

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Si è elettrolizzato senza diaframma e si è impiegato come materiale anodico uno spesso serpentino di piombo rivestito superficialmente di biossido, percorso all'interno da una rapida corrente di acqua; a questo modo si è potuto condurre a lungo l'operazione elettrolitica anche con forti densità di corrente. Come nel caso precedente, anche qui l'intensità della corrente alternata deve essere assai piccola.

Come si vede dai valori riportati la corrente alternata sovrapposta alla continua migliora effettivamente la resa in ozono, e le condizioni più opportune di lavoro nei riguardi delle variabili prese in considerazione, sono: elettrolita acido solforico di densità compresa tra 1.1 e 1.4; densità della corrente continua, 90 amperes per cm².; intensità della corrente alternata, 3 ampères.

Rimane inoltre stabilito che gli anodi di piombo coperti di biossido e raffreddati con circolazione di acqua si prestano bene a elettrolisi con le due correnti sovrapposte quando il rapporto fra le intensità di esse sia mantenuto entro dati limiti.

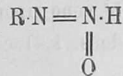
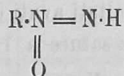
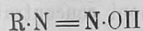
Chimica. — *Sopra alcuni derivati della difenilamina* ⁽¹⁾.

Nota del dott. EMILIO PAPASOGLI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Tra i derivati del benzolo della forma RN₂OH trascurando l'idrato, di diazonio R·N≡N e gli stereoisomeri possibili, si possono prendere soltanto

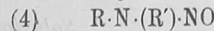
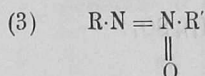
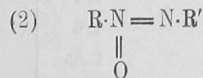
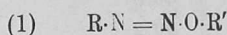


in considerazione le seguenti formule:



trattandosi d'una isomeria che riguarda solamente il residuo inorganico —N₂OH. Si comprende subito che allo stato libero sia possibile solo una forma stabile e che quindi le quattro possibilità previste dalla teoria si sarebbero potute riscontrare solo nel caso che l' H fosse stato sostituito da un radicale R'.

Da R·N₂·O·R' ne derivano allora:

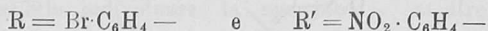


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

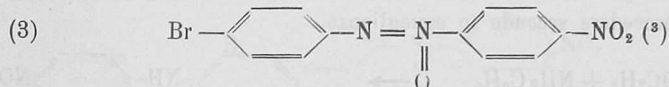
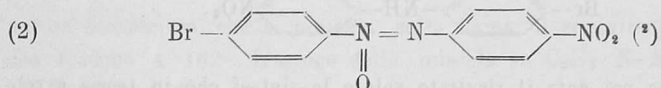
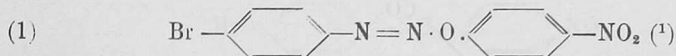
⁽²⁾ Presentata nella seduta del 15 giugno 1924.

La conferma sperimentale delle precedenti vedute consiste quindi nel preparare le quattro forme di eteri e per agevolare la ricerca nello scegliere in modo opportuno i numerosi casi possibili che si riferiscono ai due residui R e R'.

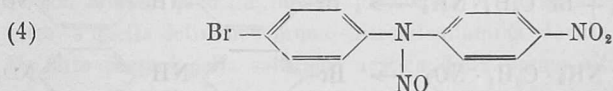
Esaminando i casi d'isomeria sinora realizzati e cercando di colmare le lacune che eventualmente si fossero riscontrate, ho trovato che solo per



erano noti i termini (1), (2), (3): e precisamente

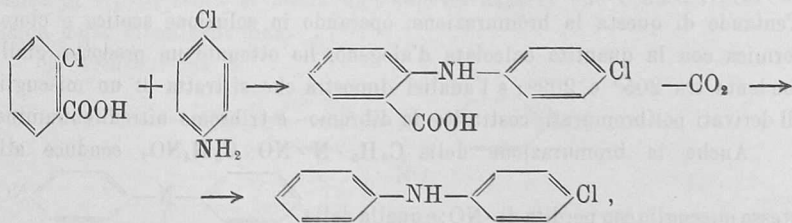


ma non era noto il termine (4)



In definitiva il problema si riduceva a preparare questo composto, al quale sono giunto dopo una serie di ricerche molto laboriose.

Tentando la sintesi tra acido o.clorobenzoico e p.bromoanilina seguendo il processo Ulmann (4),



sono giunto all'acido p.bromodifenilamincarbonico, ma il successivo passaggio

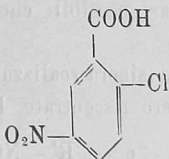
alla non è stato possibile realizzare. Così pure

(1) O. Dimroth e M. Hartmann, Ber., 41 (1908), 4017.

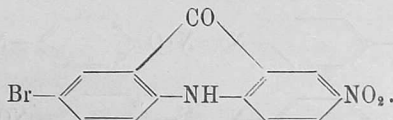
(2-3) A. Angeli e Valori, Rend. Accad. Linc., XXI (1912), 158.

(4) Ulmann, Ann. (1907), 355, 336.

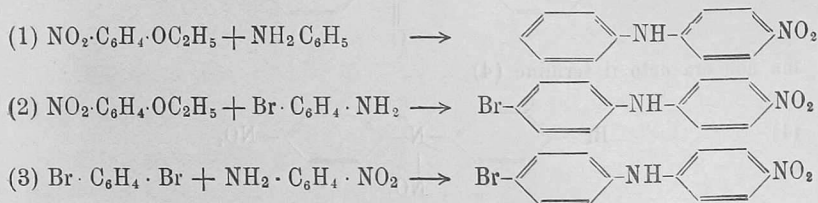
la nitratura di questo acido secondo il processo Hübner ⁽¹⁾ non ha dato il risultato desiderato.

Nel trattamento di  con p.bromoanilina ha origine,

per perdita di H₂O, un acridone giallo di formula

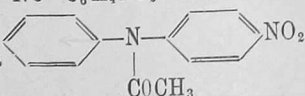


Non hanno poi dato il risultato voluto le sintesi che in teoria avrebbero dovuto procedere secondo le eguaglianze



come pure le ossidazioni con K₃Fe(CN)₆, KMnO₄ e H₂O₂ della p.nitrosodifenilamina.

Preparata col processo Witt ⁽²⁾ la p.nitrodifenilnitrosoamina, per azione su di essa del cloridrato d'idrossilamina ho ottenuto la p.nitrodifenilamina. Tentando di questa la bromurazione, operando in soluzione acetica o cloroformica con la quantità calcolata d'alogeno, ho ottenuto un prodotto giallo fondente tra 205° e 209°; e l'analisi dimostra che si tratta di un miscuglio di derivati polibromurati, costituito da dibromo- e tribromo-nitrodifenilamina.

Anche la bromurazione della C₆H₅ · N · NO · C₆H₄NO₂ conduce allo stesso miscuglio con perdita di -NO; e quella della 

dà, per perdita del radicale acetico. lo stesso risultato.

Rosenmund e Kuhnhehn ⁽³⁾ hanno superato la difficoltà di monobromurare certe sostanze organiche ricorrendo all'impiego di una miscela costituita da

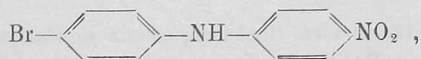
⁽¹⁾ Hübner, Ann. (1883), 222, 195.

⁽²⁾ O. Witt, Ber. (1878). 11, 756.

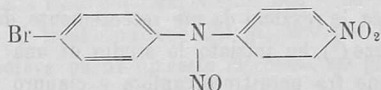
⁽³⁾ Ber. (1923), 1262, 2042.

piridina o chinolina, H_2SO_4 e Br in soluzione acetica secondo determinate proporzioni. Ma mentre essi, giovandosi di tale artificio, sono riusciti a monobromurare numerosi *fenoli*, e precisamente quelli che con Br direttamente davano luogo a polibromo-derivati, nel caso nostro delle *ammine* aromatiche tale miscela non è d'impiego generale perchè non tutte forniscono i monobromo-derivati. Così p. es., facendo agire su $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ la miscela, non mi è stato possibile individuare la monobromo-, mentre ho trovato in quantità notevole la dibromo-difenilamina.

Invece tale miscela con $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ dà il termine

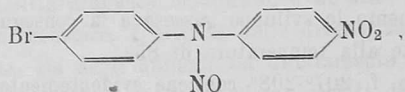


ancora sconosciuto, che si presenta sotto forma di cristalli giallo-aranciati che fondono a 162° . L'azione della miscela su $C_6H_5 \cdot N \cdot NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ non conduce alla



se non minime quantità, mentre predomina la formazione della bi-tribromo-nitro- e quella della monobromo-nitrodifenilamina, dovute a perdita di $-\text{NO}$. Ho fatto passare nella soluzione acetica della bromo-nitro-difenilamina una corrente di N_2O_3 sino a comparsa di colorazione verde. Il liquido viene trattato con acqua, e precipita una sostanza gialla che, ben lavata, dà, con H_2SO_4 concentrato, una colorazione violacea che diviene azzurra solo coll'aggiunta di difenilamina. Questo giustifica la sua formula di struttura. Secondo gli studi di Kehrmann e Micieniez (1) infatti, per ossidazione di $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ in presenza di H_2SO_4 conc., si forma un composto azzurro che è un derivato chinoido della difenilbenzidina.

E' evidente che la

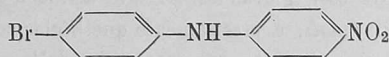


che ha gli H in para sostituiti, non può dare tale reazione cromatica.

La nitrosoamina, così ottenuta e purificata per precipitazione con ligroina ($50^\circ-75^\circ$) da soluzione benzolica, è gialla e fonde a 151° . È instabile e perde $-\text{NO}$ con facilità, specie a caldo, tanto che, a 151° , dalla sostanza fusa lo sviluppo di NO è fortissimo. Purificata da benzolo, ha tendenza a trattenere solvente di cristallizzazione.

(1) Ber. 45 (1912), 2641.

Dalla nitrosoamina sono tornato alla



di partenza, per trattamento in soluzione alcolica con cloridrato di idrossilamina.

Con la preparazione di questa nitrosoamina si è dunque completata la serie degli isomeri previsti dalla teoria ed ai quali ho accennato all'inizio di questa Nota.

Chimica. — *Reazione fra pernitroso-canfora e cianuro di potassio* ⁽¹⁾. Nota preliminare di MARIO PASSERINI, presentata dal Corrisp. G. PELLIZZARI ⁽²⁾.

Coll'intento di giungere ad un ragguaglio comparativo fra acido cianidrico e isonitrili circa le reazioni da me recentemente descritte per quest'ultima classe di sostanze ⁽³⁾, ho iniziato lo studio di una reazione non ancora conosciuta che avviene fra pernitroso canfora e cianuro di potassio.

Questi due composti reagiscono fra di loro con grande facilità e danno, con ottimo rendimento, un prodotto che risulta dalla addizione di una molecola di cianuro di potassio ad una di pernitroso-canfora.

Le mie ricerche, lungi da essere complete, mi permettono tuttavia di esporre brevemente alcuni risultati ottenuti dalle prime esperienze eseguite su questo argomento.

Il prodotto della reazione è un sale potassico nel quale l'atomo di potassio può essere sostituito con altri elementi, quali l'argento e il rame. Questi sali sono tutti assai stabili, mentre il composto a carattere acido, che da questi si ottiene spostando il metallo per azione degli acidi minerali, svolge lentamente anche a temperatura ordinaria gas e si trasforma in un'altra sostanza non più acida che fonde a 207°-208°.

Per riscaldamento lo sviluppo gassoso e la conseguente trasformazione avviene nettamente alla temperatura di 85°.

Il composto p. f. 207°-208° contiene evidentemente un gruppo — CN, difatti per azione di acido cloridrico dà origine ad una sostanza acida che sembra contenere un raggruppamento — CO.OH.

I risultati di queste esperienze che intendo estendere anche ad altri pernitroso-derivati, verranno prossimamente pubblicati non appena ne avrò completato lo studio.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 28 luglio 1924.

⁽³⁾ Cfr. ad esempio Gazz. chim. ital., 1924, fasc. VIII.