

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

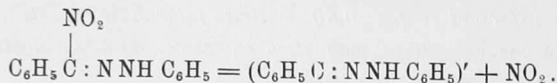
ricerche in corso, le quali potranno forse decidere se esiste una relazione tra lo smorzamento delle scariche oscillatorie e quello delle oscillazioni dovute all'elasticità, e potranno forse dare ragione delle opposte variazioni di attrito interno che si verificano nei campi magnetici alternati.

Intanto io ho eseguito esperienze analoghe a tutte quelle descritte nel presente lavoro, adoperando un filo di nickel crudo avente il modulo di rigidità 825×10^9 (C. G. S.) e non ho trovato in alcun caso diminuzioni di attrito interno nel campo magnetico variabile, ma sempre *aumenti*.

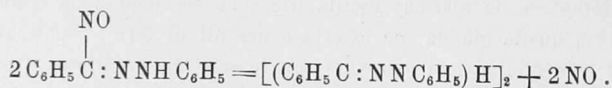
In questo genere di ricerche non deve sorprendere tale variazione nell'andamento dei fenomeni in esame per il lieve aumento di rigidità, ed in effetti anche Brown ⁽¹⁾ ha trovato che facendo crescere la rigidità di un filo di nickel da 790×10^9 gr. per em.² ad 800×10^9 gr. per em.² non aveva più nel filo alcuna traccia di fatica.

Chimica. — *Sulla preparazione e sulla scomposizione del fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica* ⁽²⁾. Nota di R. CIUSA e G. BENELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽³⁾.

In una Nota precedente ⁽⁴⁾ fu accennato alla proprietà del fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica I di eliminare ipozotite per riscaldamento:



Tale contegno trova un riscontro immediato nella scomposizione che subiscono i nitroso-derivati corrispondenti: per riscaldamento del nitroso-fenilidrazone dell'aldeide *m*-nitrobenzoica si ha eliminazione di ossido d'azoto ⁽⁵⁾



E. Bamberger anzi, si serve di questa reazione per spiegare il meccanismo dell'ossidazione degli idrazoni mediante l'acido nitroso.

La scomposizione del nitro- e nitrosoidrazone ricorda assai da vicino

⁽¹⁾ *The scientific Proceedings of the royal Dublin Society*, vol. XIV, n. 26, 1915, pag. 336.

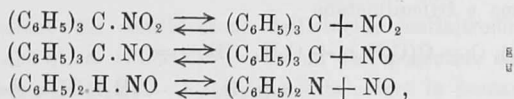
⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Bologna.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 luglio 1915.

⁽⁴⁾ R. Ciusa e B. Toschi, questi Rendiconti, XXII, 2°, pag. 489.

⁽⁵⁾ E. Bamberger e W. Pemsel, *Berichte* 36, 161; 347.

la scomposizione analoga che subiscono il trifenilnitrometano, il trifenilnitrosometano e la nitrosodifenilamina:



e i prodotti di ossidazione degli idrazoni mette in relazione coll'esafeniletano, e colla tetrafenilidrazina. Ciò fu messo in evidenza assai bene da uno di noi in una Nota precedente (1).

Lo studio della scomposizione del nitroidrazone è stato perciò ripreso, ed in questa Nota ne comunichiamo i risultati.

Avendo avuto occasione di preparare grandi quantità del fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica, abbiamo potuto studiare anche i prodotti secondari della reazione fra benzalfenilidrazone ed ipoazotide: lo studio di tali prodotti forma pure oggetto di questa Nota.

Dopo vari tentativi, ci siamo convinti che il migliore modo per studiare la scomposizione del nitroidrazone consiste nello scaldare a ricadere una soluzione di nitroidrazone, perfettamente secco, in xilolo seccato sul sodio, facilitando l'eliminazione del biossido d'azoto mediante una corrente di azoto secco. Dopo alcuni minuti comincia lo svolgimento del biossido d'azoto. Per misurare la quantità di NO_2 svoltosi, si fa gorgogliare il gas attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti la quantità di permanganato sufficiente per ossidare tutta l'ipoazotide teoricamente sviluppabile; e l'acido nitrico formatosi si dosa gravimetricamente col metodo di M. Busch.

La quantità di NO_2 che si svolge non è costante: assai facilmente dipende dalla rapidità del riscaldamento, del passaggio dell'azoto e dalla umidità presente:

NO_2 trovato per 100 1) 45,3 2) 35,9.

Dalla soluzione xilolica fatta raffreddare in corrente di azoto si separa una sostanza incolore, fondente a 170° , della formula $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$:

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$	Calcolato	C: 73,03	; H: 5,50	; N: 12,17
	Trovato	" 72,75	" 5,88	" 12,40.

Sostanza bianca che cristallizza dallo xilolo sotto forma di aghetti assai solubili in alcool.

(1) R. Ciusa e B. Toschi (loc. cit.).

Dalla sostanza fondente a 170° si ha però, per idrolisi con acido solforico, fenilidrazina, e non aldeide benzoica: ciò sta in accordo colla formula IV.

Nella preparazione del fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica col metodo trovato da uno di noi (Ciusa) ⁽¹⁾ — azione dell'ipoazotide sulla soluzione eterea del benzalidrazone — è stata già fatta notare la formazione del nitrato di diazobenzolo, e del dibenzaldifenilidrotetrazone. Queste due sostanze si separano assai bene dal miscuglio della reazione per filtrazione: l'idrotetrazone si libera dal nitrato di diazobenzolo per lavaggio con acqua, e si cristallizza poi da un miscuglio di benzolo ed alcool. L'aspetto, il punto di fusione ed i numeri avuti all'analisi corrispondono con quelli richiesti dal dibenzaldifenilidrotetrazone

$C_{26}H_{22}N_4$	Calcolato	C 80,00	H 5,64	N 14,4
	Trovato	" 79,35	" 6,07	" 14,75.

Si scioglie in acido solforico concentrato, con colorazione azzurra. Per distillazione dell'etere, rimane una sostanza rossa che si stempera prima con alcool, e poi si fa cristallizzare da un miscuglio di benzolo e alcool. Si ottiene così una sostanza formata in massima parte dal prodotto principale della reazione — fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica — fondente a 102-103°. Per separarlo dai prodotti secondari, si fa digerire il tutto con potassa al 10%. Rimane indisciolta una sostanza rossa, fondente a 183°; cristallizza dal benzolo ed alcool, sotto forma di aghetti rosso-scuri. Questa sostanza fu ottenuta da E. Bamberger per i prodotti secondari dell'ossidazione del benzalidrazone con nitrito d'amile ⁽²⁾: Bamberger non dà altro che i numeri ottenuti all'analisi, ed il punto di fusione.

All'analisi si hanno dei numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula $C_{28}H_{26}O_3N_6$:

$C_{28}H_{26}O_3N_6$	Calcolato	C 68,01	H 5,26	N 17,00	p. m. 494
(Bamberger)	Trovato	" 67,90	" 5,38	" 16,86	
	"	" 68,09	" 4,98	" 17,00	" 493 ⁽³⁾ .

Aghetti rossi fondenti a 183° (Bamberger dà 182-188°); poco solubile a freddo nei diversi solventi, insolubile negli alcali e negli acidi. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione bleu-scura.

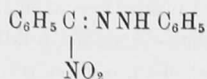
Dalla soluzione alcalina, per aggiunta di un acido, o, meglio, facendovi gorgogliare una corrente di anidride carbonica, precipita una sostanza rosso-

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, XVII, 844.

⁽²⁾ Berichte, XXXVI, 84.

⁽³⁾ Ebulloscopia in benzolo.

mattoni, e formata quasi completamente dalla sostanza principale, e fondente a 102°. Se però la sostanza così ottenuta si fa digerire con alcool metilico, si estrae una sostanza fondente a 135°, mentre il nitroidrazone



rimane indisciolti.

All'analisi, la sostanza, fondente a 135°, dà numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formula $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$:

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$	Calcolato	C 64,73	H 4,57	N 17,43	p. m. 241
	Trovato	" 64,42	" 4,74	" 17,68	" 238 (1).

Questa sostanza fonde, come si disse, a 135°, e si presenta sotto forma di aghetti rossi, lunghi, setacei; si scioglie assai bene in alcool metilico caldo, in benzolo, in cloroformio ed in alcool bollente; è insolubile in acqua ed in ligroina. Si scioglie in acido solforico, con colorazione verde. È solubile negli alcali. I numeri avuti portano alla formula $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$; si tratta quindi di un isomero del nitroidrazone, fondente a 102-103°.

Dei 7 nitroidrazoni noti (2), nessuno ha un punto di fusione che si avvicini a 135°. Inoltre la solubilità della sostanza stessa negli alcali diluiti elimina immediatamente la possibilità che si tratti di un isomero nello spazio dei tre fenilidrazoni delle tre nitrobenzaldeidi, e dell'*m*-nitrofenilidrazione dell'aldeide benzoica.

L'*o*-nitrofenilidrazione dell'aldeide benzoica esiste in due modificazioni (3) cromoisomere, ben differenti dalla sostanza fondente a 135°; il *p*-nitrofenilidrazione dell'aldeide benzoica esiste invece in tre modificazioni (4) cromoisomere, nessuna delle quali è identica alla sostanza in questione.

Rimane la possibilità che si tratti di un isomero nello spazio del nitroidrazone, fondente a 102-103°. Qualunque tentativo però per trasformare la sostanza fondente a 135° in quella fondente a 102-103°, non ha condotto ad alcun risultato positivo.

(1) Ebulioscopia in benzolo.

(2) I fenilidrazoni delle aldeidi *o*-, *m*-, e *p*-nitrobenzoica fondono rispettivamente a 157°, 121°, e 160°; l'*o*-nitro-, *m*-nitro- e *p*-nitrofenilidrazione dell'aldeide benzoica fondono rispettivamente a 187°, 118°, 194°. Il fenilidrazione dell'aldeide fenilnitroformica fonde, come si disse ripetutamente, a 102-103°.

(3) Non ancora pubblicate.

(4) Questi Rendiconti, XXII, 2° sem.

Assegnando al nitroidrazone fondente a 102° la formola I, per la sostanza fondente a 135° rimane la costituzione dalla formola II:



Nell'alcool in cui si stempera il prodotto della reazione fra ipoazotide e benzalidrazone, si riesce ad isolare una piccola quantità di una sostanza fondente a 202-204°. Questa sostanza si presenta sotto forma di aghetti giallognoli. Con tutta probabilità si tratta della tetrafeniltetrazolina ottenuta da E. Bamberger per ossidazione del benzalfenilidrazone: data la piccola quantità avutane, non si potè analizzare.

Riassumendo per azione dell'ipoazotide sulla soluzione eterea del benzalidrazone si hanno i seguenti prodotti:

- 1) fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica (prodotto principale della reazione): $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$;
- 2) nitrato di diazobenzolo;
- 3) dibenzaldifenilidrotetrazone: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$;
- 4) isomero della sostanza fondamentale, fondente a 135°: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$;
- 5) sostanza fondente a 183°: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_6$;
- 6) sostanza fondente a 202-204° (tetrazolina?).

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente. (Di alcuni composti particolari ottenuti nella reazione di Sandmeyer, applicati a derivata della naftalina)*⁽²⁾.
Nota X di L. MASCARELLI e G. MARTINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN⁽³⁾.

Durante le ricerche sulla tendenza dei derivati dinaftilici a formare nuclei pentaatomici contenenti un atomo di iodio plurivalente⁽⁴⁾, avemmo bisogno di trasformare in iododerivato molta α -nitro- β -naftilamina. L' α -nitro-

⁽¹⁾ Non si capisce però come dalla soluzione alcalina si ottenga sempre, per azione degli acidi, lo pseudoacido di partenza, e non un miscuglio. Questo caso di isomeria merita perciò uno studio ulteriore.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1915.

⁽⁴⁾ L. Mascarelli e G. Brusa, Rendic. R. Accad. Lincei, 1913, II, 494; e Gazz. ch. ital., 1914, I, 549. L. Mascarelli e M. Negri, Rend. R. Accad. Lincei, 1913, II, 498; e Gazz. ch. ital., 1914, I, 556.