

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

di mettere in evidenza per altra via l'esistenza del doppio strato. Egli ha suggerito l'uso del galvanometro balistico, ha fatto le osservazioni per l'alcool ed i miscugli di alcool ed etere per la constatazione del fenomeno e per la verifica della legge di Lippmann, controllando anche i risultati ottenuti col metodo del reostato del Pouillet. Ha inoltre costruito e montato l'elettrometro capillare, determinandone approssimativamente anche la sensibilità ed ha fatto una serie di osservazioni all'elettrometro nel caso dell'aria ionizzata.

Chimica. — *Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. VII: Sulla formazione dei nitro-idrazo-composti* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio del comportamento dei nitro-composti aromatici verso alcuni reagenti chimici, ha un doppio interesse, teorico e pratico: pratico, in quanto l'uso dei nitro-composti aromatici ha acquistato ed acquista sempre più importanza nello sviluppo della tecnologia chimica moderna; teorico, dappoichè è in base ad una conoscenza completa del dinamismo degli atomi e dei gruppi atomici che sostituiscono gli atomi di idrogeno dell'ipotetico nucleo esagonale del benzene, che si dovrà giungere a chiarire l'assetto molecolare delle sostanze aromatiche.

In una Memoria recente l'Holleman (2) ha accennato alla difficoltà del problema relativo alla entrata dei gruppi sostituenti nell'anello benzenico; invero occorrono ricerche lunghe e sistematiche prima di giungere ad una generalizzazione che non sia di natura puramente empirica. Nel corso di queste mie ricerche sui nitrocomposti aromatici ho avuto modo di definire la natura di alcune sostituzioni che avvengono in essi, ed ho posto in rilievo due regole di sostituzione, quella di Laubenheimer e di Koerner (3). Ma queste regole hanno finora un carattere così empirico, che non riescono ad essere inquadrare nella comune concezione kekuleiana, la sola che finora ha avuto valore teoretico ed euristico.

\* \* \*

La preparazione dei nitroderivati dell'idrazobenzene e dei suoi omologhi non è possibile per nitratura diretta. L'unico metodo finora conosciuto è quello di E. Fischer (4) che consiste nel fare agire la fenilidrazina sui cloro-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Sassari.

(2) Rec. Pay-Bas. 35, 1 (1915).

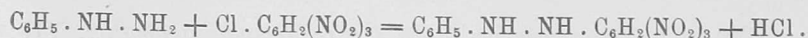
(3) Gazz. Chim. ital. 45, I, 345, 352 (1915).

(4) Ann. 190, 131 (1878); 253, 2 (1889).

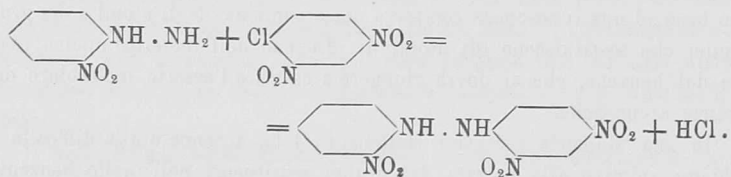
nitroderivati del benzene che contengono l'atomo alogenico mobile per l'influenza *orto-para* dei gruppi nitrici già presenti nella molecola.

Questo metodo che è stato in seguito generalizzato non solo a diversi alogeno-nitrobenzeni, bensì a derivati della fenilidrazina (1), è molto importante; la sua formazione rientra nella regola di sostituzione di Koerner da me altrove chiarita.

E. Fischer ha fatto reagire con la fenilidrazina il cloruro di picrile: avviene la seguente reazione:



È da ricordare che il comportamento così caratteristico del cloruro di picrile, ossia la facile reattività dell'atomo di cloro è stata osservata per la prima volta da Pisani (2). A. Werner (3) ha studiato in seguito questa reazione di Fischer con i nitroderivati della fenilidrazina. Così l'*o*-nitrofenilidrazina reagisce coll'1.2.4-clorodinitrobenzene formando il 2.2'.4'.trinitroidrazobenzene, secondo lo schema seguente:



Il comportamento dei nitrocomposti aromatici verso la fenilidrazina è stato studiato da vari sperimentatori, ma le conoscenze che possediamo vertono soprattutto sui polinitro-composti che hanno i gruppi nitrici in posizione *meta* fra loro. Per tal modo è stato ben chiarito il fatto che la fenilidrazina agisce come riducente, per cui è possibile passare rapidamente dal gruppo nitrico a quello amidico (4).

Poco è conosciuto sul comportamento della fenilidrazina verso i nitrocomposti aromatici con un gruppo nitrico mobile. Sommer (5), studiando l'azione della fenilidrazina sulla trinitrotolil-metil-nitramina e sulla trinitrometil-p-toluidina ha ottenuto derivati dell'idrazobenzene. Con i polinitrocomposti aromatici contenenti un gruppo nitrico labile la fenilidrazina, a freddo, non agisce da riducente, bensì esercita un'azione sostituyente.

(1) Wilgerodt e collabor.: Journ. prakt. Ch. (2) 37, 345, 454 (1888); 40, 264 (1889); 43, 177 (1891); 44, 67 (1891).

(2) Ann. 92, 326 (1854).

(3) Ber. Chem. Gesell. 32, 3257 (1899).

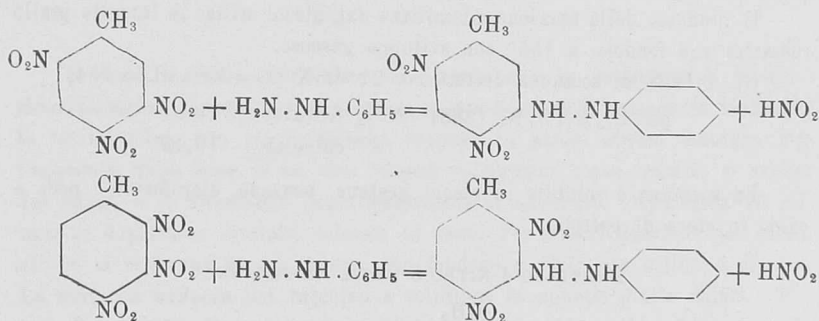
(4) Cfr. V. Meyer e P. Jacobsen, Lehrb. der Org. Ch. 2, I, pag. 307 (1903).

(5) Journ. prakt. ch. 67, 513 (1903).

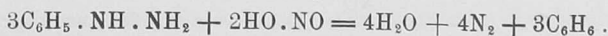
Questo comportamento della fenilidrazina, come vedremo in seguito, ha un carattere generale e costituisce un metodo elegante per la preparazione dei nitro-idrazo-composti.

Io ho fatto agire la fenilidrazina sopra il  $\beta$ - e il  $\gamma$ -trinitrotoluene, composti che contengono un gruppo nitrico mobile, come ho messo in evidenza in altri miei lavori. La formazione degli idrazocomposti ha luogo facilmente in soluzione alcoolica alla temperatura ordinaria: la fenilidrazina produce immediatamente nella soluzione alcoolica del nitrocomposto una intensa colorazione rosso oscura, mentre si ha un notevole sviluppo di calore e contemporaneamente di gas; dopo alcuni minuti si precipita il prodotto della reazione cristallino colorato in giallo aranciato.

I composti da me ottenuti sono i seguenti:



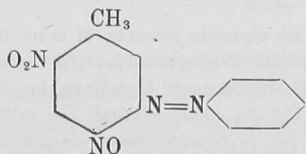
L'acido nitroso che si forma nella reazione agisce sopra l'eccesso della fenilidrazina dando luogo ad un processo di decomposizione, con eliminazione di azoto, secondo l'equazione seguente:



Questa reazione è stata notata anche da Sommer nel lavoro già citato.

I nitroidrazocomposti della natura di quelli da me ottenuti, che hanno cioè un gruppo nitrico in posizione *orto* al gruppo idrazinico secondario, perdono facilmente (come è noto) gli elementi dell'acqua dando luogo alla formazione di nitroso-azocomposti o « azimidossidi » (1).

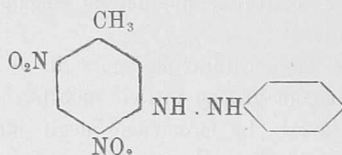
Così il 2.4-binitro-5-metilidrazobenzene si trasforma facilmente per l'azione dell'acido cloridrico gassoso in soluzione alcoolica nel nitrosocomposto seguente:



e analogamente si comporta il 2.6-binitro-5-metil-idrazobenzene.

(1) Cfr. E. Bamberger e R. Hübner, Ber. 36, 3822 (1903).

2-4-BINITRO-5-METILIDRAZOBENZENE



Gr. 2,27 di trinitrotoluene  $\gamma$  si sospendono in 10 cc. di alcool metilico e si trattano con gr. 1,04 di fenilidrazina; si ottiene subito una intensa colorazione rosso oscura mentre si ha uno sviluppo graduale di calore. Dopo pochi minuti la soluzione entra in ebollizione mentre si nota uno sviluppo gassoso e rapidamente si separano cristalli colorati in rosso aranciato.

Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool etilico in lamelle giallo rossastre che fondono a 155° con sviluppo gassoso.

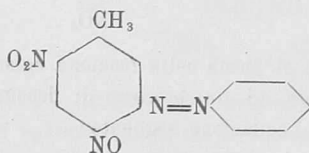
Gr. 0,1228 di sostanza dettero cc. 21 di N ( $t = 19^\circ$ ,  $H = 754$ )

per  $C_{13}H_{12}O_4N_4$  (288) N % trovato: 19,61

" calcolato: 19,45.

La sostanza è solubile in alcool, acetone, benzene, cloroformio; poco a caldo in etere di petrolio.

2-NITROSO-4-NITRO-5-METIL-AZOBENZENE



Questo composto si ottiene facilmente facendo gorgogliare acido cloridrico gassoso in una soluzione alcoolica del binitro-metil-idrazobenzene ora descritto. Per l'azione dell'acido cloridrico la soluzione alcoolica si colora intensamente in rosso carminio; dopo alcuni minuti si precipita una sostanza che lavata con alcool freddo si presenta in lamelle colorate in giallo dorato che fondono dopo cristallizzazione da alcool a 120°-121°.

Una determinazione di azoto col metodo di Kjeldahl <sup>(1)</sup> ha dato i seguenti risultati:

<sup>(1)</sup> Date le difficoltà, nel momento presente, di avere in laboratorio una forte corrente di gas, dove è stato possibile ho proceduto alla determinazione di azoto col metodo Kjeldahl, modificato da Williams (cfr. Post-Neumann, *Traité de Chimie anal. ind.*, vol. 3°, parte I, pag. 393) che dà ottimi risultati con tutti i nitroderivati aromatici, come ho potuto constatare per il trinitrotoluene simmetrico e lo stesso acido picrico. L'ossidazione della sostanza è stata favorita con l'aggiunta di 2 gocce di soluzione al 10% di cloruro platinico.



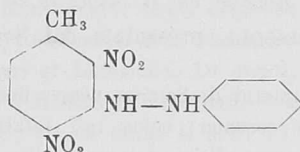
Gr. 0,4260 di sostanza: cc. 12,4 di  $H_2SO_4$ ,  $N \frac{1}{2}$

per  $C_{13}H_{10}O_3N_4$  (270)  $N\%$  trovato: 20,41

" calcolato: 20,60.

La sostanza è solubile in alcool, etere, acetone, cloroformio; poco solubile in etere di petrolio.

2-6-BINITRO-5-METIL-IDRAZOBENZENE



Il trinitrotoluene  $\beta$  reagisce facilmente con la fenilidrazina in soluzione alcoolica. Questo idrazocomposto si ottiene come il precedente trattando la fenilidrazina con trinitrotoluene sospeso in alcool etilico assoluto. Per l'aggiunta della base si ha una intensa colorazione rossa, mentre si svolge del calore e il nitrotoluene passa lentamente in soluzione. Dopo circa 10 minuti si depositano cristalli colorati in rosso. Per cristallizzazione dall'alcool etilico si separano grossi prismi che fondono a  $137^\circ$  con sviluppo gassoso. La sostanza evapora nel tubicino e solidifica in aghetti giallo chiari.

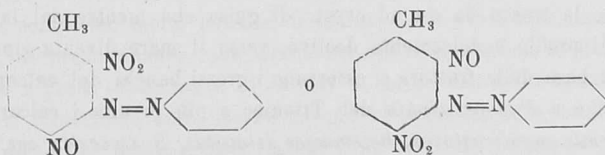
Gr. 0,1672 di sostanza: cc. 28,1 di  $N$  ( $t = 15^\circ$ ,  $H = 740$ )

per  $C_{13}H_{12}O_4N_4$  (288)  $N\%$  trovato: 19,22

" calcolato: 19,45.

La sostanza è solubile in alcool, etere, benzene e cloroformio; pochissimo solubile in etere di petrolio.

METIL-NITRO-NITROSO-AZOBENZENE



Sciogliendo il metil-binitro-idrazobenzene ottenuto per l'azione della fenilidrazina sopra il  $\beta$ -trinitrotoluene, nell'alcool etilico assoluto e facendovi gorgogliare una forte corrente di acido cloridrico gassoso si separa subito un composto giallo, il quale cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti che fondono a  $154^\circ$  in un olio giallo chiaro.

Gr. 0,1436 di sostanza: cc. 25,5 di N ( $t = 18^\circ$ ,  $H = 760$ )

per  $C_{13}H_{10}O_3N_4$  (270) N % trovato: 20,64

” calcolato: 20,60.

La sostanza è solubile in alcool, etere, cloroformio e benzene; poco in etere di petrolio.

Geologia. — *L' Eocene ed il Miocene di Sciacca* (1). Nota del Iott. G. CHECCHIA-RISPOLI, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Negli immediati dintorni di Sciacca veniva finora assegnato un grandissimo sviluppo ai terreni eocenici: come tali infatti erano considerati non solo i calcari bianchi nummulitici del monte San Calogero, ma anche le marne con arenarie e calcari intercalati, che si sviluppano tanto sul dorso settentrionale del San Calogero, che ad est e a sud di questo monte. Nessuna indicazione si aveva invece sull'esistenza di terreni miocenici.

Nella presente Nota andrò esponendo i fatti che ci obbligano a separare dai calcari dell' Eocene la soprastante massa delle marne, che deve essere riferita invece al Miocene medio. Questo studio non mi sarebbe stato possibile senza le indicazioni fornitemi dal compianto prof. Giovanni Di Stefano e senza l'esame del materiale da Lui raccolto nella scorsa estate a Sciacca.

In nessun altro punto dei dintorni di Sciacca la successione dei vari membri di quella serie terziaria è così ben visibile come al monte San Calogero a causa di una faglia, che, troncadolo verso sud, permette di studiarne la intima costituzione.

La montagna di San Calogero, l'antico Cronio, è l'estrema propaggine, spingentesi quasi sino al litorale del mare africano, del gruppo dei monti di Caltabellotta e di Sambuca Zabut, da cui è disgiunta da poche e basse alture. La sua forma fortemente disimmetrica è dovuta principalmente alla faglia che la tronca da est ad ovest, di guisa che mentre dal lato settentrionale il profilo è dolcemente declive, verso il mare diventa ripidissimo.

Alla base della frattura si osservano i grossi banchi del calcare roseo a cefalopodi e a *Pygope diphia* del Titonico e più in alto i calcari marnosi ad *Aptychus angulicostatus*, *Belemnites dilatatus*, *B. isoscelis*, ecc. del Neocomiano. Questi ultimi si ritrovano anche ai piedi della faglia nelle contrade Isabella e Trubi bianchi.

Sul Neocomiano poggiano alcuni grossi strati di un calcare bianco, talora a struttura grossolana, che si estende per tutto il piano delle Giumente

(1) Lavoro eseguito nel R. Ufficio Geologico.