

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

il che non altera i risultati finali. Per quel che riguarda l'assorbimento prodotto dalla lente di fluorina, pare che non vi sieno effetti sensibili, nel senso che sono di un ordine di grandezza troppo piccolo per influire in modo apprezzabile sui valori finali del potere emissivo relativo.

CONCLUSIONI. — 1) Gli ossidi si comportano come corpi grigi, la cui emissione segue la legge $E = CT^4 e^{-\frac{c}{T}}$, dove C , a quel che pare, rappresenta, col nostro sistema di misure relative, la costante della legge di Stefan-Boltzmann e c è il parametro caratteristico della sostanza emittente.

2) I metalli seguono una legge di emissione conforme alle deduzioni teoriche di Drude e di Planck fatte in base alla teoria di Maxwell.

Rendo grazie al prof. Cantone per gli innumerevoli aiuti e consigli dei quali mi è stato largo durante questo lavoro.

Chimica. — *L'ossidazione dell'acetil-p-aminoazobenzolo.* (1).
Nota di PASSERINI MARIO, presentata dal Socio corrisp. G. PEL-
LIZZARI (2).

Poichè dalla reazione del *p*-isonitrilazobenzolo con acido peracetico, di cui ho fatto cenno in altra Nota (3), potevano formarsi tanto l'acetil-*p*-aminoazobenzolo quanto i suoi prodotti di ossidazione, ho creduto opportuno studiare l'azione di tale ossidante direttamente sull'acetil-*p*-aminoazobenzolo.

Come è noto (4), quando si sottopone il *p*-aminoazobenzolo in soluzione acetica all'azione dell'acqua ossigenata, l'ossidazione si porta in primo tempo sul gruppo aminico dando luogo a formazione di trisazobenzolo e insistendo nell'ossidazione si giunge al trisazossibenzolo.

Ossidando invece l'acetil-*p*-aminoazobenzolo, ho potuto constatare, come speravo, che il gruppo acetile protegge il gruppo aminico dalla azione ossidante dell'acido peracetico che agisce direttamente e soltanto sul gruppo azoico.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica-farmaceutica del R. Istituto superiore di Firenze.

(2) Presentata nella seduta del 6 marzo 1921.

(3) Gazzetta chimica Italiana, vol. L, parte II, pag. 340.

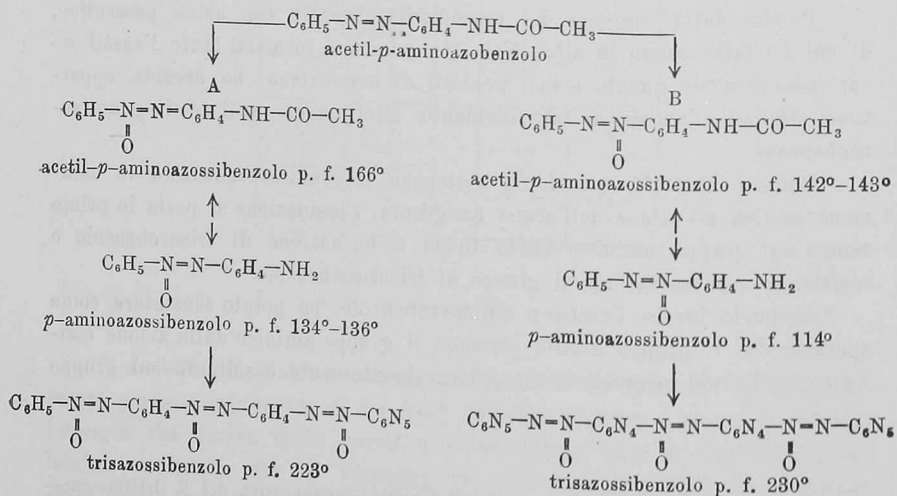
(4) Valori B., Questi Rendiconti, vol. XXIII, 2° sem., pag. 213.

I risultati di queste esperienze costituiscono inoltre una conferma di quanto A. Angeli (1) ha dimostrato circa la struttura degli azossicomposti, poichè ho potuto ottenere le due forme isomeriche dell'acetil-*p*-aminoazossibenzolo.

La separazione dei due derivati acetilici è una operazione assai difficile per cui, dopo aver ottenute due piccole quantità di questi composti puri, ho trovato conveniente saponificare con potassa alcoolica il miscuglio dei due prodotti trasformandoli nei rispettivi aminoderivati che si purificano più facilmente: da questi poi per trattamento con anidride acetica tornai agli acetilderivati corrispondenti.

Allo scopo di determinare quale forma fosse da assegnare loro, in luogo dell'azione del bromo o dell'acido nitrico col metodo proposto da A. Angeli (2), sono ricorso ad ossidare i due aminoderivati, trasformandoli nei due trisazosibenzoli isomeri che, delle quattro forme possibili, possono prendere origine da una siffatta ossidazione.

E poichè uno di questi trisazossicomposti corrispondeva esattamente a quello già descritto da A. Angeli (3), rimaneva stabilita per l'altro la seconda forma e di conseguenza venivano pure determinate le forme degli acetili e amino-derivati dai quali questi poliazossicomposti avevano preso origine nel modo che è indicato dal seguente schema.



(1) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pp. 201-282.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pp. 201-282.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 356.

A e B *acetil-p-aminoazossibenzoli*. — Gr. 5 di acetil-*p*-aminoazobenzolo ⁽¹⁾ disciolti in cc. 50 di acido acetico glaciale ed addizionati di cc. 3 di acqua ossigenata (Perhydrol Merk-30%) furono scaldati a 50°-60° per 5 giorni, aggiungendo ancora acqua ossigenata ogni qualvolta se ne riscontrava difetto nella soluzione.

Per aggiunta di acqua si ottenne un precipitato cristallino giallo verdastro che decolorato in soluzione alcoolica con carbone animale e quindi ripreso con benzolo, fornì una piccola quantità di un composto cristallino in grossi prismetti rifrangenti, poco colorati in giallo chiaro, che furono separati dopo la loro formazione decantando la soluzione benzolica ancor calda. Dopo ripetute cristallizzazioni fondevano a 166° con leggero rammollimento a 160°. Sono assai solubili in etere, alcool e benzolo.

Gr. 0,0782 disseccati a 100° diedero cc. 11 di N alla temperatura di 9° ed alla pressione di 747 mm. N% Trovato 16,74. Calcolato per $C_{14}H_{13}O_2N_3$ — 16,47.

Per raffreddamento le acque madri benzoliche deposero ancora di questa sostanza, però mescolata ad un altro prodotto in fini aghetti leggeri, quasi incolori, riuniti in masserelle raggiate.

Una piccola porzione di questo secondo composto fu potuta isolare per concentrazione della soluzione benzolica.

Cristallizzata più volte da benzolo fondeva a 142°-143° e nei solventi organici si scioglieva egualmente bene come la precedente sostanza.

Gr. 0,0975 essiccati a 100° diedero cc. 13,8 di N alla temperatura di 11°,5 ed alla pressione di 762 mm. N% Trovato 16,78. Calcolato per $C_{14}H_{13}O_2N_3$ — 16,47.

La mescolanza di questi due composti ha punto di fusione intermedio fra quelli delle due sostanze pure.

A e B *p-aminoazossibenzoli*. — Gr. 3 del miscuglio dei due acetil-*p*-aminoazossibenzoli sciolti in poco alcool e bolliti per un'ora con cc. 2 di soluzione alcoolica di potassa al 25%, per aggiunta di acqua fornirono un precipitato giallo cristallino che, ripreso con benzolo, dopo ripetute cristallizzazioni depose gr. 0,7 di una sostanza giallo-chiaro in aghetti ben formati p. f. 134°-136° assai solubili in benzolo, alcool ed etere solforico.

Gr. 0,1745 disseccati a 100° fornirono gr. 0,4319 di CO_2 e gr. 0,0844 di H_2O .

Gr. 0,0764 diedero cc. 12,7 di N alla temperatura di 9° ed alla pressione di 750 mm. Trovato: C% 67,50 H% 5,42 N% 19,87. Calcolato per $C_{12}H_{11}ON_3$: C% 67,60 H% 5,16 N% 19,72.

⁽¹⁾ All'acetil-*p*-aminoazobenzolo viene comunemente assegnato un punto di fusione 146°; l'acetile da me impiegato, cristallizzato da alcool fino a punto di fusione costante, fondeva a 157°.

Per trattamento con anidride acetica rigenerò l'acetil-*p*-aminoazossibenzolo p. f. 166°.

Le acque madri benzoliche concentrate fornirono un altro composto che dopo ripetute cristallizzazioni da etere solforico si presentava in laminette giallo-chiare lucenti p. f. 114°. Tale sostanza pesava gr. 1,2.

Da gr. 0,1616 essiccati a 80°-90° si ebbero gr. 0,3989 di CO₂ e gr. 0,0789 di H₂O. Trovato: C% 67,32 H% 5,47. Calcolato per C₁₂H₁₁ON₃ C% 67,60 H% 5,16.

L'anidride acetica trasforma questo composto nell'acetil-derivato p. f. 142°-143°.

Nelle acque madri idroalcoliche della saponificazione venne riscontrata la presenza di acido acetico.

Ossidazione dei due aminoazossibenzoli isomeri. — Gr. 0,2 dell'aminoazossibenzolo p. f. 114° sciolto in cc. 2 acido acetico glaciale vennero riscaldati a 60°-70° per cinque giorni con cc. 2 di acqua ossigenata (Perhydrol Merk 30 %).

Il precipitato formatosi, raccolto su filtro e cristallizzato più volte da benzolo si presentava in scagliette lucenti giallo-oro p. f. 230° con decomposizione a 240°.

Gr. 0,0380 essiccati a 100° diedero cc. 6,2 di N alla temperatura di 11° ed alla pressione di 759 mm. N % Trovato 19,58. Calcolato per C₂₄H₁₈O₃N₆ — 19,18.

Gr. 0,2 dell'aminoazossibenzolo p. f. 134°-136° ossidato in modo identico a quello ora descritto diedero una sostanza in scagliette lucenti rosse p. f. 223°.

Da gr. 0,0347 si ebbero cc. 5,6 di N alla temperatura di 11°, 5 ed alla pressione di 757 mm. N % Trovato 19,29. Calcolato per C₂₄H₁₈O₃N₆ — 19,18.

Geologia. — *Su l'età e posizione di alcuni scisti delle Alpi.*
Nota di MICHELE GORTANI e PAOLO VINASSA DE REGNY, presentata dal Socio T. TARAMELLI ⁽¹⁾.

Nel corso dei nostri rilevamenti nelle Alpi Carniche ci siamo venuti formando la convinzione, basata su documenti paleontologici e osservazioni in sito, che la grande massa scistosa dell'alta Carnia sia neocarbonifera ⁽²⁾ e trasgressiva sui terreni siluriani e devoniani curvati nella piegatura varisca.

⁽¹⁾ Presentata nella seduta del 6 marzo 1921.

⁽²⁾ Ciò non toglie che vi possano essere qua e là piccoli lembi di Carbonifero più antico; che cioè la trasgressione si sia localmente iniziata nell'Eocarbonico superiore o nel Mesocarbonico.