

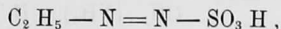
« Se si paragonano questi risultati spettrofotometrici coi precedenti, si osserva che per soluzioni dei cromoossalati di potassio, di sodio e di ammonio, contenenti la grammimolecola in un volume di due litri, l'estinzione nelle differenti parti dello spettro è la stessa.

« Per ultimo noi abbiamo eseguito alcune fotografie (fig. 1), paragonando le soluzioni più concentrate, $V = 2$, dei tre cromoossalati in strati di $\frac{1}{2}$ mm. Sebbene tali strati sieno piccoli, tuttavia in causa della forte concentrazione quasi tutta la luce viene assorbita. Raccogliendo sopra una medesima lastra fotografica ⁽¹⁾ gli spettri dei tre cromoossalati di potassio, sodio, ed ammonio, noi abbiamo ottenuto immagini identiche.

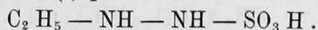
« Risulta pertanto da questa ricerca che: *i cromoossalati alcalini anche in soluzione concentratissima (20-25%) presentano l'identico spettro: l'assorbimento luminoso di questi sali è assolutamente indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica* ».

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine.*
Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« I diazocomposti, che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra le ammine primarie, appartengono in gran parte alla serie aromatica; nella serie alifatica invece non sono noti ancora che pochissimi rappresentanti di questa interessante classe di composti, il più semplice rappresentante de' quali è l'acido diazoetansolfonico



ottenuto da Emilio Fischer ⁽²⁾ per ossidazione dell'idrazina corrispondente:



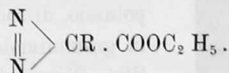
« In questi ultimi anni Curtius ⁽³⁾ ha scoperta una serie di diazocomposti

⁽¹⁾ Impiegando lastre « Lumière » ortocromatiche, e spostando la lastra in modo da ottenere le corrispondenti posizioni dello spettro, sopra una medesima retta verticale.

⁽²⁾ Liebig's Annalen, 199, 302.

⁽³⁾ Berl. Berichte, XVI, 2230 e seg.

oltremodo interessanti e che egli ottenne per azione dell'acido nitroso sopra gli eteri di alcuni acidi amidati; in queste sostanze entrambi gli atomi di azoto sono riuniti ad uno stesso atomo di carbonio:

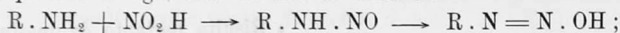


« Composti diazoici sono stati inoltre recentemente ottenuti da Thiele partendo dall'amidoguanidina (1).

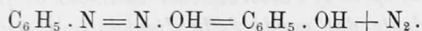
« Malgrado le brillanti ricerche di questi due ultimi sperimentatori, resta però sempre il fatto, che mentre la facoltà di dare diazocomposti è regola generale per le ammine aromatiche, nella serie alifatica non si hanno ancora norme sicure per prevedere come un amido derivato di questa serie si comporti rispetto all'acido nitroso.

« Questa differenza di comportamento è molto probabile che si debba riferire alla stabilità differente dei composti che in tal modo si possono formare, prescindendo sempre da reazioni secondarie dipendenti dalla natura e dalla particolare disposizione degli atomi o gruppi contenuti nella molecola del composto amidato primitivo.

« Si può ammettere che la reazione dell'acido nitroso sopra le ammine primarie proceda in ogni caso secondo lo schema:



così p. e., i sali del diazobenzolo sono stabili e solo per ebullizione con acqua perdono l'azoto per dare il fenolo:



« Le ammine contenenti un radicale alifatico, in generale, si decompongono subito e danno gli alcool corrispondenti; anche in questo caso si può supporre che dalla metilammina p. e., si formi dapprima il composto:



il quale tosto si scinde in alcool metilico ed azoto.

« Prendiamo ora in esame i derivati della serie alifatica che sono in grado di dare diazocomposti.

« Secondo Curtius si comportano in questo modo, rispetto all'acido nitroso i seguenti composti (i loro eteri):

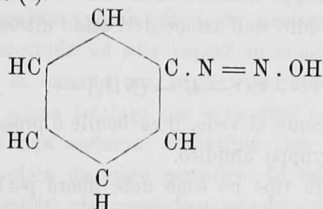
glicocola	$(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
alanina	$\text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
tirosina	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
leucina	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
acido amido malonico	$(\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
« aspartico	$(\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
	$\quad \quad \quad $
	$\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5.$

(1) Liebig's Annalen, 270, 1.

I diazoderivati, che in tal modo si formano, contengono i due atomi di azoto uniti ad uno stesso atomo di carbonio, ed è probabile che anche in questo caso si formi dapprima il diazocomposto a catena aperta, che poi perde una molecola d'acqua.

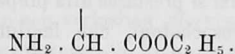
« Appare da questi esempi come la presenza di certi gruppi negativi possa impartire al residuo amidico la facoltà di dare composti diazoici stabili.

« Nei corpi aromatici infatti il residuo fenico possiede carattere negativo; in questo caso, naturalmente, i due atomi di azoto sono a catena aperta, p. es., nel diazobenzolo (¹):

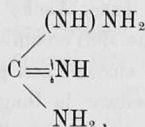


giacchè l'atomo di carbonio, cui stava unito il gruppo amidico, non ha atomi d'idrogeno disponibili.

« Nell'etere diazoacetico e negli altri analoghi è contenuto il gruppo carbossietilico, pure negativo, sebbene non direttamente legato al gruppo amidico:

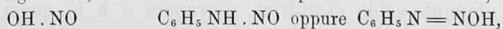


« Nell'amidoguanidina di Thiele:

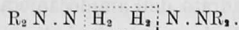


la quale può dare un diazocomposto stabile, si deve ammettere che il gruppo NH, segnato tra parentesi, possieda proprietà negative, giacchè il suo atomo

(¹) Se si compara l'idrossilammina $\text{OH} \cdot \text{NH}_2$ con la fenilidrazina $\text{C}_6\text{H}_5 \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, si vede che, analogamente, all'acido nitroso corrisponde il diazobenzolo,



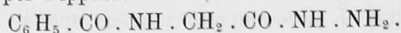
ed al cloruro di nitrosile, il cloruro di diazobenzolo. Il termine $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NO}$ oppure $\text{HN} = \text{N} \cdot \text{OH}$, corrispondente all'idrazina $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, non è noto e mi sembra improbabile che possa esistere. L'analogia fra l'acido nitroso ed il diazobenzolo è veramente completa in tutte le loro combinazioni. L'acido iponitroso $\text{HO} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$ corrisponderebbe ai tetrazoni $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NR}_2$, che si ottengono per ossidazione delle idrazine bisostituite:



Questa analogia lascierebbe intravedere la possibilità di poter ottenere l'acido iponitroso ossidando l'idrossilammina ed i suoi derivati:

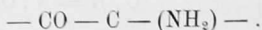


d'idrogeno può con tutta facilità venir sostituito dal rame. Lo stesso vale probabilmente anche per l'ippurilidrazina,



« Sembra però che non tutti i gruppi negativi godano di questa proprietà; è noto infatti che gli acidi amidati liberi si decompongono in altro senso, e questo probabilmente dipende dal fatto, che il carbossile impartisce poca stabilità ai composti che dapprima possono formarsi.

« Allo scopo di determinare se altri radicali negativi, oltre agli accennati, possono imprimere al gruppo amidico la facoltà di dare composti diazoici stabili, ho intrapreso lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra alcune chetamine della forma:



« In questo caso, come si vede, il carbonile è prossimo all'atomo di carbonio, cui è legato il gruppo amidico.

« Ammine di questo tipo ne sono note finora pochissime, ed allo stato libero sono quasi tutte poco stabili.

« Fra queste ricorderò l'esoamidoacetofenone, la desilammina e l'amidocanfara di Claisen e Manasse, forse identida a quella di R. Schiff.

« Per questo motivo era prima di tutto necessario di stabilire un metodo, che nella maggior parte dei casi si prestasse alla preparazione di queste sostanze, partendo p. es. dagli isonitrosochetoni, che facilmente si ottengono secondo l'elegante processo di Claisen e Manasse⁽¹⁾, ed in modo di evitare possibilmente di mettere in libertà la base. Anche seguendo il metodo di Braun e V. Meyer⁽²⁾ per la preparazione dell'esoamidoacetofenone si ottiene direttamente il cloridrato della base; siccome essi però adoperarono come riducente il cloruro stannoso, così per evitare la lunga eliminazione dello stagno per mezzo dell'idrogeno solforato, sono ricorso all'impiego della polvere di zinco. Si discioglie l'isonitrosochetone in alcool diluito, vi s'aggiunge un lieve eccesso, sulla quantità calcolata, di acido acetico glaciale, e quindi, raffreddando, si aggiunge poco per volta della polvere di zinco pure in eccesso, in modo però che il liquido si mantenga acido anche ad operazione finita. Si diluisce allora con acqua, si elimina lo zinco con idrogeno solforato e, dopo aver aggiunto alquanto acido cloridrico, si evapora a b. m. quasi a secchezza; scacciando l'acido rimanente sopra la calce, nel vuoto, rimane il cloridrato quasi puro.

« Il cloridrato dell'esoamidoacetofenone preparato con questo metodo è perfettamente identico a quello ottenuto da E. Braun e V. Meyer; come pure si dimostrò identico il cloridrato dell'amidocanfara preparato in questo modo con quello ottenuto seguendo le prescrizioni di Claisen e Manasse.

⁽¹⁾ Berl. Berichte, XX, 2194.

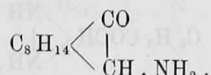
⁽²⁾ Ibid., XXI, 1269.

« Anche riducendo altri isonitrosochetoni ho avuto buonissimi risultati.

« In questa comunicazione preliminare descriverò brevemente l'azione dell'acido nitroso sopra i cloridrati dell'esomidoacetofenone,



e dell'amidocanfora,



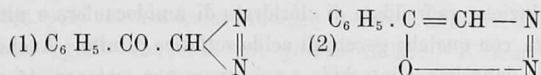
« Alla soluzione non molto concentrata del cloridrato dell'esomidoacetofenone viene aggiunta una soluzione di nitrito sodico, ed il miscuglio raffreddato si tratta con qualche goccia di acido acetico, diluito; dopo qualche istante il liquido s'intorbidisce ed alla superficie si separa una sostanza solida. Contemporaneamente si osserva un leggero sviluppo gassoso. Si filtra alla pompa, ed il residuo viene trattato con carbonato sodico.

« Si ottiene così una sostanza cristallina che, seccata nel vuoto, viene purificata cristallizzandola da etere petrolico. In tal modo si ottengono magnifici aghi gialli, appiattiti, che possiedono un odore particolare; fondono a 50° e riscaldati più oltre svolgono azoto. I risultati dell'analisi conducono alla formola $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$.

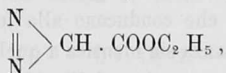
« La nuova sostanza, sciolta nel cloroformio, scolora immediatamente la soluzione di bromo e di jodio, con forte sviluppo di azoto. Trattata con gli acidi svolge del pari azoto con vivissima effervescenza; versata nell'acido bromidrico si trasforma immediatamente in bromuro di fenacile:



« Per quanto riguarda la costituzione del nuovo composto, si possono prendere in considerazione le seguenti formole:



« Tenendo conto però del fatto che la sostanza si comporta in modo perfettamente simile all'etere diazoacetico,



ed agli altri composti analoghi scoperti da Curtius, e mi sembra si possa fin d'ora escludere la (2) ed ammettere che la (1) rappresenti realmente la costituzione del prodotto da me ottenuto. Esso sarà perciò, secondo la nomenclatura di Curtius, il

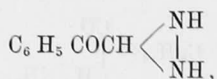
monochetazofenilgliossal (diazoacetofenone).

« In causa della piccola quantità di sostanza di cui disponeva, non ho potuto per ora studiarla ulteriormente, anche perchè il rendimento è piuttosto esiguo e non avendo ancora ricercate quali sieno le condizioni migliori per operare.

« È probabile che la stessa sostanza si possa anche ottenere p. e., dal fenilgliossal,

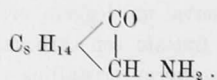


se si riescisse da questo a preparare il composto idrazinico mediante l'idrazina,



il quale per ossidazione con ossido di mercurio, secondo il metodo di Curtius, dovrebbe fornire il prodotto da me ottenuto.

« In modo analogo procede l'azione dell'acido nitroso sopra il cloridrato di amidocanfora di Claisen e Manasse:



« Questi chimici, per azione dell'anidride nitrosa sopra la soluzione eterea dell'amidocanfora, hanno ottenuto il corrispondente nitrito (¹), dal quale però essi, anche sottoponendolo a svariati trattamenti, non hanno potuto ricavare prodotti definiti. Per questo motivo ho ritenuto opportuno di studiare meglio questa reazione, mettendomi però nelle condizioni precedentemente descritte riguardo all'amidoacetofenone, tanto più che Curtius ha dimostrato come anche dagli amidoeteri, che danno i diazocomposti, si possano con facilità avere dapprima i nitriti (²).

« Il cloridrato dell'amidocanfora, preparato secondo il metodo sopra indicato e purificato dall'alcool assoluto, fondeva a 222° con decomposizione, in corrispondenza a quanto hanno trovato Claisen e Manasse.

« La soluzione raffreddata di cloridrato di amidocanfora e nitrito sodico, venne trattata con qualche goccia di acido solforico diluito. Anche in questo caso il liquido dapprima s'intorbida e poi separa una sostanza che viene lavata con acqua e quindi purificata dall'etere petrolico.

« S'ottengono così grandi cristalli giallo-ranciati, che fondono a 74°. All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Non è improbabile che questa sostanza sia identica a quella che R. Schiff e Meissen (³) ottennero ancora 12 or sono, per azione dell'acido nitroso sopra la cosiddetta canfimde, e che chiamarono diazocanfora. Secondo Schiff e Meissen sembra che la diazocanfora non si formi quando si faccia agire l'acido nitroso sopra il cloridrato di amidocanfora puro. Io non voglio stabilire se l'amidocanfora di Schiff sia identica a quella di Claisen e Manasse; io però ho potuto convincermi che il composto in parola si forma in maggior quantità ed in uno stato

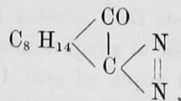
(¹) Liebig's Annalen, 274, 92.

(²) Berl. Berichte, XVII, 953.

(³) Gazzetta chimica, XI, 171.

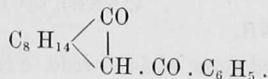
di maggiore purezza quando si impiega il cloridrato di amidocanfora ricristallizzato più volte dall'alcool assoluto.

« Anche a questo composto è molto probabile che spetti la costituzione:



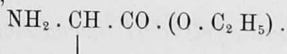
e si potrebbe chiamare, secondo la nomenclatura di Curtius, *monochetazocanforchinone*.

« Per azione degli acidi e degli alogeni esso perde immediatamente il suo azoto per dare prodotti che ancora non ho studiato. Riscaldato con aldeide benzoica, in soluzione di toluolo, fino a che cessa lo sviluppo di azoto, dà un prodotto, che si presenta in cristalli giallo-chiari dall'odore della canfora e che fondono verso 170°; è molto probabile che esso sia la benzoilcanfora:

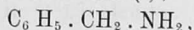


« Qualitativamente ho altresì studiata l'azione dell'acido nitroso sopra altre chetobasi, ed ho potuto constatare che la reazione procede in modo analogo (1).

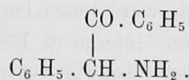
« Come si vede, i composti studiati da Curtius, cioè gli eteri degli acidi amidati, si possono fino ad un certo punto far entrare nella cerchia di quelli da me presi in esame; il carbonile infatti, nei primi, da una parte è attaccato ad un gruppo ossietilico,



« Sembra però che non tutti i radicali negativi abbiano, almeno ad una certa distanza, eguale influenza sul gruppo amidico. È noto infatti, dalle ricerche di Curtius, che la benzilammina (2),



non dà un diazocomposto, che invece si potrà senza dubbio ottenere dalla desilammina,



« Come pure finora non sono stati ottenuti derivati diazoici dalle amidi, che invece si possono avere facilmente da alcune idrazidi, come p. e., dall'ippurilidrazina.

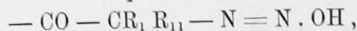
(1) Da alcune esperienze che ho eseguite, sembra che queste chetobasi abbiano altresì una grande tendenza a combinarsi con le aldeidi e coi chetoni, in modo simile a quanto fa la fenilidrazina. Ciò spiegherebbe anche la facilità con la quale queste sostanze si trasformano nelle aldine.

(2) Berl. Berichte, XVII, 958.

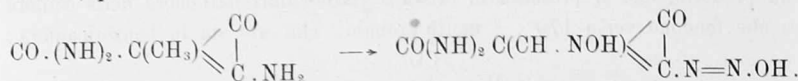
« Interessante sarà inoltre lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine sostituite:



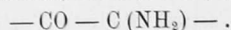
« Evidentemente in questi casi, siccome l'atomo di carbonio cui è unito il gruppo amidico è sprovvisto di atomi d'idrogeno, dal diazocomposto formatosi non potrà più eliminarsi acqua ed esso dovrà esistere nella forma:



come appunto avviene per i composti aromatici. Naturalmente, in questo caso, sull'andamento della reazione potrà avere influenza anche la natura dei radicali R_1 ed R_{11} . Un esempio di questo genere esiste oramai nella letteratura. Dalle interessanti ricerche di Behrend si sa infatti che l'amidometiluracile, per azione dell'acido nitroso, dà un diazoderivato molto stabile⁽¹⁾:



« Anche in questa sostanza, come si vede, è contenuto l'aggruppamento:



« Mi propongo di continuare lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le diverse chetoammine, nonchè di vedere se altri radicali, come p. e., SO_2 , CN , NO_2 ecc., ed a quale distanza, possano come il carbonile imprimere al gruppo amidico un analogo comportamento ».

Fisica. — *Di alcuni effetti dell'incerudimento sopra le proprietà magnetiche del ferro.* Nota di M. ASCOLI, presentata dal Socio BLASERNA.

« 1. Nelle esperienze, di cui riferisco alcuni risultati, ho determinato la curva magnetica (ascisse H , ordinate I ⁽²⁾) di un filo di ferro prima ricotto, poi incerudito mediante trazioni eccedenti i limiti di elasticità.

« I fili avevano il diam. di cm. 0,097 e la lunghezza iniziale di 30. Erano tenuti in un tubetto di vetro lungo l'asse di una spirale magnetizzante lunga 28 cm., del diam. interno di 1,8 e portante 1900 spire cioè 67,86 per cm. La corrente era misurata con un amperometro Siemens a torsione graduato in milliampere. Senza shunt, a ciascuna parte corrispondeva nell'elica sopradetta una H di 0,085 c. g. s. Nel circuito stava una cassetta di resistenze ed un commutatore a leva che si poteva adoperare anche come interruttore.

⁽¹⁾ Liebig's Annalen, 245, 213.

⁽²⁾ Adotto le abbreviazioni H , I , IT , IP , MT , MP , Incr. per forza magnetizzante, intensità magnetica, intensità totale, i . permanente, magnetismo totale, m . permanente, incerudimento.