

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

« Secondo Friedländer (Berichte, 26, 2258) reagirebbero coll'idrossilamina solamente quelle ftaleine che cogli alcali possono dare un « sale chinonico », indicando questa trasformazione con un cambiamento di colore caratteristico. Questo è il caso per la fenonalftaleina, e difatti essa reagisce coll'idrossilamina colla stessa facilità della fenolftaleina.

« Io ho seguito esattamente il modo di preparazione di Friedländer (1).

« Una soluzione alcalina di fenolnaftaleina viene mescolata con una quantità poco più superiore alla teoretica d'idrossilamina. Dopo un breve riscaldamento a bagno maria, il colore rosso cupo della soluzione di fenolnaftaleina si era trasformato in un giallo-bruno. Il liquido viene diluito e dopo raffreddamento precipitato con l'acido acetico. In questo modo si ottiene la fenolnaftaleinossima sotto forma di fiocchi gialli chiari, questi vengono purificati sciogliendoli nell'idrato sodico diluito e precipitando con l'acido acetico. La fenolnaftaleinossima è una polvere microcristallina che fonde a 220°. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'acido acetico glaciale, ancora meno nell'alcool. Si scioglie negli alcali con un colore giallo bruno.

« Analizzata diede risultati corrispondenti alla formola: $C_{24}H_{17}N:O_4$.

	calcolato	trovato
N	3,65 %	3,30 %.

Chimica. — *Sulla massima temperatura di formazione e la temperatura di decomposizione di alcuni cloruri di diazocomposti della serie aromatica.* Nota di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

« In un lavoro pubblicato nel 1890 (2) esposi che volendo preparare le fluoronitrobenzine m- e p- feci agire a circa 100° sulle soluzioni delle basi in grande eccesso di HFl la soluzione acquosa di N_2NO_2 . Però, mentre quasi contemporaneamente Ekbohm e Mauzelius (3) con lo stesso processo ottennero le fluoronaftaline α - e β -, io ricavai invece delle soluzioni che filtrate e trattate con molta acqua si rappigliavano in una massa gialla gelatinosa.

« Non studiai allora la costituzione di tali sostanze; ma per l'elevata temperatura alla quale si erano formate e la loro solubilità nell'eccesso di HFl fui condotto ad ammettere che fossero degli amidoazo, i cui sali, poco stabili per la presenza nella molecola dei gruppi NO_2 , si decomponivano diluendo con acqua la soluzione fluoridrica.

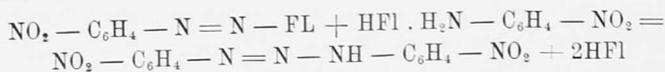
(1) Friedländer. Berichte, 26, 172.

(2) Gazz. ch. ital., vol. XX, pag. 645.

(3) Berichte d. deut. ch. Ges., XXII, 1846.

« Intanto ora ho osservato che il loro comportamento è quello dei diazoamidocomposti. Difatti danno con HCl in tubo chiuso le cloronitrobenzine e le basi primitive, fuse con β -naftol gli azofenoli e con KOH e C_2H_5I i derivati etilici. Per tutti i caratteri si mostrano identiche alle m- e p-dinitrodiazoamidobenzine di Griess (1) e di Meldola e Streatfeild (2).

« Per ispiegare la loro formazione si doveva ammettere che il prodotto della reazione contenesse in soluzione il sale di diazo assieme al sale della base rimasta in parte inalterata, e che soltanto quando si diluiva con acqua avvenisse la nota combinazione:



« Esegui allora le seguenti esperienze per dimostrare che, contrariamente alle nozioni che si avevano finora, anche a temperatura molto elevata potessero formarsi ed essere stabili dei sali di diazocomposti:

1. Adoperai a circa 100° invece di HFl l'HCl ed ottenni i medesimi risultati. D'allora in poi impiegai in tutte le ricerche quest'ultimo acido.

2. Sul prodotto della reazione, preparato con la p-nitroanilina e HCl, riscaldato sino all'ebollizione, feci gorgogliare una rapida corrente di vapore acqueo: ricavai p-cloronitrobenzol, p-nitrofenol e p-nitroanilina.

3. Feci agire circa 4 eq. di nitrito sodico sopra 1 eq. di base sempre a circa 100°. Il prodotto della reazione diede le reazioni caratteristiche dei diazocomposti.

4. Finalmente tentai di isolare allo stato puro e secco il cloruro di diazo, che si formava a così elevata temperatura e ci sono riuscito nelle condizioni che esporrò nella parte sperimentale. Preparai d'altra parte lo stesso sale facendo agire a freddo il nitrito d'amile sulla soluzione del cloridrato di p-nitroanilina in alcool assoluto, e potei constatare l'identità dei due prodotti.

« Nello studio del cloruro di p-diazonitrobenzina, che non era finora conosciuto, un fatto si rese degno di nota, che cioè allo stato secco ad 85-90° tale sale si decompone con detonazione a 85°, mentre io l'avevo preparato ed anche sino a 100° potei dimostrarne la formazione.

« Questo risultato mi spinse a studiare quali relazioni esistono tra la temperatura di decomposizione dei cloruri dei diazocomposti secchi e la massima temperatura alla quale essi si possono formare in soluzione.

« I cloruri dei diazo allo stato secco non erano stati finora preparati. Col metodo descritto da Griess è riuscita relativamente più facile la preparazione dei nitrati, più difficile quella dei solfati e ancora più difficile quella

(1) Annalen, 121, 272.

(2) Journ. of the Chem. Soc., 1886, I, 624; 1887, I, 102 e 434; 1895, 50.

Dinitro-m-diazoamidobenzolo.

« Si operò come nel caso precedente. Il precipitato gelatinoso però è meno abbondante, ma aumenta aggiungendo della soluzione acquosa di acetato sodico.

« Gr. 0,3104 di sostanza fornirono gr. 0,5712 di CO₂ e gr. 0,1005 di H₂O;

	trovato %	calcolato per C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄
C	50,19	50,17
H	3,59	3,14

« La sostanza pura fonde a 193-195°. Mostra tutti i caratteri della m-dinitrodiazoamidobenzina di Griess, che ho pure preparata col metodo descritto da Meldola e Streatfeild. Su questo composto furono eseguite le seguenti esperienze per dimostrarne la costituzione (1).

Azione dell'acido cloridrico.

« Gr. 0,50 di sostanza furono riscaldati in tubo chiuso con circa cc. 15 di HCl fumante a 150° per circa 5 ore. Il prodotto della reazione distillato a vapor d'acqua, fornì un olio che estratto con etere e cristallizzato dall'alcool fuse a 44°; era quindi m-cloronitrobenzina. Il residuo della distillazione filtrato, evaporato quasi a secco, ripreso con poca acqua e precipitato con soda diede m-nitroanilina p. f. 114°.

Fusione con β-naftol.

« Gr. 0,50 di sostanza mischiati con un peso uguale di β-naftol furono riscaldati a bagno di H₂SO₄. A 144° il miscuglio fuse con sviluppo di bolle di gas. Si continuò a riscaldare tra 140° e 150° sino a che cessò tale sviluppo. Il prodotto della reazione venne purificato, lavandolo prima con alcool ordinario e cristallizzandolo poscia ripetutamente dall'alcool assoluto.

« Gr. 0,2542 di sostanza fornirono gr. 0,6101 di CO₂ e gr. 0,0908 di H₂O.

	trovato %	calcolato per C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₃
C	65,46	65,52
H	3,97	3,75

« Fonde a 192-194°. È identico al m-nitrobenzolazo-β-naftol preparato da Meldola (Ber. 1888, 601) per l'azione del nitrito sodico sulla nitrobenzolazo-β-naftilammina in soluzione nell'acido acetico.

Derivato etilico.

« Gr. 9,60 di sostanza furono trattati in un pallone asciutto con circa

(1) Le esperienze, per dimostrare che i composti in esame erano diazoamidocomposti, furono eseguite dallo studente Sig. G. Scimeca, ed in parte anche a sue spese: a lui porgo i miei ringraziamenti. Egli ha eseguito inoltre dei tentativi per trasformare questi diazoamido negli isomeri amido-azo, ma ancora non ha raggiunto lo scopo.

cc. 250 di alcool distillato sulla calce, gr. 1,90 di potassa disciolta in alcool e raffreddando esternamente con gr. 6 di ioduro di etile e messi a ricadere per circa 10 ore. Dopo raffreddamento tutto si rapprese in una massa gialla cristallina, che venne purificata per ripetute cristallizzazioni da alcool amilico, dov'è molto solubile.

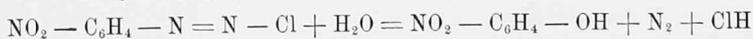
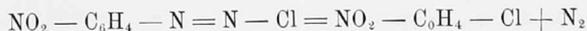
« Gr. 0,2349 di sostanza fornirono gr. 0,4638 di CO₂ e gr. 0,0939 di H₂O.

	trovato %	calcolato per C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄
C	53,84	53,33
H	4,44	4,12

« P. f. 117-119°, come per il composto preparato da Meldola e Streatfeild (l. c.).

« Le esperienze che dimostrano che anche a quella elevata temperatura si formano e sono stabili dei sali di diazo sono le seguenti:

« 1) Gr. 7 di p-nitroanilina disciolti in circa 60 cc. di HCl furono trattati tra 90-100° con 1 1/2 eq. di NaNO₂. Il prodotto della reazione filtrato e riscaldato sino quasi all'ebollizione fu fatto attraversare da una rapida corrente di vapore acqueo. Distillò molta p-cloronitrobenzina, bianca, cristallizzata in aghi p. f. 83°, insolubile negli alcali. Eliminata questa sostanza col raffreddamento delle acque madri si formò una massa cristallina di lunghi aghi, che raccolti e lavati con acqua, erano solubili negli alcali e fondavano come il p-nitrofenolo a 112-114°. Le acque filtrate, alcalinizzate con soda, diedero un abbondante precipitato giallo, che cristallizzato dall'acqua fuse a 147° ed era p-nitroanilina. Di questi tre prodotti evidentemente i primi due si erano formati per l'azione dell'HCl e del vapore acqueo sul cloruro di p-diazonitrobenzina, secondo le note equazioni:



la terza proveniva della base rimasta inalterata durante la reazione.

« 2) Gr. 4 di p-nitroanilina furono disciolti in circa 50 cc. di HCl e trattati con la soluzione acquosa concentrata di 4 eq. di NaNO₂ a 90-100°. Il prodotto della reazione filtrato e diluito con acqua non diede la solita massa gialla gelatinosa. Questa però si formò aggiungendovi una soluzione acquosa di cloridrato di p-nitroanilina. Similmente, trattando tale prodotto con soluzione alcalina di β-naftol, diede colorazione e precipitato rosso mattone.

Cloruro di p-nitrodiazobenzina secco preparato a 90°.

« Gr. 3 di cloridrato di p-nitroanilina polverizzato sospesi in circa 15 cc. di HCl e riscaldati in un grande tubo da saggio a 85-90° a bagno di acqua salata, furono sottoposti ad una rapida corrente di N₂O₃ (da HNO₃ d. 1,35 e As₂O₃). Il sale subito si disciolse e dopo pochi secondi ancora incominciò a manifestarsi un principio di decomposizione con sviluppo di piccole

bolle di gas da tutta la massa del liquido e formazione di un olio che si raccoglieva alla superficie. Fu sospesa allora la corrente, il prodotto fu decantato subito in una capsula e dopo raffreddamento fu filtrato. Alcune gocce del filtrato diluite con acqua diedero uno scarso precipitato giallo fioccoso. Il rimanente fu versato in un pallone a turacciolo smerigliato e trattato con circa 3 vol. di alcool assoluto e poscia con etere assoluto sino ad intorbidamento lattiginoso carico di tutta la massa. Molto di raro avviene che col riposo si formino dei cristalli, che in tal caso sono lunghi da 2 a 3 centimetri. Ordinariamente da questo liquido lattiginoso si deposita la soluzione acquosa concentrata del sale del diazo. Si decanta allora lo strato etero e il residuo acquoso si tratta di nuovo con circa 3 vol. di alcool e poco etere: senza dubbio avviene tosto la precipitazione di piccoli cristalli aghiformi; alla soluzione decantata si aggiunge nuova quantità di etere assoluto e precipita così ancora della soluzione acquosa che viene trattata come la precedente.

• A questo modo si possono ottenere diverse frazioni del sale del diazo cristallizzato. Per purificarle si decanta il liquido per quanto più completamente è possibile, si lava diverse volte con etere sino a che questo resta quasi incolore, si ridisciolgono i cristalli in alcool assoluto e si riprecipitano e si lavano di nuovo con etere. Si versa poi tutto in un bicchiere in presenza di etere, e decantato questo si dissecca su acido solforico in presenza di paraffina.

- 1. Gr. 0,1246 di sostanza bolliti con acqua in corrente di CO_2 fornirono cc. 15 di Az alla temperatura di $15^{\circ},6$, e alla pressione di mm. 759.
- 2. gr. 0,3307 di sostanza fornirono gr. 0,2527 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2 - \text{Cl}$
N diazoico	14,04	15,09
Cl	18,89	19,13

• Il rendimento è alquanto notevole.

• Cristallizza in aghi bianchi che dopo alcuni giorni diventano giallastri, anche se si conservano in un disseccatore ad H_2SO_4 . All'aria non è deliquescente. Riscaldato in un tubo da saggio detona; detona pure, ma leggermente, con un colpo secco: per raggiungere questo scopo se ne attacca un poco ad un martello di ferro e si percuote fortemente contro una superficie pure di ferro.

• Si rammollisce a 80° e fonde decomponendosi e talvolta con detonazione a 85° . È molto solubile nell'acqua; questa soluzione s'intorbida subito se il prodotto contiene ancora tracce della base primitiva; ha reazione acida; con soda dà un precipitato rosso mattone; precipitato dello stesso colore dà con la soluzione di β -naftol nella soda (1 mol.:1 mol.); con soluzione di cloridrato di p-nitroanilina dà il solito precipitato giallo gelatinoso. È abba-

stanza solubile in alcool, insolubile nella benzina, nella ligroina e nel cloroformio.

Cloruro di p-nitrodiazobenzina preparato a bassa temperatura.

« Gr. 2 di cloridrato di p-nitroanilina anidro (1 mol.) furono disciolti in circa 30 cc. di alcool assoluto e gr. 2,54 di HCl (d. 1,16) (2 mol.) e raffreddando esternamente con neve furono trattati agitando con gr. 2 di nitrito di amile (piccolo eccesso su 1 eq.). Dopo circa 2 ore il prodotto della reazione di colorito rosso carico fu filtrato in un fiasco a turacciolo smerigliato, diluito con un altro poco di alcool assoluto e precipitato con circa 200 cc. di etere assoluto. Il precipitato bianco, costituito da piccoli cristalli aghiformi, venne purificato come nel caso precedente.

« Gr. 0,3123 di sostanza fornirono gr. 0,2356 di Ag Cl.

	trovato %	calcolato per $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2 - \text{Cl}$
Cl	18,64	19,13

« Per tutti i caratteri fisici e chimici questo sale si comporta come l'altro preparato a 90°. Il rendimento è molto abbondante.

« Tutti i sali che seguono li ho preparati a bassa temperatura.

Cloruro di m-nitrodiazobenzolo.

« Fu preparato nelle medesime condizioni del precedente, sostituendo al cloridrato di p-nitroanilina quello della m-nitroanilina. Siccome questo sale è meno solubile nell'alcool assoluto, nella precipitazione del sale di diazo con etere non è necessario aggiungere altra quantità di questo solvente.

« Gr. 0,3950 di sostanza fornirono gr. 0,2997 di Ag Cl.

	trovato %	calcolato per $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}_2 \text{Cl}$
Cl	18,78	19,13

« Il sale anidro è bianco e deliquescente all'aria. Esplode sia col riscaldamento in tubo da saggio, sia con la percussione e più facilmente dell'isomero para. La temperatura di esplosione con notevole detonazione è 118° senza che la sostanza prima si sia alterata. È molto solubile nell'acqua, e questa soluzione rispetto ai reattivi dei sali di diazo si comporta come quella del composto para. È solubile nell'alcool assoluto, insolubile nella benzina, nella ligroina e nel solfuro di carbonio. Il rendimento è abbondante.

Cloruro di o-diazofenolo.

« Furono impiegati nelle condizioni predette gr. 1,46 di cloridrato di o-aminofenolo (1 mol.) gr. 2,22 di HCl (2 mol.), circa cc. 30 di alcool assoluto, e gr. 1,20 di nitrito di amile (1 mol.) e circa cc. 200 di etere assoluto. Il sale che precipita è polverulento e quantunque sia stato lavato molte volte con etere, ridisciolto due volte in alcool assoluto e riprecipitato e lavato con etere assoluto, si mostra sempre di colorito bianco sporco.

• Gr. 0,3752 di sostanza fornirono gr. 0,3414 di Ag Cl.

	trovato %	calcolato per HO — C ₆ H ₄ — N ₂ — Cl
Cl	22,49	22,68

• Il sale anidro non è deliquescente all'aria: si decompone rapidamente a 152° senza detonazione. Nemmeno detona se si riscalda rapidamente, nè con la percussione. È solubilissimo nell'acqua, insolubile in benzina, ligroina e cloroformio

Cloruro di α -diazonaftalina.

• Furono adoperati nelle solite condizioni gr. 1,80 di cloridrato di α -naftilammina (1 mol.) gr. 2,22 di H Cl (2 mol.), circa cc. 60 di alcool assoluto e circa 300 cc. di etere assoluto. Anche in questo caso quantunque avessi lavato il sale di diazo ottenuto ripetutamente con etere, l'avessi ridisciolto per due volte in alcool assoluto e riprecipitato e lavato con etere assoluto, si ottenne sempre in cristalli oca chiaro splendenti.

• Gr. 0,3183 di sostanza fornirono gr. 0,2385 di Ag Cl;

	trovato %	calcolato per C ₁₀ H ₇ — N ₂ — Cl
Cl	18,53	18,63

• Il cloruro di α -diazonaftalina anidro fonde decomponendosi a 96° senza detonazione. Non detona nè per rapido riscaldamento, nè con la percussione. Mostra i caratteri di solubilità dei precedenti sali.

• Per determinare finalmente la massima temperatura alla quale si possono formare i sali dei diazo composti che ho descritti, feci uso dei seguenti reattivi:

- 1) β -naftol e soda (1 mol. : 1 mol.);
- 2) cloridrato di p-nitroanilina;
- 3) cloridrato di anilina.

• Nel caso in cui si era formato il sale di diazo si ottenevano col primo gli ossiazio e con gli altri due i diazoamidocomposti caratteristici. Questi ultimi, con il sale di diazo che proveniva dalla p-nitroanilina, si formarono anche in soluzione acida, con quello della m-nitroanilina in presenza di soluzione acquosa di acetato sodico, con le altre basi in soluzione debolmente alcalina.

• Nel caso in cui non si era formato il sale del diazo ricercato si avevano risultati completamente negativi, che non lasciavano alcun dubbio sull'andamento della reazione.

• Furono impiegati sempre 1 mol. in centigr. del cloridrato della base per 1 mol. di nitrito sodico. La quantità di acido cloridrico a causa della solubilità dei differenti sali fu alquanto diversa. Se ne impiegarono cc. 25 per la p-, la m-nitroanilina e l'anilina; cc. 35 per l'amminofenolo e cc. 50 per l' α -naftilammina. Il miscuglio del sale e dell'acido cloridrico veniva ri-

scaldato in capsula di porcellana e la soluzione concentrata del nitrito sodico veniva aggiunta a goccia a goccia. La temperatura durante la reazione si manteneva costante. Così operando:

A 100°

si trasformarono in diazocomposti:

- 1) la p-nitroanilina
- 2) la m-nitroanilina.

« Invece con l'anilina, l' α -naftilammina e con l'amminofenolo non si ottennero nemmeno tracce dei corrispondenti diazo.

A 60°

si trasformarono in diazocomposti:

- 1) l'anilina (durante la reazione la temperatura salì quasi sino a 70°)
- 2) l' α -naftilammina.

Con l'amminofenolo invece non si notarono nemmeno tracce di diazo ».

Chimica. — *Sulla Octaidro-para-dimetil-etil-naftalina.* Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Botanica. — *Terzo pugillo di alghe tripolitane.* Nota di G. B. DE TONI, presentata a nome del Corrispondente ARCANGELI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BRIOSCHI dà il doloroso annuncio delle perdite fatte dall'Accademia nelle persone dei Soci stranieri JAMES DWIGHT DANA, morto il 14 aprile 1895, e CARLO LUDWIG, morto il 24 aprile 1895; apparteneva il primo all'Accademia sino dal 2 luglio 1875, e ne faceva parte il secondo dal 20 settembre 1887.

Il Corrisp. LUCIANI legge la seguente Commemorazione del defunto Socio straniero C. LUDWIG:

« Carlo Ludwig, l'illustre fisiologo di Lipsia, il 24 dello scorso mese, dopo breve malattia è morto. Questo funesto annuncio avrà larga eco di cordoglio presso tutti i cultori delle scienze biologiche di ogni paese.