

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



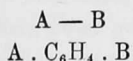
ROMA

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

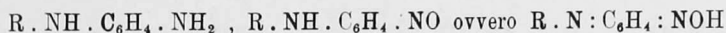
1923

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina e della biossiammoniacica sopra alcuni nitrosoderivati* (1). Nota del Socio A. ANGELI e di ANTONIO PIERONI.

In base a quanto uno di noi ha posto in rilievo in questi ultimi anni sopra le analogie di comportamento che intercedono fra due gruppi direttamente uniti fra di loro ovvero situati nelle posizioni orto oppure para di un anello aromatico:

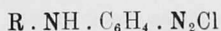


era da aspettarsi che anche i composti aromatici della forma:



in alcune reazioni avessero manifestato un comportamento simile a quello delle idrazine e rispettivamente a quello dei diazoidrati.

Era noto da molto tempo (2) che le ammine della prima forma, per azione dell'acido nitroso, invece di dare i corrispondenti sali di diazonio, come p. es.:



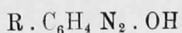
forniscono prodotti probabilmente della forma:



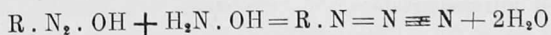
che si possono anche considerare come derivati del diazoimminochinone:



E siccome d'altra parte gli idrati di diazonio:



per azione dell'idrossilammina, danno con tutta facilità le corrispondenti azidi:



per analogia era anche da aspettarsi che i nitrosoderivati prima accennati, per azione dello stesso reattivo avessero fornito il diazoimminochinone ovvero qualche derivato molto semplice del medesimo.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) Ikuta, Annalen, 243, 280.

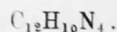
L'esperienza ha subito confermata l'esattezza delle nostre previsioni.

La p-nitrosodifenilammina venne sciolta in soda diluita ed alla soluzione si aggiunge eccesso di cloridrato di idrossilammina, avvertendo che il liquido rimanga sempre alcalino. Dalla soluzione rosso-bruna e perfettamente limpida si nota un lieve sviluppo gassoso; nel domani dal liquido diventato giallognolo, si è separato un abbondante prodotto costituito da laminette splendenti colorate in giallo-chiaro.

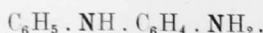
Per la purificazione si scioglie a freddo il composto secco nella ligroina ovvero nel benzolo, se occorre si filtra, e si lascia evaporare il solvente in capsula, sempre a freddo ed al buio. Si ottengono così grandi cristalli, lunghi talora qualche centimetro, colorati lievemente in bruno. Si può anche purificare da alcool tiepido in cui è molto solubile.

Fonde a 71° e poco sopra si decompone con forte sviluppo di gas.

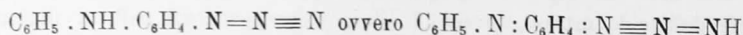
All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola:



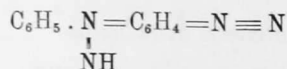
Ridotto con stagno ed acido cloridrico, il composto fornisce l'ammina:



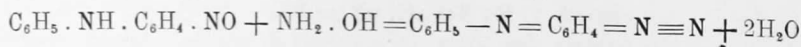
È quindi probabile che possieda la struttura:



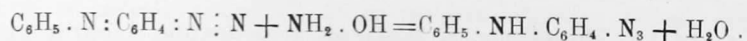
essendo poco verosimile una forma come questa:



Ciò conduce necessariamente a supporre che in una prima fase si sia formato il diazocomposto:



il quale ha successivamente reagito con l'idrossilammina in eccesso secondo l'eguaglianza molto semplice:



Anche il nitrosoderivato:



si comporta nello stesso modo per dare un bel prodotto cristallino che fonde a 52° e che del pari, subito dopo, si decompone con sviluppo di gas.

Queste sostanze presentano grande interesse anche per la loro straordinaria sensibilità alla luce, la quale fa ricordare quella di alcuni sali d'argento.

Bagnando una carta con soluzione benzolica diluita del derivato fenilico ed esponendola ai raggi luminosi essa si colora tosto in violaceo e poi in nero intenso; il derivato metilico invece diventa prima rosso e successivamente violetto. Per tale ragione noi proponiamo di chiamare queste rimarchevoli sostanze col nome di *fotoazidi*.

Anche la biossiammoniacca (da acido benzosolfoidrossammico ed alcali) reagisce con tutta facilità sopra la soluzione alcalina di p-nitrosodifenilamina; in questo caso però si ottiene un prodotto di natura acida che si presenta in cristalli intensamente colorati in giallo che fondono a 74°.

Al pari delle precedenti, anche questa sostanza viene alterata in tutta facilità dal calore e dalla luce.

Pubblichiamo con tutto riserbo i risultati di queste ricerche preliminari allo scopo di poter proseguire indisturbati lo studio delle interessanti reazioni e ringraziamo il laureando sig. Giuseppe Greco per l'aiuto che ci ha prestato nell'esecuzione delle esperienze.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Alcune proprietà dei gruppi transitivi di sostituzioni sopra lettere.* Nota di PACIFICO MAZZONI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

1. Il problema di costruire tutt'i gruppi possibili di sostituzioni sopra lettere si può ridurre a costruire i soli gruppi transitivi, perchè ogni gruppo intransitivo si può sempre ottenere, partendo da un certo numero di gruppi transitivi (1). Qui ci proponiamo di costruire tutt'i possibili gruppi transitivi di un dato tipo, cioè oloedricamente isomorfi a un dato gruppo.

Osserviamo che se G è un gruppo e Γ un suo sottogruppo qualunque, nel gruppo complementare G/Γ abbiamo un gruppo transitivo di sostituzioni. Infatti, formato il quadro di G rispetto a Γ :

$$G = (\Gamma; \Gamma g_2; \dots; \Gamma g_q),$$

quella sostituzione di G/Γ che corrisponde a g_i porta $g_1 = 1$ in g_i ; dunque esiste sempre qualche sostituzione di G/Γ che porti la lettera g_1 in un'altra lettera g_i , e perciò G/Γ è transitivo.

Inversamente, ogni gruppo transitivo è identico a un gruppo complementare. Se G è un gruppo transitivo sopra le n lettere a_1, a_2, \dots, a_n e Γ_1 è quel suo sottogruppo che lascia ferma una data lettera a_1 , formato il quadro di G rispetto a Γ_1 :

$$(1) \quad G = (\Gamma_1 g_1; \Gamma_1 g_2; \dots; \Gamma_1 g_n) \text{ (ove } g_1 = 1),$$

(1) Vedi P. Mazzoni, *Ricerche sulla teoria dei gruppi d'ordine finito*, §§ 24 e 25.