a 0°. I cristalli, dopo essere stati seccati all'aria, fondono a 102° circa, svolgendo cloro. La determinazione del cloro attivo, fatta titolando il iodio che vien messo in libertà dal ioduro potassico, diede: Calcolato per cento: $C_{13}H_6Cl_2(JCl_2)_2$: Cl 22,58. Trovato 22,42; 22,70.

A temperatura ordinaria ed all'aria esso è assai stabile: non è capace di trasformarsi in derivato iodoso e iodilico a contatto coi soliti reattivi, che producono tale trasformazione. Infatti esso venne dibattuto per due giorni con soluzione diluita di potassa, come pure venne triturato in mortaio con soluzione di ipoclorito sodico (2), oppure con soluzione di carbonato e idrato sodico (3): in tutti questi casi esso rimane in buona parte inalterato, e la parte che reagisce rigenera l'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano. Si cercò allora di ottenerne il derivato o-o'-diiodilico, seguendo le indicazioni di Or-

(1) Bull. (4), 7, 918 (1910).

(2) Willgerodt, Ber. 27, 2333 (1894).

(3) Willgerodt e Kock, Ber. 41, 2078 (1908).

toleva ⁽¹⁾, cioè facendo passare una lenta corrente di cloro attraverso ad una soluzione piridica-acquosa dell'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano; si provò anche ad ossidare direttamente l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano col liquido di Caro, sperando di ottenerne il derivato iodilico, nell'istesso modo che Bamberger e Hill ⁽²⁾ avevano ossidato per tale via il iodibenzolo a iodilbenzolo; ma in tutte queste prove avemmo risultati negativi.

⁽¹⁾ Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

⁽²⁾ Ber. 33, 533 (1900).

E. M.