

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ture estive non siamo mai riusciti ad infettare la zappa; d'inverno, invece, la cosa ci è apparsa di una facilità straordinaria. In questa stagione, quando la zappatura si fa, come si usa, un po' profonda, alle zappe restano quasi sempre attaccate piccole radici con colonie di ibernanti, che possono sopravvivere molti giorni - (Tramoni).

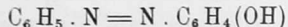
Aggiunta fatta sulle bosze.

Tramoni in data 17-VII-914 mi scrive dalla Capitanata che in questi giorni di forte caldo la fuoriuscita delle neonate è quasi cessata. Dieci operai che prima trovavano complessivamente centinaja di neonate al giorno, ora stentano a metterne insieme qualcuna. Coll'anacquamento del ceppo (vedi sopra) le fillosere però vengono fuori, sebbene in minor numero di prima.

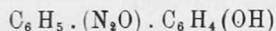
La fuoriuscita invece continua copiosa ad Alice Belcolle.

Chimica. — *Sopra gli azossifenoli* ⁽¹⁾. Nota II del Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

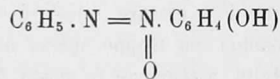
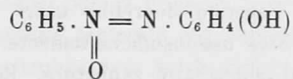
Nella mia precedente comunicazione sopra questo argomento ⁽³⁾ ho dimostrato che anche il p-ossiazobenzolo:



ed i suoi prodotti di sostituzione, in modo simile a quanto fanno i composti non ossidrilati da cui derivano, per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica assumono nettamente un atomo di ossigeno per fornire i corrispondenti azossifenoli:



ai quali, per quanto ho già detto nei lavori precedenti, si devono attribuire le due formole di struttura:



Uno dei due isomeri fonde a 156°, ed è senza dubbio identico al composto rinvenuto da Bamberger ⁽⁴⁾ fra i prodotti di decomposizione del nitro-

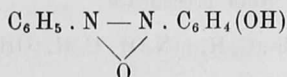
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'11 luglio 1914.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 1° sem., pag. 557.

⁽⁴⁾ Berliner Berichte, 33 (1900), 1939.

sobenzolo ed al quale aveva assegnata la costituzione:



Per quanto riguarda questa sostanza, meno solubile del suo isomero, assieme al quale si forma, essa si può agevolmente avere allo stato di purezza con tutti i caratteri che le vennero assegnati da Bamberger stesso; ma come si è sempre verificato in tutti i casi finora studiati, torna invece sommamente difficile ottenere allo stato puro l'isomero più solubile ed a più basso punto di fusione; esso si separa sempre con quantità variabili del primo, e ripetendo le cristallizzazioni frazionate non è raro il caso di pervenire nuovamente alla forma che fonde più alta, mentre l'isomero che si vuole isolare finisce per rimanere in gran parte sciolto nelle acque madri.

Per questa ragione, allo scopo di ottenere un prodotto che presentasse i maggiori caratteri di purezza (si comprende che trattandosi di isomeri, le analisi non forniscono nessun criterio), ho dovuto ricorrere ad un artificio: vale a dire ho trasformato l'azossifenolo ancora impuro nel suo derivato benzoilico, il quale cristallizza assai bene, è molto meno solubile e perciò torna più agevole il purificarlo.

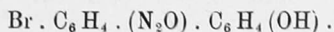
In tal modo, dopo una lunga serie di ricristallizzazioni successive sono pervenuto ad un derivato benzoilico che presentava tutti i caratteri di un individuo unico, e che per saponificazione fornisce l'isomero che fonde alcuni gradi più alto di quanto prima aveva riferito.

Fatto ciò si trattava di stabilire la struttura che spetta ai due isomeri; ma come ho già detto nella precedente Nota, anche qui mi sono imbattuto in nuove difficoltà, giacchè tutte e due le forme reagiscono prontamente tanto col bromo quanto con l'acido nitrico, in causa dell'ossidrile che è presente nella loro molecola; il metodo che mi ha permesso di fissare la costituzione dei prodotti non ossidrilati in questo caso non era quindi più applicabile, e perciò ho dovuto ricorrere ad altri criteri per giungere alla risoluzione del problema.

A tale scopo ho studiati i prodotti di bromurazione successiva che fornisce l'isomero che fonde a 156°; non ho estesa tale ricerca all'altra forma, perchè è molto più difficile averla allo stato di purezza e d'altra parte una volta fissata la costituzione di uno degli isomeri ne seguiva necessariamente anche quella dell'altro.

Il p-azossifenolo che fonde a 156° per azione della quantità calcolata di bromo in soluzione cloroformica fornisce subito un monobromoderivato, il quale a sua volta per ulteriore azione del bromo si trasforma in un dibromoderivato. Non fu possibile ottenere per tale via un composto che contenga un maggior numero di atomi di alogeno; ad un tribromoderivato si perviene

solamente facendo reagire un eccesso di bromo sopra il p-bromo-p-ossiazosibenzolo descritto nella Nota precedente:

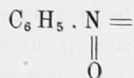


Il bibromocomposto, ridotto con zinco in soluzione acetica, viene scisso immediatamente in anilina e nel bibromoparamminofenolo di Lellmann e Grothmann (¹), e fonde a 192° come hanno trovato in seguito Möhlau e Uhlmann (²).

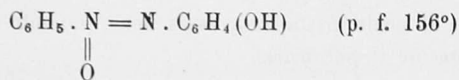
Ciò dimostra quindi che il residuo aromatico primitivo:



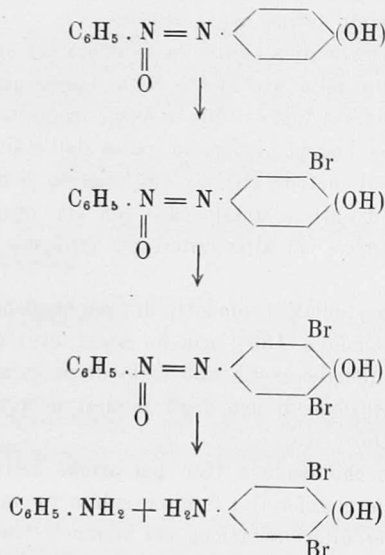
è rimasto inalterato, e da ciò ne segue anche con tutta probabilità che nell'isomero che fonde a 156° deve essere contenuto l'aggruppamento:



e che perciò gli deve spettare la struttura:



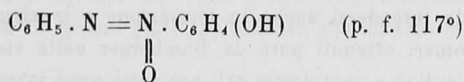
I passaggi descritti si potranno perciò rappresentare per mezzo degli schemi:



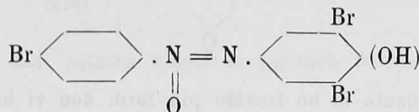
(¹) Berliner Berichte, 17 (1884). 2731.

(²) Annalen, 289, 85.

Fissata in tal modo la costituzione del prodotto che fonde a 156°, ne segue l'altra per il suo isomero:

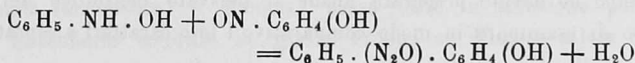


Anche il tribromoazossifenolo per riduzione fornisce lo stesso bibromo-paramminofenolo, e perciò la sua struttura più probabile è la seguente:



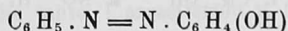
Aggiungerò ancora che non è improbabile che, ancora a suo tempo, Bamberger stesso abbia ottenute tutte e due le forme dei p-azossifenoli, nell'azione del p-nitrosifenolo sopra la fenilidrossilammina, sebbene egli si sia limitato a descrivere una soltanto. In tal modo infatti egli ha ottenuto un miscuglio cristallino che riuscì a dividere in cinque porzioni (1): la prima frazione fonde a 154-156° ed è costituita principalmente dall'isomero da lui studiato; la frazione quinta fonde invece a 105-116°, numeri, come si vede, che si accordano abbastanza bene con l'isomero da me scoperto che fonde a 117°. Le tre frazioni intermedie sono senza dubbio costituite da miscugli delle due forme. Ne segue quindi che la reazione fra p-nitrosifenolo e fenilidrossilammina procede assai meno chiara di quanto a tutta prima si poteva ammettere; ciò è provato anche dagli scarsi rendimenti che si ottengono e dalla grande quantità di prodotti secondari che si formano.

Non è improbabile che la formazione dell'ossiazossifenolo, invece di venire rappresentata dall'eguaglianza:



come suppone Bamberger, sia invece da intendersi in tutt'altra maniera. Forse anche più in una prima fase si forma una certa quantità di p-ossiazobenzolo, il quale dal nitrosobenzolo presente viene precessivamente ossidato nei due corrispondenti azossicomposti.

Ed un indizio si trova nel fatto che fra i prodotti di decomposizione del nitrosobenzolo, assieme all'azossifenolo, Bamberger ha rinvenuto anche il corrispondente azocomposto, l'o-ossiazobenzolo:

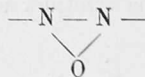


dal quale senza dubbio gli azossifenoli derivano (2).

(1) Berliner Berichte, 35 (1902), 1625.

(2) Lo studio dell'azione degli alcali sul nitrosobenzolo è stato iniziato da Bamberger nel 1900 (B. Berichte, 33, pag. 1939), il quale trovò che i prodotti principali della rea-

Ho già iniziate alcune esperienze dirette a portare una conferma a questa supposizione, e fin d'ora farò notare che nello stesso modo è senza dubbio da intendersi anche la formazione e la struttura dei due o-azossifenoli isomeri ottenuti pure da Bamberger nella stessa reazione ⁽¹⁾. Questo chimico inclina a considerare tali composti come stereoisomeri (*cis* e *trans*) ⁽²⁾ nei quali figura sempre l'anello:



ma in seguito a quanto io ho trovato più tardi non vi ha dubbio che essi pure sieno da rappresentarsi per mezzo delle formole:

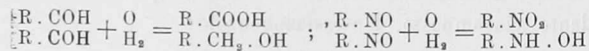


perfettamente analoghe a quelle stabilite per i due isomeri paraderivati.

PARTE SPERIMENTALE.

Purificazione dei due azossifenoli (p-ossiazossibenzoli). — Come ho già accennato, l'isomero che fonde a 156° e meno solubile si purifica in modo relativamente facile per mezzo di successive cristallizzazioni dal benzolo; ma per isolare allo stato di purezza l'isomero più solubile ho dovuto trasformarlo dapprima nel derivato benzoilico; ma si comprende che nello stesso tempo ho dovuto preparare anche il derivato benzoilico del primo, allo scopo di esaminare in modo comparativo i loro caratteri e soprattutto la

zione sono nitrobenzolo ed azossibenzolo, senza cercare però di spiegare l'andamento di questa trasformazione. Nello stesso anno (questi Rendiconti, 1900, 2° sem., pag. 181), e precisamente appena letto il lavoro del Bamberger, io ho fatto vedere che la reazione fra nitrosobenzolo ed alcali procede in gran parte in modo analogo a quella che avviene fra aldeidi ed alcali, vale a dire che in entrambi i casi si tratta di processi correlativi di ossidazione e riduzione che si possono anche esprimere nel seguente modo:



In quest'ultimo caso la fenilidrossilammina che si forma, reagisce col nitrosobenzolo ancora presente per dare azossibenzolo. Due anni più tardi Bamberger (B. Berichte, 35, 1608) ripete queste stesse considerazioni, senza però citare il mio nome.

⁽¹⁾ Berliner Berichte, 33 (1900), 1953.

⁽²⁾ Berliner Berichte, 35 (1902), 1617.

loro solubilità. Entrambi questi derivati si ottengono facilmente per azione del cloruro di benzoile sopra la soluzione alcalina degli azossifenoli.

Il benzoilderivato dell'isomero che fonde a 156°, ricristallizzato da benzolo bollente si presenta in prismi gialli, splendenti, che fondono nettamente a 168°.

gr. 0.1899 di sostanza diedero cc. 14.8 di azoto a 22°.1 e 751.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}N_2O_3$
N	8.90	8.80

Saponificato con potassa alcoolica rigenera facilmente il prodotto di partenza.

Per preparare il benzoilderivato dell'isomero si tratta nello stesso modo con cloruro di benzoile la soluzione alcalina del prodotto ancora greggio, e che rappresenta la porzione più solubile in benzolo. Si ottiene così una sostanza che ricristallizzata un paio di volte da ligroina (90-100°) fonde non nettamente verso 115°. Allora la sostanza viene ricristallizzata molte volte dal benzolo, in cui a freddo non è molto solubile; il punto di fusione va man mano facendosi più elevato fino a raggiungere 128°, che in seguito non muta per ulteriori purificazioni. È costituito da sottili aghi giallognoli, raggruppati a ciuffi.

gr. 0.1979 di sostanza diedero cc. 15.5 di azoto a 21°.5 e 750.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}N_2O_3$
N	8.96	8.80

Allo scopo di porre in libertà l'azossifenolo di partenza, questo derivato benzoilico venne bagnato con poco alcool e poi trattato con potassa alcoolica, riscaldando lievemente; il prodotto passa tosto in soluzione per dare un liquido fortemente colorato in giallo bruno; si diluisce allora con molta acqua e nella soluzione limpida si fa passare una corrente di anidride carbonica, la quale determina la separazione dell'azossifenolo. Esso viene raccolto su filtro alla pompa, lavato prima con acqua, poi con acqua acidulata con acido solforico e finalmente di nuovo con acqua pura. Il prodotto si asciuga nel vuoto e poi, ricristallizzato, da poco benzolo bollente.

Si ottengono così prismi splendenti, colorati in giallo che fondono nettamente a 117°. Con ioduro di etile ed etilato sodico in soluzione alcoolica fornisce l'etere già descritto nella Nota precedente e che fonde a 75°.

Accennai ancora che tanto l'azossifenolo p. f. 156°, quanto il suo isomero p. f. 117°, vengono facilmente alterati per azione della luce. Esponendo al sole due strisce di carta da filtro bagnate con le rispettive soluzioni benzoliche dei due prodotti, esse si colorano entrambe in rosso aranciato; ma la colorazione del primo si compie in modo assai più rapido dell'altro.

Bromoderivati. — Come ho già detto prima, entrambi gli azossifenoli reagiscono facilmente col bromo; per ora mi sono limitato a studiare i prodotti che si ottengono dall'isomero p. f. 156°, che è quello che si può avere più agevolmente allo stato di purezza.

Facendo agire a temperatura ordinaria bromo in eccesso, si perviene di solito ad un miscuglio di mono e bibromoderivato, che non torna agevole il separarli. Per tale ragione, volendo avere il primo solamente, è necessario sciogliere in cloroformio una molecola dell'isomero p. f. 156° e poi aggiungere, agitando continuamente, due atomi di bromo pure sciolti in cloroformio. Il liquido perde rapidamente il colore rosso e, dopo alcune ore, si distilla il cloroformio, previa aggiunta di poca acqua per trattenere la maggior parte dell'acido bromidrico che si è formato.

Rimane indietro una massa cristallina che si lava con acqua e, dopo di averla seccata a b. m., si ricristallizza da benzolo bollente. Si ottengono così prismi d'un grigio giallognolo che fondono nettamente a 180°.

È un *monobromoderivato*.

gr. 0.1694 di sostanza diedero cc. 14 di azoto a 19° e 750.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_2Br$
N	9.53	9.56

La sostanza si scioglie negli alcali con colorazione gialla e da tale soluzione viene riprecipitata dall'anidride carbonica.

Se sopra questo monobromoderivato, finamente polverizzato, si versa del bromo in eccesso e si lascia per qualche tempo in bevutina coperta con un vetro di orologio, allora si perviene ad un bibromocomposto, che però conviene meglio preparare partendo direttamente dall'azossicomposto primitivo, giacchè in tal modo si evita la purificazione del derivato monobromurato. A tale scopo si scioglie l'azossifenolo p. f. 156° in cloroformio, ed al liquido si aggiunge un eccesso di bromo: per ogni grammo di sostanza si prende 1 cc. di bromo.

Dopo 12 ore si versa in capsula e si lascia evaporare all'aria il cloroformio ed il bromo in eccesso. Si ottiene così una massa giallognola che si lava prima con bisolfito e con acqua, e poi si purifica da benzolo, nel quale solvente a caldo è molto solubile.

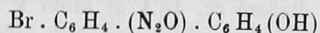
Si ottengono così aghettini gialli, setacei, che fondono a 174°, costituiti dal *bibromoderivato*.

gr. 0.1769 di sostanza diedero cc. 11.6 di azoto a 19° e 752.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_2Br_2$
N	7.58	7.53

Esso pure è solubile negli alcali e l'anidride carbonica lo riprecipita.

Anche operando a caldo non si riesce ad ottenere un derivato che nella sua molecola contenga un maggior numero di atomi di alogeno. Ad un tribromocomposto invece si perviene facilmente bromurando il p-bromo-p-ossiazossifenolo:



descritto nella Nota precedente.

A tale scopo si versa sopra il prodotto, ridotto in polvere sottile, del bromo in eccesso; si sviluppa tosto una forte quantità di acido bromidrico e, dopo un quarto d'ora circa, si lascia evaporare l'eccesso di alogeno. La massa rosso-bruna che rimane si tritura con soluzione di bisolfito e finalmente si lava con molta acqua.

Il prodotto così ottenuto si ricristallizza un paio di volte da benzolo e così si ottiene sotto forma di aghetti gialli che fondono a 197°.

È un *tribromoderivato*.

gr. 0.1564 di sostanza diedero cc. 8.5 di azoto a 19°.4 e 754.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_3$
N	6.29	6.21

Anche questo bromocomposto è solubile negli alcali e dalle soluzioni viene riprecipitato con anidride carbonica.

Scissione dei bromoderivati. — Allo scopo di fissare con sicurezza la struttura di questi bromoderivati, ho giudicato opportuno di sottoporli alla azione dei riducenti in modo da scindere ciascuno di essi in due amminocomposti, la costituzione dei quali mi ha permesso di fissare la posizione degli atomi di alogeno.

Come riducente ho impiegato la polvere di zinco, che ho fatta reagire sopra la soluzione acetica, ovvero alcalina della sostanza.

Naturalmente era inutile prendere in esame il monobromoderivato; come ho detto prima infatti, esso per ulteriore azione dell'alogeno fornisce il bibromocomposto e perciò una volta stabilita la costituzione di questo rimaneva necessariamente fissata anche la struttura del primo.

Il bibromocomposto si scioglie in acido acetico piuttosto concentrato e caldo, e poi la soluzione viene raffreddata; in tal modo una parte del prodotto si separa allo stato di grande suddivisione. Si versa allora nel liquido della polvere di zinco ed a piccole frazioni per volta, agitando continuamente e raffreddando con acqua se il riscaldamento diviene troppo forte. La riduzione in tal modo procede rapidissima, tanto che in un paio di minuti è completa.

Si decanta allora il liquido limpido dallo zinco in eccesso e si aggiunge poca acqua e poi carbonato sodico, in modo però che il liquido rimanga sempre fortemente acido, per non precipitare sali di zinco. Si separa in tal modo

una massa costituita da laminette grigie, splendenti. Ricristallizzata una volta dal benzolo, si separa sotto forma di paghettini giallognoli che fondono a 192° e sono costituiti da 2-6-di bromo-4-amminofenolo. gr. 0.2921 di sostanza diedero cc. 13.4 di azoto a 19° 3 e 747.

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5NOBr_2$
N	5.26	5.24

Il liquido da cui venne separata la precedente sostanza si sovrasatura con soda, e poi si sottopone a distillazione in corrente di vapore.

Passano così goccioline oleose che presentano le reazioni dell'anilina, ed allo scopo di meglio identificarla, il liquido reso alcalino con soda, venne trattato con cloruro di benzoile. Si ebbe così una massa cristallina che purificata dall'alcool fonde nettamente a 163° ed è costituita da benzanilide. gr. 0.2179 di sostanza diedero cc. 13.7 di azoto a 23° 3 e 749.

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7.14	7.10

Come ho già detto, la riduzione si può effettuare anche in mezzo alcalino, ma in tal caso il risultato è un po' diverso perchè contemporaneamente avviene anche l'eliminazione del bromo.

A tale scopo si scioglie il bibromocomposto in acqua alcalinizzata con soda e nel liquido fortemente colorato in giallo si aggiunge poco per volta polvere di zinco. Dopo qualche minuto il colore è scomparso, segno che la reazione è finita ed allora si fa passare nel liquido una corrente di vapore: passa l'anilina che viene riconosciuta per mezzo delle solite reazioni colorate e trasformandola in benzanilide. Il liquido che rimane indietro nel pallone, cessato il passaggio del vapore, all'aria si colora rapidamente in bruno; una piccola porzione acidificata con acido nitrico si tratta con nitrato d'argento, fornisce un notevole precipitato di bromuro d'argento: segno che il bromo è stato, almeno in parte, eliminato. Per rintracciare il composto formatosi, al liquido che riesce fortemente diluito, separato dalla polvere di zinco, venne aggiunta altra soda e poi agitato con cloruro di benzoile. Si separa così un prodotto che ricristallizzato da molto alcool in cui è poco solubile, si presenta in cristallini incolori che fondono a 232°; esso è perfettamente identico al [derivato dibenzoilico del *para-amminofenolo* che venne preparato per il confronto (1)]. gr. 0.1928 di sostanza diedero cc. 7.7 di azoto a 23° 7 e 757.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
N	4.57	4.41

(1) Hinsberg, Annalen, 251, 256; Börnstein, Berliner Berichte, 29 (1895), 1484.

È rimarchevole la facilità con cui il bibromoderivato che dapprima si forma, perde poi l'alogeno per azione dei riducenti in mezzo alcalino, per fornire il p-amminofenolo.

Anche il tribromoossiazossibenzolo ridotto un zinco in soluzione acetica nel modo precedentemente descritto, fornisce nettamente p-bromoanilina ed il medesimo bibroparamminofenolo. Questo fatto determina in modo non dubbio la struttura del prodotto di partenza.

Accennerò infine che anche il p-ossiazossibenzolo p. f. 117°, come ho detto fin da principio, reagisce con tutta facilità col bromo in soluzione cloroformica. Si perviene ad un miscuglio, almeno impiegando un eccesso di alogeno. Uno dei prodotti, purificati da benzolo, fonde non nettamente verso 141°; è solubile negli alcali ed è pure un *bibromoderivato*, diverso però da quello prima descritto.

gr. 0.1732 di sostanza diedero cc. 11.1 di azoto a 19°.5 e 754.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br_2$
N	7.42	7.53

Si forma inoltre un'altra sostanza bromurata, che fonde a 173° e che ancora non ho studiata; è però diversa dal bibromoderivato che fonde a 174° che si ottiene dall'isomero p. f. 156°; l'aspetto è differente, la loro miscela rammollisce a 145° e verso 155° è già fusa.

Continuerò lo studio degli azossifenoli.

Ringrazio il dott. Bruno Valori che mi ha coadiuvato anche nell'esecuzione di una parte delle presenti ricerche.

Cristallografia. — Contributo allo studio cristallografico dei minerali del Lazio. Sanidino dei monti Albani ⁽¹⁾. Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER ⁽²⁾.

Fu recentemente trovato al Parco Chigi di Ariccia (presso Albano), dal noto raccoglitore di minerali del Lazio G. Calderoni, un blocco di sanidinite, che fece poi parte della collezione locale del Museo di mineralogia dell'Università di Roma. Essendovi nelle geodi dell'incluso cristalli di sanidino, ben formati e limpidissimi, il prof. Strüver, che qui pubblicamente ringrazio, me ne affidò lo studio cristallografico, nella speranza che, data la copia del materiale, qualche cosa di nuovo e di comunque interessante potesse trovarsi. La ricerca, per le molte e buone misure eseguite e per le forme nuove rinvenute, ha dato infatti risultati soddisfacenti, tanto che io reputo utile di riassumerli nella presente Nota.

L'incluso, che nella maggior parte è costituito da cristalli incolori, trasparenti, di sanidino, racchiude anche cristalli neri fibrosi di amfibolo,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1915.