

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



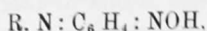
ROMA

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

1923

Chimica. — *Sopra la formazione di alcune azidi* ⁽¹⁾. Nota del Socio A. ANGELI e di ANTONIO PIERONI.

Come è stato posto in rilievo in una breve comunicazione fatta recentemente a questa Accademia ⁽²⁾, facendo reagire l'idrossilammina sopra la soluzione alcalina di alcune p-nitrosammine della forma



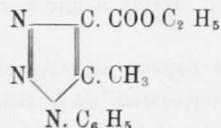
si perviene con tutta facilità a prodotti cristallini colorati in giallo chiaro, per i quali si possono prendere in considerazione le seguenti formule di struttura:

- (1) $R. NH. C_6 H_4. N: N: N$
- (2) $R. N: C_6 H_4: N: N: NH$
- (3) $R. N (NH): C_6 H_4: N: N$

Tutte e tre sono in accordo col fatto che le nuove sostanze, per riduzione, forniscono le ammine



ma la (2) e la (3) sono poco probabili per la ragione che con acido nitroso danno composti che hanno il carattere di vere nitrosoammine: infatti, secondo la (2), le sostanze avrebbero una struttura analoga a quella dell'acido azotidrico, il quale, come ha trovato Thiele, viene immediatamente decomposto dall'acido nitroso. La (3) poi non è in accordo col fatto che le nuove sostanze forniscono facilmente derivati del triazolo, nell'anello dei quali sono contenuti tre atomi di azoto uniti direttamente fra di loro. Le belle ricerche di O. Dimroth hanno dimostrato che questa reazione è caratteristica delle azidi ⁽³⁾; queste sostanze infatti reagiscono con tutta facilità, in presenza di etilato sodico, sopra i composti del tipo dell'etere acetacetico, malonico etc., per dare derivati del triazolo; così partendo da etere acetacetico e fenilazide, si ha il prodotto

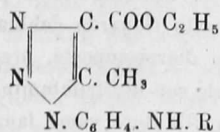


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. 32 (1923), 1° semestre, pag. 151.

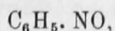
⁽³⁾ Berliner Berichte, 35 (1902), pag. 1029 e seg.

Ora noi abbiamo trovato che i nostri composti, a parità delle condizioni descritte da Dimroth, reagiscono nell'identico modo con etere acetico per dare i derivati analogamente costituiti:

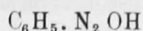


Da ciò segue che alle sostanze da noi ottenute spetta realmente la forma (1).

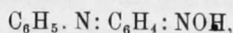
Degno di considerazione è il modo di formarsi di queste azidi. Che i veri nitrosoderivati, come p. es. il nitrosobenzolo



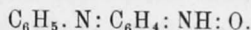
possano reagire con l'idrossilammina per fornire diazoidrati



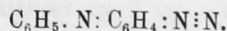
è noto da molti anni, in seguito alle interessanti esperienze di E. Bamberger (1), A. Hantzsch (2) e H. von Euler (3); ma nel nostro caso, operando in soluzione alcalina, nella p-nitrosodifenilammina, invece del nitroso-gruppo, è contenuto il residuo isonitroso, ciò che spiega anche la proprietà, che ha questa sostanza, di fornire sali intensamente colorati in giallo aranciato: in altre parole, è da considerarsi come derivato chinonico:



essendo poco verosimile l'altra forma, del pari chinonica:



Nel caso nostro sarebbe quindi necessario ammettere che l'idrossilammina si sommi, in una prima fase, ai doppi legami chinonici per dare un composto diazoico, forse identico a quello descritto da Hantzsch (4),



La reazione corrisponderebbe ad un di presso a quella che avviene fra amminofenoli ed idrossilammina ed acido nitroso e che conduce ai diazofenoli ed

(1) Berichte 28 (1895), pag. 1218.

(2) " 38 (1905) " 2056.

(3) " 39 (1906) " 1035.

(4) Berichte 35 (1902), pag. 888.

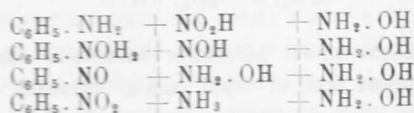
all'acido iponitroso e successivamente ai prodotti di anidificazione, le chinonazidi ed il protossido di azoto.

Il prodotto diazoico, formatosi in una prima fase, reagirebbe a sua volta con una seconda molecola di idrossilammina per trasformarsi in un derivato dell'acido azotidrico. A questo riguardo dobbiamo però subito osservare che le soluzioni del solfato del diazocomposto, preparato secondo le norme date da Ikuta (1), per trattamento con idrossilammina, non ci hanno condotto finora a prodotti che si colorano alla luce come fanno queste azidi. Del pari le esperienze eseguite per arrivare ai diazofenoli ovvero a chinonazidi, facendo reagire l'idrossilammina sopra le soluzioni alcaline dei p-nitrosifenoli, non ci hanno condotti finora a risultati positivi.

Accenneremo inoltre che, anche effettuando la preparazione dell'azide, da nitrosodifenilammina ed idrossilammina, in presenza di β -naftolo, non si ottiene la materia colorante rossa descritta da Ikuta, ma sempre la fenilimminoazide. Ciò rende quindi poco probabile che in queste condizioni, in una prima fase, si formi un derivato diazoico capace di reagire coi fenoli.

Notevole è anche il fatto che le soluzioni alcaline dei nitrosoindoli, che contengono del pari il residuo isonitroso, non reagiscono affatto con l'idrossilammina e che le soluzioni alcaline dei nitrosopirroli, analogamente costituiti, per azione dell'idrossilammina, vengono facilmente decomposte con rottura dell'anello ciclico. Diazoindoli e diazopirroli, la cui struttura corrisponde a quella delle imminochinonazidi di Hantzsch, si possono solamente ottenere facendo reagire l'acido nitroso sopra i corrispondenti ammino derivati (2).

La reazione da noi descritta è quindi finora priva di analogia: infatti i metodi principali di formazione delle azidi aromatiche, partendo da composti che contengono un solo atomo di azoto, si possono riassumere nei seguenti schemi, in ognuno dei quali non si può invertire l'ordine del secondo e del terzo termine, a meno naturalmente che questi non siano identici fra di loro:



Altri, possibili, non vennero finora realizzati.

PARTE SPERIMENTALE

Fenilimminochinonazide — Per preparare questa sostanza, si sciolgono in eccesso di soda, al 20%, gr. 18 di p-nitrosodifenilammina ed al liquido filtrato si aggiungono gr. 13 di cloridrato di idrossilammina, prima sciolti

(1) Annalen 243, 280.

(2) Angeli, Memorie Lincei (1911), pag. 437.

a parte in poca acqua e resi alcalini con soda. Si nota un lieve sviluppo gassoso, e poco dopo incomincia a separarsi l'azide. Dopo 48 ore, si raccoglie su filtro alla pompa il prodotto giallo cristallino che viene lavato con molta acqua e posto ad asciugare al buio. Per purificare il prodotto, lo si scioglie in alcool tiepido; ovvero lo si tratta con molto etere di petrolio, e si pone ad evaporare in capsula il liquido limpido e sempre all'oscuro. Dall'alcool si separa sotto forma di pagliette lucenti, colorate in giallognolo; dall'etere di petrolio si ottengono invece grandi cristalli, giallo-rossastri. In tutti e due i modi si perviene facilmente ad un prodotto purissimo che fonde a 71°: poco sopra, si decompone con sviluppo di gas. La sostanza brucia con grandissima difficoltà e ciò rende molto laboriose le determinazioni di azoto.

gr. 0,1349	diedero	gr. 0,3412	di CO ₂	e gr. 0,0586	di H ₂ O
0,1098	"	0,2782	"	0,0507	"
0,2046	"	0,5145	"	0,0943	"
0,1699	"	0,4283	"	0,0773	"
0,0962	"	c. c. 21 di azoto a 10° e 762 mm.			

Da cui:

					Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ N ₄	
C	68,75	69,09	68,57	68,78	—	68,57
H	4,82	5,13	5,11	5,09	—	4,76
N	—	—	—	—	26,40	26,67

Per azione della maggior parte dei reattivi (acido acetico a caldo, anidride acetica, acido cloridrico in soluzione acquosa, cloruro di benzoile in presenza di soda ovvero di piridina), l'azide si decompone con formazione di prodotti intensamente colorati ovvero di aspetto resinoso. Versata in acido solforico concentrato, avviene una violenta reazione accompagnata da forte sviluppo di gas; con acido nitrico concentrato, la sostanza esplose e manda una vivissima fiamma. Trattando invece l'azide con soluzione acetica di acido nitrico, si ottiene un prodotto rosso-bruno che a 84° fonde con sviluppo gassoso e che non abbiamo ulteriormente esaminato.

Facendo passare acido cloridrico secco nella soluzione, raffreddata con ghiaccio, di azide in etere anidro, dopo poco tempo si separano grandi cristalli, quasi incolori, costituiti dal cloridrato.

Come si è già accennato, la nuova azide è sensibilissima alla luce. Se si bagna un pezzo di carta da filtro con soluzione benzolica diluitissima della sostanza e si espone ai raggi solari, essa assume tosto un colore violetto che, dopo qualche tempo, diventa nero-azzurro intenso.

Ulteriori esperienze, che abbiamo già in corso di esecuzione, ci permetteranno di stabilire a quale processo è dovuta la formazione di questa materia colorante. Probabilmente essa è dovuta ad una ossidazione, accom-

pagnata da perdita di azoto. Se alla soluzione diluitissima di azide, con cui si bagna la carta da filtro, si aggiunge β -naftolo, la colorazione riesce più intensa che non impiegando l'azide sola; con acido salicilico ovvero con dimetilnilina, il colore tende al verde scuro; con resorcina il verde è più chiaro. Anche per azione del calore l'azide si colora intensamente.

Riduzione con stagno ed acido cloridrico. — L'azide è stata trattata a freddo con stagno ed acido cloridrico, cui venne aggiunta una piccola quantità di cloruro stannoso. Il composto passa ben presto in soluzione; si scaccia a b. m. la maggior parte dell'acido e poi si tratta con idrogeno solforato; il liquido filtrato si concentra e si ottiene un cloridrato che si riconobbe per quello della p-amminodifenilammina. Per identificarlo in modo sicuro, venne trattato con cloruro di benzoile in presenza di soda; si ottenne così un prodotto cristallino, lievemente violaceo, che venne purificato da benzolo, impiegando nero animale. Cristalli incolori che fondono a 163°, identici a quelli ottenuti trattando nello stesso modo la p-amminodifenilammina.

gr. 0.1340 diedero c. c. 11 di azoto a 11° e 759 mm.

N 9.77

Calcolato per $C_{19}H_{16}NO_2$ 9.75.

Nitrosammina. — La soluzione acetica e raffreddata con ghiaccio, di gr. 1.5 di azide, venne trattata poco per volta con gr. 1 di nitrito sodico. Il colore del liquido diventa più chiaro e, dopo una ventina di minuti, si aggiunge acqua; si separa così un prodotto oleoso che, dopo poco tempo, diventa cristallino. Viene purificato da alcool tiepido; per raffreddamento con ghiaccio della soluzione, si separano laminette gialle, splendenti, che fondono a 55°.

gr. 0.0969 diedero c. c. 23.7 di azoto a 11° e 758 mm.

N trovato 29.10

Calcolato per $C_{12}H_{10}ON_5$ 29.28

Qualche grado sopra il punto di fusione, si decompone con forte sviluppo di gas; riscaldata su lamina di platino, esplose. Fornisce in modo intenso la reazione di Liebermann; in soluzione acetica con cloridrato di idrossilammina, a freddo, dopo 24 ore rigenera l'azide di partenza.

Azione dell'etere acetacetico. — Alla soluzione di gr. 0.23 di sodio in 4 cent. cub. di alcool assoluto vennero aggiunti gr. 1.31 di etere acetacetico e gr. 2.10 di azide, e si bolle a b. m. per un'ora. Per raffreddamento, tutto si rapprende in una massa cristallina che viene trattata con acqua, ed il prodotto che rimane si cristallizza dall'alcool. Si ottengono così prismi incolori che fondono a 170°.

gr. 0.1562 diedero c. c. 23.4 di azoto a 10° e 747 mm.

N trovato 17.22

Calcolato per $C_{18}H_{18}N_4O_2$ 17.39

L'etere etilico dell'acido triazolcarbonico così ottenuto, bollito per una mezz'ora con alcool cui sia stata aggiunta un poco di soluzione acquosa di potassa, viene completamente saponificato. Si diluisce il liquido con acqua e, per aggiunta di acido solforico diluito, si separa l'acido che si purifica dall'alcool, impiegando nero animale: si ottiene così un prodotto costituito da cristalli incolori che fondono a 208°, con sviluppo gassoso.

gr. 0.1184 diedero c. c. 19.5 di azoto a 10° e 752 mm.

N trovato 19.36

Calcolato per $C_{16}H_{14}N_4O_2$ 19.04

Come si è detto, al punto di fusione questo acido perde anidride carbonica e fornisce il triazolo: cristalli incolori che fondono a 123°.

Stiamo proseguendo lo studio della nuova reazione sopra altri derivati nitrosilici della stessa forma. Ringraziamo infine il dott. Giuseppe Greco che ci fu di valido aiuto nell'esecuzione delle esperienze che si riferiscono alla presente Nota.

Geometria. — *La teoria proiettiva delle congruenze W e il problema della deformazione infinitesima (metrica) di una superficie.*

Nota del Corresp. G. FUBINI.

Il problema della deformazione infinitesima di una superficie in geometria euclidea, conducendo alla teoria delle congruenze W , è un problema proiettivo; ciò che risulta ancora più evidente se si pensi che altrettanto avviene per il problema analogo in geometria non euclidea (¹). Il desiderio di veder chiaro questo fatto è l'origine della presente Nota.

Indicheremo con x, y, s, t e con ξ, η, ζ, τ coordinate omogenee di punto e piano, spesso indicando un punto o un piano con la sola prima coordinata. Accanto alla teoria proiettiva della geometria differenziale su una superficie pare meriti attenzione quella della geometria di una coppia di superficie S, \bar{S} , che qui vogliamo considerare l'una come luogo di un punto x , l'altra come inviluppo di un piano $\bar{\xi}$, pensati come funzioni degli stessi due parametri u, v (ciò che stabilisce una corrispondenza biunivoca tra le due superficie). Le espressioni

$$S\bar{\xi}x, S\bar{\xi}dx, Sd\bar{\xi}dx$$

sono invarianti quando si esegua sulle x una trasformazione unimodulare e sulle $\bar{\xi}$ la corrispondente trasform. contragrediente; esse variano in un modo semplice se si moltiplicano le x o le $\bar{\xi}$ per uno stesso fattore; potremmo

(¹) Cfr. la Nota dell'A. nei Rend. della R. Acc. dei Lincei 1899 (vol. VIII, 1° sem., serie 5°): *Sulle deform. infinit. delle superf. negli spazii a curv. costante.*