

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ruro di benzoile in presenza di piridina (1), e, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, fondeva regolarmente a 156°.

Gr. 0,1673 di sostanza abbassarono di 0°,14 il punto di congelamento di gr. 12,69 di benzoile.

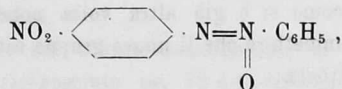
	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₅ N(O.COC ₆ H ₅) ₂
Peso molecolare	480	475

* *

Ringrazio il dott. F. Castiglione dell'aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste esperienze.

Chimica. — *Sopra alcuni nuovi derivati dell'azossibenzolo* (2).
Nota del dott. BRUNO VALORI, presentata dal Socio A. ANGELI (3).

Già Angeli ed Alessandri, facendo reagire l'acqua ossigenata sul p-nitrozobenzolo, hanno preparato (4) un p-nitrozossiderivato isomero a quello che ottenne Zinin (5) per azione dell'acido nitrico sopra l'azossibenzolo; ed hanno dimostrato che, mentre il loro prodotto reagisce con tutta facilità con l'acido nitrico ($d = 1,48$), fornendo un p-p-binitrozossibenzolo, il composto di Zinin rimane inalterato, e solo per azione prolungata di acido nitrico concentratissimo dà il cosiddetto m-trinitrozossibenzolo. A tale composto si perviene anche per azione dell'acido nitrico ($d = 1,48$) sopra il composto di Zinin, tenendo la soluzione a bagno maria per un'ora; ma, in queste condizioni, si forma insieme un binitroderivato che fonde a 141°. Avendo il composto di Zinin la costituzione



in seguito alle regole già dedotte dallo studio dei derivati dell'azossibenzolo e, in particolare, per analogia col derivato nitrico dell' α -p-bromoazossibenzolo (6), è certo che il gruppo nitrico è entrato nel nucleo benzolico già

(1) In tal modo, quando cioè sia escluso l'alcali minerale, non è necessario di operare, come fecero i suddetti autori, in presenza di idrogeno.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

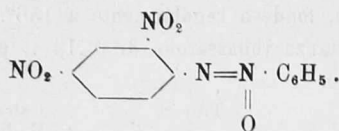
(3) Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1913.

(4) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 170.

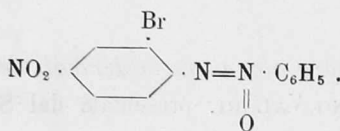
(5) Annalen, 114, pag. 28.

(6) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 794.

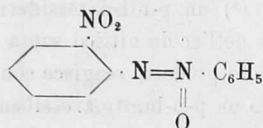
sostituito, in posizione orto:



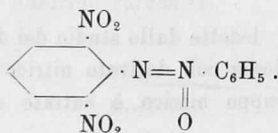
Il bromo non reagisce, a temperatura ordinaria, sul p-nitroazossicomposto di Zinin, come è stato osservato (1), neanche se posto in diretto contatto con esso in presenza di un catalizzatore; ma a 120°, e perciò in tubo chiuso, esso fornisce un 2-bromo-4-nitroderivato, analogo per costituzione al binitrocomposto avanti considerato:



Anche l'o-nitroazossibenzolo



per l'identica posizione dell'ossigeno unito all'azoto, rispetto al nucleo benzolico già sostituito, com'era da aspettarsi, non si nitra facilmente: e solo scaldando per un'ora la soluzione del composto in acido nitrico ($d = 1,48$), si arriva ad un binitroderivato diverso, e per solubilità nei solventi e per punto di fusione, dal binitroderivato avuto dal composto di Zinin. E poichè le posizioni preferite, come si è già altra volta notato, sono le para e le orto, si è indotti ad ammettere che il nuovo gruppo nitrico sia entrato nella posizione orto ancora libera:

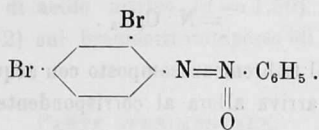


Il bromo, reagendo in tubo chiuso, in presenza di un catalizzatore quale la limatura di ferro, sopra l' α -parabromoazossibenzolo, fornisce un bibromoderivato, che fonde a 97°. Considerando che l'acido nitrico, reagendo sull'identico prodotto di partenza, dà il 2-nitro-4-bromoazossibenzolo (2), molto

(1) Angeli e Alessandri, questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 174.

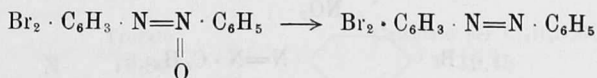
(2) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 794.

simile, per i caratteri chimici e fisici (fra l'altro fonde appena due gradi più alto) al nostro composto, era logico di attribuire ad esso la struttura

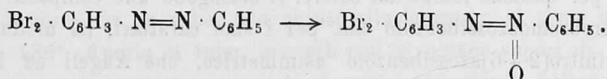


E tale formula viene stabilita in modo definitivo dal fatto che, per riduzione con stagno ed acido cloridrico, il bibromoderivato si scinde in anilina ed in 2-4-bibromoanilina. Nella costituzione di questo composto si trova ancora una conferma della struttura avanti attribuita ai nitro- e bromoderivati del p-nitroazossibenzolo di Zinin.

Da tale bibromoazossibenzolo, sia per trattamento con acido solforico concentrato, sia per riduzione con amalgama di alluminio e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, si perviene facilmente al 2-4-bibromoazobenzolo

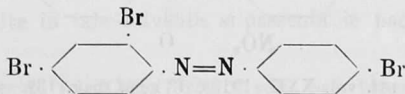


che, a sua volta, per ossidazione con acqua ossigenata, in soluzione acetica, rigenera il bibromoazossicomposto primitivo:

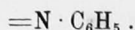


Ciò dimostra che se è vero che i gruppi sostituenti entrano nel nucleo benzolico più distante dall'azoto cui è unito l'ossigeno, nel caso inverso l'ossigeno, a sua volta, va ad attaccarsi a quell'azoto che è più distante dal nucleo benzolico sostituito.

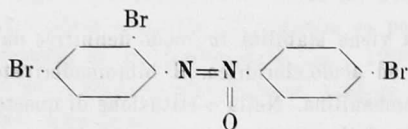
Nella preparazione del bibromoazossibenzolo si forma in piccolissima quantità un derivato riconosciuto per (2·4·6)-tribromoanilina, senza dubbio in seguito all'azione riducente dell'acido bromidrico che rimane presente nelle bromurazioni in tubo chiuso. A tale prodotto, esclusivamente, si arriva se si tenta di ottenere un tribromoderivato, bromurando ulteriormente il bibromoazossibenzolo, sia innalzando la temperatura, sia insistendo per maggior tempo col riscaldamento. Ho potuto giungere al tribromoazossibenzolo, solo passando attraverso al tribromoazocomposto. Si opera perciò la bromurazione del bibromoazocomposto, gettando bromo in eccesso su di esso e scaldando lievemente per pochi minuti. Si ottiene così un tribromoazobenzolo, che avrà la struttura



giacchè, per la regola sempre riscontrata nelle ricerche intorno agli azossiderivati, un atomo di bromo entra in posizione para per ogni residuo

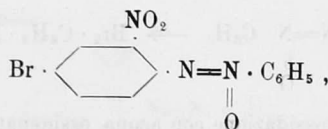


Per ossidazione del tribromoazocomposto con acqua ossigenata, nel modo più volte descritto, si arriva allora al corrispondente azossibenzolo

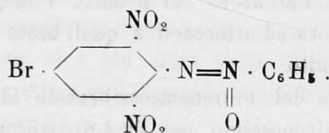


che, per riduzione con amalgama di alluminio e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, fornisce di nuovo il tribromoazocomposto di partenza.

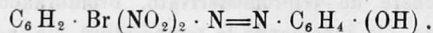
Per azione di acido nitrico ($d = 1,50$) sul bromonitroazossibenzolo che fonde a 99° ,



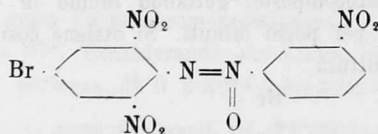
agevolata per qualche tempo dal calore, si ottengono due composti. Il primo è un binitrobroazossibenzolo che, per i suoi caratteri, ha molta analogia con l' α -trinitro(2-4-6)azossibenzolo asimmetrico, che Angeli ed io ⁽¹⁾ preparammo per azione dell'acqua ossigenata sul trinitroazobenzolo di Fischer. A questo composto spetta perciò la formula



Esso, per riscaldamento con acido solforico, fornisce l'ossiazoderivato isomero, che fonde a 224° :



L'altro composto che si forma insieme, contiene ancora un altro gruppo nitrico, possiede probabilmente la struttura



⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 139.

e corrisponde al tetranitrozossibenzolo (¹), cui assomiglia anche per i suoi caratteri e per le condizioni in cui si forma. Esso si ottiene esclusivamente, infatti, quando, invece di acido nitrico ($d = 1,50$), si fa reagire a lungo l'acido nitrico ($d = 1,52$) sul bromonitrocomposto di partenza.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido nitrico sopra il p-nitrozossibenzolo di Zinin. — Sopra gr. 1 del composto vengono versati 5 cc. di HNO_3 ($d = 1,48$). Tenuta la soluzione per un'ora a bagnomaria, si getta in acqua, ed il derivato si purifica da alcool, donde cristallizza il m-trinitrozossibenzolo. Concentrando le acque madri alcooliche, si ottiene un prodotto che, cristallizzato prima da benzolo e quindi, ripetutamente, da alcool, si presenta sotto forma di magnifici aghi giallo-chiari, che fondono a 141° . È il binitrozossibenzolo. Gr. 0,0740 di sostanza dettero cc. 12,2 di N a 11° e 761 mm.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8$
N	19,84	19,45

Azione del bromo sopra il p-nitrozossibenzolo di Zinin. — Gr. 1,5 del composto vengono messi con gr. 0,9 di bromo, in presenza di un po' di limatura di ferro, in un tubo, che, chiuso alla lampada, si tiene per un'ora in stufa a 130° . Aperto il tubo, ove più non si notano vapori di bromo, si lava con acqua il composto, e quindi si estrae con alcool, bollendo a ricadere. Il derivato, ripreso con alcool ed un po' di nero animale, cristallizza in fine polvere gialla, che fonde nettamente a 127° .

Gr. 0,1351 di sostanza dettero, a 12° e 764 mm., cc. 15 di N.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5 \text{ Br}$
N	13,37	13,05

Azione dell'acido nitrico sopra l'o-nitrozossibenzolo. — Si versano 25 cc. di HNO_3 ($d = 1,48$) sopra gr. 5 di o-nitrozossibenzolo, e si tiene a bagnomaria per un'ora. La soluzione si getta quindi in acqua: ed il derivato, lavato con acqua, si fa bollire in alcool, insieme con un po' di nero animale. Dalla soluzione alcoolica, filtrata, si separa un olio che, disciolto in ligroina a punto di ebullizione 110° - 120° , cristallizza e fonde come il prodotto di partenza. Concentrando le acque madri alcooliche, si separa ancora un olio, che è solubilissimo in benzolo, donde cristallizza lentamente un derivato che, sciolto più volte in tale solvente, si presenta in pagliette bianche, che fondono a 172° .

(¹) Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 140.

Gr. 0,0778 di sostanza dettero, a 9° e 769 mm., cc. 12,5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_3$
N	19,68	19,45

Azione del bromo sopra l' α -bromoazossibenzolo. — Gr. 4 del composto vengono messi in un tubo con gr. 3 di bromo ed un po' di limatura di ferro. Il tubo, chiuso alla lampada, viene tenuto per due ore fra 115° e 120°. Scomparsa allora ogni traccia di bromo, si apre il tubo, dal quale si svolgono abbondanti vapori di acido bromidrico: si lava con acqua e si estrae con alcool il composto. La soluzione alcoolica stessa, trattata con nero animale, filtrata e concentrata, lascia cristallizzare un bibromoderivato in aghetti gialli, che, purificato da alcool, fonde a 97°.

Gr. 0,1670 di sostanza dettero, a 8° e 760 mm., cc. 11,2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O Br_2$
N	8,14	7,87

Concentrando fortemente le acque madri alcooliche, insieme con altro poco bibromocomposto, e molto prodotto di partenza rimasto inalterato, cristallizzano in scarsa quantità ciuffi di aghi incolori. Questa sostanza che si è riusciti ad ottenere in quantità sufficiente ricavandola dalle acque madri alcooliche di molte preparazioni, è solubilissima in alcool, donde, bollita con nero animale e filtrata, cristallizza in magnifici aghi lunghissimi, affatto incolori, che fondono a 120°.

Gr. 0,1318 di sostanza dettero, a 24° e 747 mm., cc. 5,3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4Br_2N$
N	4,54	4,24

Per questi risultati analitici e per i suoi caratteri, la sostanza è da identificarsi con la (2·4·6)tribromoanilina.

Riduzione di bibromoazossibenzolo con stagno ed acido cloridrico. — Gr. 2,4 del composto vengono messi in un palloncino e ricoperti di alcool. Si aggiungono quindi gr. 5 di stagno granuloso e, a poco a poco, gr. 20 di acido cloridrico concentrato, e si riscalda a ricadere per circa mezz'ora. Si distilla allora in corrente di vapore; separato l'alcool che passa per il primo, raccolto il liquido acquoso finchè distilla lattiginoso. Sbattuto questo più volte con etere, rendo anidra tale soluzione con carbonato di potassio, indi evaporo completamente il solvente: l'olio che rimane, dà, con cloruro di calce, la colorazione violetta dovuta all'anilina.

La massa oleosa, lentamente, in parte, cristallizza. Asciugati allora i cristalli su piastra porosa, li purifico da etere di petrolio a punto di ebul-

lizione 60°. Dopo due o tre cristallizzazioni da tale solvente, la sostanza appare sotto forma di bellissimi aghi perfettamente incolori, che fondono a 79°,5. È 2-4-bibromoanilina.

Gr. 0,1418 di sostanza dettero, a 24°,5 e 750 mm., cc. 7,2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_3Br_2N$
N	5,75	5,58

Azione dell'acido solforico concentrato sopra il bibromoazossibenzolo.

Gr. 0,4 del composto sono mantenuti a bagnomaria per un quarto d'ora con cc. 3,5 di acido solforico concentrato. Si getta la soluzione, divenuta rossa cupa, in acqua; ed il composto, lavato con acqua, si tratta con potassa diluita, nella quale non si discioglie affatto.

L'azoderivato così avuto viene purificato da alcool, ove è molto solubile e donde cristallizza in prismettini rosso-ranciati che fondono a 96°.

Gr. 0,1087 di sostanza dettero, a 20°,5 e 753 mm., cc. 7,9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2Br_2$
N	8,37	8,24

Azione dell'acqua ossigenata sopra il bibromoazobenzolo. — Il composto, sciolto a caldo in quanto basta di acido acetico glaciale, ed addizionato con qualche cc. di peridrol (Merck), viene tenuto per circa tre ore a bagnomaria. La soluzione, allora, che dal rosso ranciato è passata intanto al giallo, si getta in acqua: ed il composto, lavato con acqua, viene sciolto in alcool, bollito con nero animale e filtrato. Aghetti gialli, del tutto identici a quelli del bibromoazossi già descritto, che fondono pure a 97°.

Gr. 0,1423 di sostanza dettero, a 24° e 751 mm., cc. 10 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr_2$
N	7,98	7,87

Azione del bromo sopra il bibromoazobenzolo. — La sostanza, in presenza di un po' di limatura di ferro, viene ricoperta con bromo ed immersa per due o tre minuti in bagnomaria bollente. Lasciato evaporare l'eccesso di bromo, il prodotto si tratta con bisolfito sodico e si discioglie quindi in alcool, ove è pochissimo solubile. Con numerose successive cristallizzazioni da tale solvente si perviene ad un prodotto rosso-chiaro, che fonde a 146°.

Gr. 0,0283 di sostanza dettero, a 22°,5 e 748 mm., cc. 1,7 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_2Br_2$
N	6,83	6,69

Ossidazione con acqua ossigenata di tribromoazobenzolo. — La sostanza, disciolta in acido acetico glaciale e addizionata con qualche cc. di peridrol, viene mantenuta a bagnomaria per circa quattro ore, durante il qual tempo il colore della soluzione passa dal rosso al giallo. Si getta il liquido acetico in acqua, ed il prodotto, lavato, si cristallizza da alcool, ove è molto poco solubile. Aghetti gialli piccoli, che fondono a 154°. Gr. 0,0816 di sostanza dettero, a 22°.2 e 746 mm., cc. 5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_7N_2OBr_3$
N	6,95	6,44

Riduzione del tribromoazossibenzolo a tribromoazocomposto. — La soluzione eterea del composto viene trattata con amalgama di alluminio in eccesso. Dopo circa venti minuti, il liquido etereo è quasi completamente scolorato; trattandolo con ossido di mercurio, finchè permane il color giallo di questo, esso diviene rosso. Separato per filtrazione, si evapora tutto il solvente, ed il prodotto, cristallizzato da alcool, mostra l'identico punto di fusione del tribromoazocomposto già avuto.

Azione dell'acido nitrico ($d = 1,50$) sopra il bromonitroazossibenzolo. — Si scaldano a bagnomaria per venti minuti gr. 2 del derivato con 10 cc. di HNO_3 ($d = 1,50$). Si versa allora la soluzione in acqua ed il precipitato si bolle con alcool, ove una parte di esso è pochissimo solubile. Separato per decantazione il prodotto rimasto indisciolto e che è trinitro-bromoazossibenzolo, che verrà descritto in seguito, si evapora completamente il solvente. Il residuo oleoso così avuto si discioglie ripetutamente in etere acetico, dal quale cristallizza il prodotto in bei aghetti giallo-chiarissimi, che fondono a 163°.

Gr. 0,1382 di sostanza dettero, a 11°.5 e 769 mm., cc. 17,4 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_4O_2Br$
N	15,29	15,26

Azione dell'acido solforico sopra il dinitrobromoazossibenzolo (Trasposizione di Wallach) — Gr. 0,4 del composto si tengono a bagnomaria per un'ora con cc. 3 di H_2SO_4 concentrato. Il liquido, che diventa sempre più rosso, viene gettato allora in acqua, ed il precipitato si cristallizza prima da alcool e, quindi, da benzina a punto di ebullizione 110°-120°. Il derivato, che non contiene affatto azocomposto, poichè è tutto solubile in potassa diluita, è di color rosso arancio e fonde a 224°.

Gr. 0,0795 di sostanza dettero, a 16°.3 e 755 mm., cc. 10,5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_4O_2Br$
N	15,48	15,26

Azione dell'acido nitrico ($d = 1,52$) sopra il bromonitroazossibenzolo.
Gr. 2,7 del composto si uniscono con cc. 15 di HNO_3 ($d = 1,52$), lasciando a sè, per dodici ore, a temperatura ordinaria. Gettata in acqua la soluzione, il derivato viene lavato con alcool, ove è pochissimo solubile, e cristallizzato quindi da benzolo. Polvere cristallina giallo-verde, che fonde a 209° in un liquido rosso-bruno, con vivacissima decomposizione.

Gr. 0,1439 di sostanza dettero, a 9° e 760 mm., cc. 20,3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{Br}$
N	17,08	17,00

A tale trinitrobromocomposto si giunge, come si è visto, anche per azione dell' HNO_3 ($d = 1,50$) sullo stesso prodotto di partenza.

Botanica. — *Ricerche sui fenomeni d'imbibizione dei semi di "avena sativa" (1).* Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA (2).

Oltre la composizione, anche la concentrazione e la quantità di liquidi nutritizi hanno per le piante una grande importanza. Dalle ricerche di Sachs, Knop (3) ed altri, sappiamo che le concentrazioni di queste soluzioni debbono variare dall'1 al 5‰ e non di più, provocando in caso contrario disturbi causati da fenomeni plasmolitici. Però, siccome, nel caso dei semi, dalle ricerche di numerosi autori appare che essi possono non solo sopportare una concentrazione maggiore, ma costituire anche un vantaggio per l'ulteriore sviluppo dell'embrione (e, conseguentemente, della piantina), ho voluto riprendere tale studio sistematicamente, per vedere sino a qual punto questi semi possono sopportare soluzioni concentrate, senza essere danneggiati.

Io ho voluto perciò riprendere tali studi con indirizzo diverso ed ordine sistematico, limitando le mie ricerche su una unica varietà di seme della stessa specie. Ho creduto opportuno dividere le sostanze chimiche in gruppi a seconda delle loro proprietà chimiche specifiche, perchè intendo far rilevare l'azione diversa esercitata dai cationi ed anioni, da cui ho potuto ottenere risultati caratteristici. A tal uopo, le sostanze chimiche furono divise, per le mie ricerche, nei gruppi seguenti:

1°) idrati; 2°) acidi inorganici; 3°) sali alogenati; 4°) nitrati; 5°) solfati; 6°) fosfati; 7°) sali complessi; 8°) acidi organici; 9°) sali organici (dei

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

(3) Data l'enorme letteratura esistente sulla germinazione dei semi, e la ristrettezza dello spazio, tralascio completamente questa parte.