

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

contegnò, che è assai notevole. Noi abbiamo esposto alla luce complessivamente 25 gr. di tetraidronaftalina con 500 d'acqua in 5 matracci contenenti ciascuno 2 1/2 litri d'ossigeno. Il prodotto è in gran parte resinificato e fortemente colorato in bruno. L'ossigeno era stato assorbito completamente. Il liquido ha reazione acida.

L'intero prodotto venne neutralizzato con carbonato sodico, e distillato in corrente di vapore per eliminare l'idrocarburo rimasto inalterato. Questo distillò a 205-206°; solo una piccola porzione, che non venne ulteriormente esaminata, passò a 212-330°. Essa non dava peraltro la reazione delle aldeidi di Angeli.

Il residuo filtrato della resina, non fornì che piccole quantità di *acido ftalico*, dal punto di fusione 196°. Venne analizzato il sale argenteo.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_4O_4Ag_2$
Ag	56,82	56,83

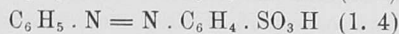
In fine vogliamo notare che dalle nostre esperienze preliminari risulta, come era da aspettarsi, che gli idrocarburi parafinici non sono autossidabili alla luce. Delle olefine non abbiamo esaminato che il trimetiletilene, ma su queste ricerche ci riserbiamo di fare più tardi una ulteriore comunicazione.

Per ultimo esprimiamo i nostri ringraziamenti al dott. Battista Bernardis, che ci ha efficacemente coadiuvato in questi studi.

Chimica. — *Nuovi derivati dell'azossibenzolo*. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Le ricerche che formano oggetto della presente Nota, sono una continuazione di quelle che, in precedenza, abbiamo pubblicate sopra il medesimo argomento; i metodi seguiti sono anche gli stessi, e quindi per ora ci limiteremo ad esporre la parte sperimentale, riservandoci di comunicare fra breve le considerazioni teoretiche che servono a coordinare i numerosi fatti finora raccolti.

Allo scopo di studiare l'influenza che esercitano la natura e la posizione dei radicali sostituenti, abbiamo sottoposto all'ossidazione con acqua ossigenata i seguenti azocomposti:



A) DERIVATI DEGLI ACIDI P-AZOSSIBENZOLCARBONICI.

Preparazione dell'acido p-azobenzolcarbonico



Quest'acido venne preparato molti anni addietro da Mentha e Heumann⁽¹⁾, da Jacobson e Lischke⁽²⁾, e da Freundler e Laborde⁽³⁾; ma esaminando i lavori originali di questi autori, subito comprendemmo che i metodi da loro seguiti sono molto laboriosi, conducono a scarsi rendimenti, e che, perciò, poco si prestavano al caso nostro.

Per queste ragioni preferimmo l'altra sintesi di indole generale, azione del nitroso composto sull'amminoderivato, che anche in questo caso ci permise di ottenere il nuovo acido con tutta facilità e buon rendimento.

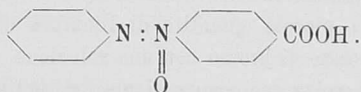
A gr. 20 di acido p-amminobenzoico, addizionati con acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 16 di nitrosobenzolo. Di quando in quando si agita; e dal liquido, che si colora sempre più in bruno, si separa il derivato, che viene lavato più volte con acqua e poi, in presenza di un po' di nero animale, sciolto a caldo in alcool. Da questo solvente cristallizza per raffreddamento il composto, che si presenta sotto forma di squamette rosse, con riflessi dorati, e che fonde a 241°. I precedenti autori dicono che fonde a 238°. La sostanza viene seccata in stufa a 100°, per un quarto d'ora.

Gr. 0,1899 del prodotto dettero, a 11° e 760^{mm}, cc. 19.9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂
N	12.60	12.39

Acido β-azossibenzolcarbonico



Una soluzione acetica di acido p-azobenzolcarbonico, addizionata con acqua ossigenata (peridrol Merck), viene tenuta su bagnomaria per circa sette ore. Il colore rosso del liquido passa lentamente al giallo chiaro e, per raffreddamento, si separa il composto che cristallizza da alcool in aghi gialli, che si riuniscono a feltro e che fondono a 241° in un liquido rosso chiaro.

⁽¹⁾ Ber. Berichte, 19, 3023.

⁽²⁾ Liebig's Annalen, 303, 385.

⁽³⁾ Comptes Rendus, 135, 1117.

Gr. 0.1974 di sostanza dettero, a 12° e 765^{mm}, cc. 19.2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$
N	11.73	11.57

Etere etilico dell'acido β -azossibenzolcarbonico.

Gr. 1 dell'acido precedente si fan bollire con 10 gr. di alcool assoluto ed 1 gr. di acido solforico concentrato. Dopo tre ore si versa in acqua, ed il derivato che si separa, si purifica cristallizzandolo più volte da ligroina. Flocchetti cristallini giallo-chiari, che fondono a 68°.

Gr. 0.2028 del prodotto dettero, a 13° e 760^{mm}, cc. 18 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{14}O_3N_2$
N	10.59	10.37

Riduzione dell'acido β -azossibenzolcarbonico ad azoacido.

La sostanza, ridotta con zinco in soluzione acetica ed ossidata quindi con acido cromico, passa in un composto di aspetto del tutto identico all'acido p-azobenzolcarbonico e che fonde, come esso, a 241°. L'egual punto di fusione della mescolanza dei due composti mostra l'identità dei prodotti. La trasformazione si può altresì effettuare con amalgama di alluminio, come verrà detto più sotto, a proposito dell' α . acido isomero.

Acido p. bromo- β -azossibenzolcarbonico e suo etere etilico.

Sopra gr. 0.5 di acido β -azossibenzolcarbonico venne versato bromo in eccesso, in presenza di piccola quantità di limatura di ferro. Dopo alcuni minuti si elimina l'eccesso di bromo con una soluzione di acido solforoso: e il derivato, lavato più volte con acqua, si purificò bollendolo in alcool, ove è pochissimo solubile, in presenza di poco nero animale. Il composto si presenta come polvere cristallina di color bianco giallognolo, che fonde a 280°.

Gr. 0.0830 di sostanza dettero, a 11° e 759^{mm}, cc. 6.4 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9BrO_3N_2$
N	9.24	8.72

Un grammo di questo bromoderivato fu riscaldato a bagnomaria per circa sette ore con 10 cc. di alcool assoluto ed 1 gr. di acido solforico concen-

trato. Il derivato fu purificato da ligroina: cristallini arancio-chiari, che fondono a 114°.

Gr. 0,1873 di sostanza dettero, a 13° e 762^{mm}, cc. 13.2 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₃ O ₃ N ₂ Br
N	8.43	8.02

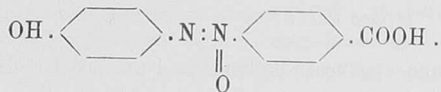
Acido p-nitro-β-azossibenzolcarbonico.

Per trattamento dell'acido β-azossibenzolcarbonico con acido nitrico (d = 1.45 oppure 1.48) il prodotto viene nitrato; ma, come risulta da numerose analisi eseguite, la trasformazione è avvenuta solo parzialmente, e ciò è dovuto alla piccola solubilità della sostanza in acido nitrico. Allo scopo di ottenere un prodotto unico, l'acido β venne sciolto a caldo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ottenuta si aggiunse un eccesso di acido nitrico (d = 1.48). Riscaldando lievemente alla lampada, il liquido si colora fortemente in rosso e si sviluppano abbondanti vapori di ipoazotite. Per raffreddamento, si separano cristallini che vennero raccolti su filtro di carta pergamena e quindi lavati con acido acetico, poi con acqua e finalmente con alcool. Si ottiene una polvere cristallina giallognola che, per l'analisi, venne asciugata a 100°. Fonde verso 260°, con sviluppo gassoso.

Gr. 0.1518 di sostanza dettero, a 13° e 765^{mm}, cc. 18.3 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₃ H ₉ O ₃ N ₃
N	14.48	14.63

Trasposizione di Wallach (1). Acido p. p. ossiazobenzolcarbonico:



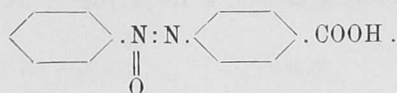
Gr. 3.2 di acido β. azossibenzolcarbonico si tengono a bagnomaria per un'ora con 20 cc. di acido solforico concentrato. Il liquido, dapprima giallo-chiaro, diventa rosso bruno; versato in acqua, si separa il composto, che venne cristallizzato più volte da alcool: esso si presenta sotto forma di cristallini rossastri, che fondono, decomponendosi vivacemente, a 266°.

Gr. 0,1829 di sostanza dettero, a 11° e 768^{mm}, cc. 16.9 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₃ H ₁₀ O ₃ N ₂
N	11.23	11.57

(1) Wallach e Belli, Ber. Berichte, 13, 525.

Acido α -azossibenzolcarbonico



Nell'ossidazione, con acqua ossigenata, di acido p -azobenzolcarbonico, in soluzione acetica, si forma, accanto all'acido β -azossibenzolcarbonico che abbiamo già considerato, anche l'acido α -azossibenzolcarbonico. Mentre l'acido β si separa per raffreddamento della soluzione acetica, l'acido α , essendo molto più solubile, rimane ivi disciolto. Lo si recupera facilmente, aggiungendo acqua all'acido acetico, dal quale si è precedentemente separato l'acido β . Il derivato si purifica da alcool, ove è più solubile del suo isomero, e si presenta sotto forma di scagliette bianco-giallognole, meno colorate degli aggetti dell'acido β e che fondono a 231° in un liquido rosso-bruno.

A tale prodotto si perviene anche per azione dell'acido cromico sull'acido β . Ad una soluzione di 3 gr. di acido β -azossibenzolcarbonico in acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 10 di acido cromico, a poco per volta, nello spazio di un quarto d'ora, durante il quale si nota uno sviluppo gassoso. Si getta allora in acqua il liquido diventato verde, si raccoglie il precipitato su filtro, si lava con acqua e si asciuga. Cristallizzano da alcool le solite scagliette giallo-chiare, che fondono a 231° .

Gr. 0,1225 di sostanza dettero, a 11° e 760^{mm} , cc. 12 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$
N	11.77	11.57

Etere etilico dell'acido α -azossibenzolcarbonico.

L'acido α venne eterificato bollendone 1 gr. per tre ore, a ricadere, con 1 gr. di acido solforico e 10 cc. di alcool assoluto. Il derivato, purificato cristallizzandolo più volte da ligroina, fonde a $77^\circ.5$.

Gr. 0,2057 di sostanza dettero, a $14^\circ.5$ e 757^{mm} , cc. 18.5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$
N	10.64	10.37

L'acido α . azossibenzolcarbonico, a differenza dell'isomero β -acido, è indifferente all'azione del bromo. Sciolto infatti in questo reattivo, e successivamente eliminato il bromo con acido solforoso, e purificato nel solito modo, il prodotto ottenuto venne eterificato con alcool in presenza di acido solforico

concentrato. Si ottenne l'etere etilico identico a quello prima descritto, e che corrisponde all'acido di partenza inalterato.

Gr. 0,0991 di sostanza dettero, a 13°5 e 753^{mm}, cc. 9 di N.

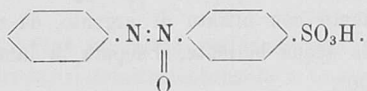
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₄ O ₃ N ₂
N	10.72	10.37

*Riduzione dell'acido α-azossibenzolcarbonico
ad acido azobenzolcarbonico.*

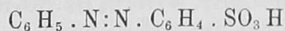
Lo stesso etere etilico dell'acido α, azossibenzolcarbonico che abbiamo descritto adesso, per aggiunta di potassa alcoolica rimane immediatamente saponificato. Diluendo con acqua, si ottiene un liquido limpido: ed acidificando con acido solforico diluito, si riottenne l'acido α, che fonde a 231°. Quest'acido, sciolto in potassa diluita, venne agitato con amalgama di alluminio in eccesso, per circa 20 minuti; e nel liquido giallo-chiaro, separato dall'amalgama per decantazione, si fece passare una corrente d'aria per circa due ore. Il liquido diventò aranciato carico. Acidificando con acido solforico diluito, precipitò l'acido colorato in rosso, che, cristallizzato da alcool, si presenta nelle solite lamine rosse che hanno lo stesso punto di fusione dell'acido azoparacarbonico di partenza.

B) L'ACIDO β-P-AZOSSIBENZOLSOLFONICO



Nella letteratura si trova già descritto, sotto il nome di acido p-azossibenzolsolfonico, un prodotto che venne preparato da Limpricht (1), ossidando con permanganato l'acido solfanilico. Prescindendo anche dal fatto, poco probabile, che in questo modo possa formarsi un tal composto, è inverosimile che la sostanza ottenuta da Limpricht possieda una tale struttura, giacchè essa viene descritta sotto forma di squamme colorate in rosso, mentre gli azossicomposti sono gialli o bianco-giallognoli. Le nostre esperienze ci hanno ben presto dimostrato che il vero acido azossibenzolsolfonico possiede caratteri del tutto diversi, e perciò il composto descritto da Limpricht sotto questo stesso nome, è da cancellarsi dai trattati.

L'acido p-azobenzolsolfonico



(1) Ber. Berichte, 18, pag. 1420.

venne preparato col metodo di Griess⁽¹⁾, per azione dell'acido solforico fumante sopra l'azobenzolo ordinario. Il derivato solfonico così ottenuto, sciolto in acido acetico glaciale ed addizionato con acqua ossigenata (peridrol Merck), venne riscaldato a bagnomaria. Il liquido si scolora in modo rapido, e dopo circa un'ora il liquido rosso è diventato giallo-paglierino. Allora si pone in capsula e si concentra a bagnomaria fino a che il liquido non accenni a colorarsi in giallo-bruno; a questo punto si pone la capsula in un essiccatore, sopra calce e cloruro di calcio, e si fa il vuoto. Il prodotto non tarda a rapprendersi in una massa solida cristallina, che, quando è ben secca, viene ricristallizzata da etere, adoperando una piccola quantità di nero animale.

Le porzioni che si separano per le prime sono costituite da aghi bianco-giallognoli, solubilissimi in acqua ed alcool, meno solubili in acido acetico ed etere acetico, quasi insolubili in benzolo e cloroformio.

Per riscaldamento, il derivato fonde in un liquido rosso-bruno, che poi si infiamma, lasciando un residuo molto voluminoso che abbrucia con estrema difficoltà. Per questa ragione si ottiene sempre un po' di azoto in meno. Il prodotto, che fonde a 144°, venne, per l'analisi, seccato a 100°.

Gr. 0,1732 di sostanza dettero, a 12° e 768^{mm}, cc. 13.9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S
N	9.71	10.07

La soluzione acquosa dell'acido, previa aggiunta di una goccia di ammoniacca, per trattamento con nitrato di argento, dà un precipitato bianco che, ricristallizzato da acqua bollente, si separa in laminette splendenti che vennero seccate a 100°.

Gr. 0,3215 di sostanza dettero gr. 0,1190 di AgCl.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₄ SAg
Ag	27.86	28.05

All'acido azossibenzolsolfonico così ottenuto, spetta senza dubbio la forma β; infatti, sciolto nel bromo, in presenza di limatura di ferro, e successivamente trattato con anidride solforosa, lavato con acqua e ricristallizzato da alcool, fornisce un prodotto poco solubile in questo solvente, che non fonde neppure riscaldato a 280°. Senza dubbio è l'acido p-bromo-β-azossibenzolsolfonico



(¹) Liebig's Annalen, 154, 208.

Gr. 0,1861 di sostanza dettero, a 7°5 e 767^{mm}, cc. 12.5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₄ SBr
N	8.25	7.84

Nell'etere dal quale venne separato l'acido β. azossibenzolsolfonico, è contenuto un altro acido più solubile e che fonde più basso, e che, molto probabilmente, è costituito dall'isomero α che ci riserbiamo di studiare in seguito.

Trasposizione di Wallach.

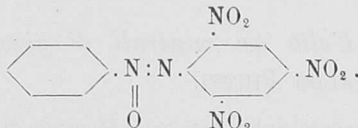
L'acido α. azossi-parabenzolsolfonico, riscaldato verso 100°, per una mezz'ora, con acido solforico concentrato, subisce la trasposizione di Wallach; versando il liquido in acqua fredda, si separa una polvere cristallina colorata in rosso cinabro, molto solubile in alcool, poco in acqua a freddo. Verso 200° incomincia ad annerire, ma non fonde.

Gr. 0,1614 di sostanza dettero, a 8°5 e 763^{mm}, cc. 13,1 di N.

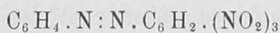
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S
N	9.91	10.07

C) L'α-TRINITRO (2. 4. 6) AZOSSIBENZOLO ASIMMETRICO



Questa sostanza venne preparata ossidando con acqua ossigenata, nel modo più volte descritto, il trinitroazobenzolo



che per la prima volta fu ottenuto da Emilio Fischer (1) partendo da fenil-idrazina e cloruro di picrile. Anche in questo caso l'ossidazione procede rapida; e dopo qualche ora, per raffreddamento della soluzione acetica, si separa il nuovo azossicomposto sotto forma di lunghi aghi colorati in giallo-chiaro.

Per l'analisi venne ricristallizzato dall'alcool. Fonde a 170°.

Gr. 0,1500 di sostanza dettero, a 10° e 760^{mm}, cc. 26.2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₇
N	21.07	21.02

Esso si scioglie inalterato nell'acido nitrico (d=1.45), oppure nel bromo. Ciò conferma la struttura che già abbiamo assegnata. Nell'acido nitrico concentratissimo (d=1.52), si discioglie con pari facilità: ma dopo dodici ore, aggiungendo acqua, si separa un altro prodotto che venne purificato da ben-

(1) Liebig's Annalen, 190, 133.

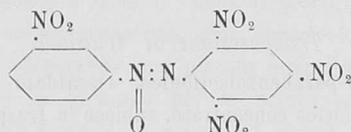
zolo bollente. È costituito da prismi giallognoli, splendenti, che fondono a 192°. È un tetranitroderivato.

Gr. 0,1498 di sostanza dettero, a 11° e 767^{mm}, cc. 27.7 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₆ N ₆ O ₆
N	22.43	22.22

Molto probabilmente, possiede la struttura:



che ci riserbiamo di confermare con le esperienze che abbiamo in corso.

Chimica fisica. — *Esposizione elementare della teoria delle soluzioni diluite e delle relative determinazioni di pesi molecolari in relazione al concetto del volume occupato dalla grammimolecola.* Nota del Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *L'elio nei minerali di glucinio* (1). Nota del Corrispondente ARNALDO PIUTTI.

In un precedente lavoro, pubblicato nelle Memorie di questa Accademia (2), ho esposto i risultati ottenuti confrontando la radioattività, la densità ed il contenuto in elio di diecinueve varietà di zirconi di provenienze diverse (3), riservandomi (4) di proseguire ed estendere tali determinazioni anche ad altri minerali.

Un gruppo di nove tormaline dell'Elba ed un altro di quattordici, appartenente ad altri luoghi, presentarono nelle indagini successive il fatto, non previsto, di contenere elio, pur non mostrando radioattività alcuna con un elettroscopio Wilson molto sensibile (5).

Anche un bellissimo berillo roseo, che in S. Pietro in Campo (Elba) accompagnava alcune delle indicate tormaline, mostrava uno spettro dell'elio più distinto che non in queste, pure essendo egualmente radioinattivo (6).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli. Questa Nota venne annunciata nei Rendiconti, Cl. sc. fis. ecc., a pag. 750 del vol. XXI, 2° sem. 1912, col titolo: *Presenza dell'elio nei berilli.*

(2) Memorie R. Accademia Lincei, serie 5*, vol. VIII, pag. 457.

(3) Ibid., pag. 486.

(4) Ibid., pag. 490.

(5) Ibid., pag. 494.

(6) gr. 0.400 di berillo dettero il seguente spettro dell'elio: 6678,1 d - 5876,03 !! - 5047,82 d - 5015,75 !! - 4922,08 dd - 4713,28 d - 4471,75 ! - 4388,11 d.