

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Si può dunque dire che nelle stagioni di media temperatura, l'andamento del potenziale elettrico dell'atmosfera a Rocca di Papa rassomiglia a quello di Roma; nelle stagioni di estrema temperatura l'andamento è molto diverso.

In quanto ai valori assoluti dobbiamo dire che, in generale, questi sono molto superiori a Rocca di Papa che a Roma. Così mentre a Rocca di Papa si ha il valore medio massimo dei massimi di 175 volta, per il mese di Gennaio, in Roma il valore medio massimo dei massimi, che cade nel mese di Dicembre, è solo di 105 volta.

A Rocca di Papa il potenziale elettrico nei massimi, si conserva presso a poco ugualmente elevato in inverno ed in estate, ed ammonta al valore medio di 150 volta. Ma nei minimi arriva a 60 volta in inverno e 110 in estate.

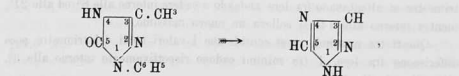
Quindi l'escursione diurna è più grande in inverno che in estate, come si verifica anche a Roma.

In quanto al confronto fra i risultati ottenuti dalle misure di Rocca di Papa e quelli ottenuti dalle misure fatte a Monte Cavo, a motivo dell'esiguo numero di queste, posso dire soltanto che in questa seconda stazione, per il periodo di tempo in cui sono state fatte le migliori misure, cioè nel mese di Aprile, il potenziale elettrico si è trovato, nel suo valore medio, molto superiore a quello ottenuto nell'istesso mese dalle misure di Rocca di Papa, e cioè mentre il primo è di 116 volta, il secondo è soltanto di 80 volta.

È quasi inutile accennare che l'andamento del potenziale a Rocca di Papa, così vario come sopra si è detto nelle diverse stagioni, passa non bruscamente ma di grado in grado da un trimestre all'altro ai differenti tipi descritti.

**Chimica.** — *Azione dei cloruri di fosforo (penta-tri-ossi) sopra alcuni derivati ossigenati del pirrodiazolo (2.4).* Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nella mia Memoria: *Sul Pirrodiazolo e suoi derivati, ecc.* (1) feci noto che nel lavoro da me compiuto per discendere dal fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) al pirrodiazolo

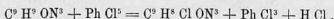


(1) Ricerche eseguite nell'anno scolastico 1890-91 nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

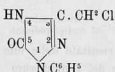
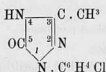
trovai una grande difficoltà per la resistenza, ai mezzi ordinari di riduzione, dell'ossigeno (pos. 5) dei pirrodiazoloni e come non sia riuscito a sostituirlo col cloro mediante il penta e il triclورو di fosforo.

Riassumerò brevemente il risultato dei tentativi fatti allora coi composti alogenati del fosforo sopra rammentati.

Col pentacloruro di fosforo (1) a 150° trasformai il fenil(1) metil(3) pirrodiazolone in un composto clorurato, cristallizzato in sottili aghi, fusibili a 247°, che conserva l'ossigeno ed i caratteri acidi della sostanza dalla quale deriva e che, differendo da questa per un atomo di cloro al posto di uno d'idrogeno, si forma secondo la seguente equazione:



Ammissi che questo cloro derivato avesse una delle due strutture:



Ripetevi la reazione con miscuglio di penta e triclورو di fosforo (2) ad una temperatura più bassa sperando che il pentacloruro, non essendo in tali condizioni dissociato, invece di agire come il cloro libero sostituisse l'ossigeno; però ottenni un prodotto di disidratazione, fusibile a 140°, cristallizzato in grossi prismi, risultante da due molecole di fenil-metil-pirrodiazolone meno una d'acqua:



il quale si forma anche per azione dell'anidride fosforica.

Poi dal fenil(1) pirrodiazolone(5), C<sup>8</sup> H<sup>7</sup> ON<sup>2</sup>, col miscuglio dei due cloruri di fosforo, oppure col pentossido (3) arrivai alla corrispondente anidride C<sup>16</sup> H<sup>12</sup> ON<sup>6</sup>, cristallizzata in aghetti fusibile a 162°.

L'acqua in queste condensazioni si forma a spese dell'idrogeno acido del nucleo pirrodiazolico, poichè le due anidridi sono insolubili negli alcali.

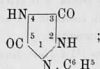
Allora non insistei sull'azione dei cloruri di fosforo sopra i pirrodiazoloni, perchè essendo riuscito a trasformarli, per mezzo del pentasolfuro di fosforo, direttamente in pirrodiazoli, potei seguire il cammino che mi ero tracciato per arrivare al rappresentante più semplice del gruppo pirrodiazolico. Oggi, riprendendo lo studio di questo gruppo, coll'intento di porre in evidenza le relazioni più importanti che esso ha con gli altri sistemi eterociclici, di colmare qualche lacuna e soprattutto di eliminare i dubbi sulla co-

(1) Loc. cit., pag. 457.

(2) Id., id. 459-460.

(3) Loc. cit., pag. 465.

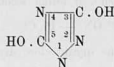
stituzione di alcuni suoi rappresentanti, son ritornato sull'azione dei cloruri di fosforo sopra i miei pirrodiazoloni(5) e sul fenil-urazolo di Pinner (1).



anche per vedere qual grado di probabilità hanno le tautomere formole ossidriliche, pure possibili per queste sostanze.



Pirrodiazoloni  
od ossi-pirrodiazoli



Urazoli  
o biossi-pirrodiazoli

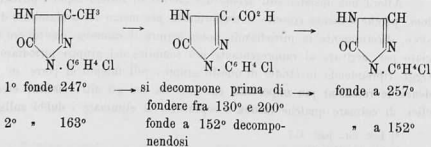
Ecco il risultato delle mie odierne ricerche:

L'azione del pentacloruro di fosforo sul fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) a 150°, in recipiente aperto, non va teoreticamente nel modo sopra indicato, poichè il triclورو di fosforo eliminatosi rappresenta circa i 2/3 della quantità calcolata; inoltre, insieme ad una materia vischiosa e bruna, si forma una sostanza isomera al cloro-derivato C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>ClON<sup>3</sup>, rammentato; essa fonde a 163°, cristallizza in piccoli prismi duri, conserva le proprietà acide dei pirrodiazoloni, ed è molto più solubile nei solventi del suo isomero.

I due isomeri clorurati, ossidati con permanganato potassico in soluzione alcalina, si trasformano in cloro-carbo-acidi, dai quali per eliminazione di anidride carbonica si ottengono due clorofenilpirrodiazoloni isomeri. Da ciò risulta, che il cloro sostituisce l'idrogeno del fenile e che l'isomeria dipende dalla diversa posizione del cloro rispetto all'inserzione del nucleo pirrodiazolico all'anello benzolico.

La struttura ed i punti di fusione di queste sostanze risultano nel seguente specchio:

Clorofenilmetilpirrodiazoloni      Acidi clorofenilcarbopirrodiazolonici      Clorofenilpirrodiazoloni

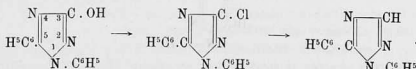


(1) Berl. Berichte 1887, pag. 2358.

Ho riottenuto il clorofenil(1)pirrodiazolone fusibile a 257° direttamente dal fenil-pirrodiazolone per azione del pentacloruro di fosforo.

Avevo già iniziato alcune ricerche sull'azione dell'ossicloruro di fosforo sul fenil-pirrodiazolone quando comparve una nota di A. Cleve: *Ueber einige Phenyltriazol* (1), colla quale l'autore annunziava di essere riuscito, dopo vari tentativi, a sostituire col cloro l'ossidrile di alcuni ossi-pirrodiazoli o triazoli, preparati coi metodi di O. Widman (2) e di Joung (3), i quali differiscono dai miei pirrodiazoloni per contenere l'ossigeno nella posizione 3.

Così dal difenil (1.5) ossi(3) pirrodiazolo per azione del pentacloruro di fosforo mescolato con ossicloruro, in tubi chiusi fra 180° e 200°, ottenne il cloropirrodiazolo corrispondente, dal quale poi, per riduzione con acido jodidrico e fosforo rosso in tubi chiusi passò al difenil-pirrodiazolo, identico a quello che Joung (4) aveva ottenuto direttamente per azione del pentasolfuro di fosforo sull'ossi-pirrodiazolo medesimo.



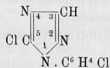
Il Cleve ritiene che il suo metodo indiretto di eliminare l'ossigeno dal nucleo pirrodiazolico, passando pel composto clorurato, sia preferibile al mio del penta-solfuro di fosforo.

Pertanto ho voluto subito provare l'azione del miscuglio di penta ed ossicloruro di fosforo, possibilmente nelle stesse condizioni accennate dal Cleve, sopra il fenil(1) pirrodiazolone(5), il fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) e sul fenil-urazolo.

Eccettuato il fenil urazolo, che dà il fenil-dicloropirrodiazolo facilmente separabile dagli altri prodotti, perchè distilla solo col vapor d'acqua, i miei due pirrodiazoloni forniscono diverse sostanze dalle quali non è molto semplice il separare la piccolissima quantità dei due cloro(5) pirrodiazoli corrispondenti.

Dal fenil(1) pirrodiazolone(5) si generano i seguenti prodotti:

1°. Il cloro-fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo



che cristallizza in laminette fusibili a 70°:

(1) Berl. Berichte 1896, pag. 2617.

(2) Berl. Ber. 1893, p. 2612.

(3) Journ. Chem. Soc. 1895, pag. 1063.

(4) Loc. cit. pag. 1068.

2°. Il fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo



che cristallizza in grossi prismi fusibili a 54°. Entrambi in gran parte precipitano per aggiunta di acqua alla massa ottenuta dalla reazione ed il rimanente viene estratto coll'etere dalle acque acide, sono volatili col vapor d'acqua e la loro separazione si effettua per distillazione frazionata e cristallizzazione frazionata dalla ligroina delle diverse porzioni distillate.

3°. Il fenil(1) pirrodiazolo



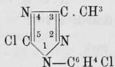
fusibile a 47°, bollente a 266, identico a quello che si ottiene per azione del pentasolfuro di fosforo sul fenil(1) pirrodiazolone(5) e sul fenil(1) ossi(3) pirrodiazolo.

4°. Un composto clorurato fusibile a 133°, cristallizzato in laminette lucenti, che per la quantità del cloro corrisponderebbe ad un clorofenil(1)pirrodiazolo. Quest'ultime due sostanze restano sciolte nelle acque acide già squassate con etere e vi si estraggono, con questo solvente, dopo avere saturato con carbonato sodico.

5°. Una sostanza clorurata polverosa, molto meno solubile delle altre nei comuni solventi a freddo, pochissimo nell'acqua bollente, dalla quale si separa in sottilissimi agghi, estraibile con etere dal liquido acido e non volatile col vapor d'acqua, la di cui composizione, dall'analisi di azoto e cloro, corrisponderebbe a quella di un'anidride del fenil-pirrodiazolone mono-cloro sostituita C<sup>16</sup> H<sup>11</sup> Cl ON<sup>2</sup>.

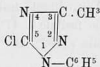
Anche dal fenil(1) metil(3) pirrodiazolone si formano vari prodotti, fra i quali ho potuto separare i seguenti:

1° Il clorofenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo



fusibile a 95° cristallizzato in lunghi agghi lucenti;

2.° il fenil(1) metil(3) cloro(5) pirro diazolo



fusibile a 84°, cristallizzato in grossi prismi. Entrambi sono volatili col vapor d'acqua e la loro separazione si effettua per distillazione frazionata e cristallizzazione frazionata dalla ligroina delle diverse porzioni distillate.

3.° Una sostanza solubile nelle acque acide, fusibile a 123°, cristallizzata in lunghi aghi che per la quantità del cloro in essa contenuto corrisponderebbe ad un clorofenil(1) metil(3) pirro diazolo.

4.° Un residuo bruno, vischioso, non volatile col vapor d'acqua, che ancora non ho purificato.

Dal prodotto della reazione sul fenil-urazolo per distillazione col vapor d'acqua ho separato, dalle sostanze non volatili che saranno in seguito studiate, abbastanza puro il fenil-dicloro-pirro diazolo cristallizzato in piccoli prismi fusibili a 94°, il quale ha probabilmente la seguente costituzione:



Dal risultato di queste ricerche ebbi il convincimento, che l'ossicloruro di fosforo solo si sarebbe prestato molto meglio del suo miscuglio col cloruro fosforico per sostituire l'ossigeno dei pirro diazoli col cloro, sia perchè il penta cloruro, anche in tubi chiusi, agisce parzialmente come cloro libero, sia ancora perchè il tricloruro, che si genera nella reazione, riduce i pirro diazoli in pirro diazoli.

Perciò ripresi lo studio dell'azione dell'ossicloruro di fosforo sul fenil-pirro diazolo e nello stesso tempo quella del cloruro fosforoso sullo stesso composto.

Il fenil-pirro diazolo, per azione dell'ossicloruro di fosforo a 180° in tubi chiusi, si trasforma circa il 50 per % nel fenil(1) cloro(5) pirro diazolo fusibile a 54° ed il rimanente in una sostanza che non contiene cloro, fusibile a 162° che ha tutti i caratteri dell'anidride del fenil-pirro diazolo  $\text{C}^6\text{H}_4\text{ON}^2$ . La separazione delle due sostanze si effettua facilmente, con una semplice cristallizzazione frazionata dall'etere; prima cristallizza il composto fusibile a 162°, che è molto meno solubile del composto clorurato, il quale può essere purificato con una cristallizzazione dalla ligroina.

Per azione del cloruro fosforoso sul fenil pirodiazolone in tubi chiusi a 180° si ottengono i seguenti prodotti:

- 1.° il fenil(1) cloro(5) pirodiazolo fusibile a 54°;
- 2.° fenil(1) pirodiazolo fusibile a 47°;
- 3.° La sostanza fusibile a 162°, che ha i caratteri dell'anidride del fenil-pirodiazolo.

I cloro ed i dicloro-pirodiazoli da me ottenuti ed anche quelli preparati da A. Cleve rassomigliano molto più ai pirodiazoli, che non ai pirodiazoloni, ossitriazoli ed urazoli, da cui provengono. Infatti hanno come i pirodiazoli, punto di fusione e di ebollizione basso, distillano inalterati alla pressione ordinaria, e col vapor d'acqua, sono più solubili nei solventi, compresa l'acqua, non contenendo più l'idrogeno acido nel nucleo pirodiazolico, sono insolubili nelle soluzioni degli idrati alcalini; invece con minor difficoltà dei pirodiazoloni fanno cloridrati e cloroplatinati, ma meno resistenti di quelli dei pirodiazoli all'azione dissociante dell'acqua. Si deve però eccezzuare il fenil-dicloro-pirodiazolo, che deriva dal fenil-urazolo, il quale si discioglie difficilmente nell'acido cloridrico concentrato.

Da queste prime ricerche posso stabilire che anche per i miei pirodiazoloni e per gli urazoli è possibile la tautomera formola ossidrilica, poichè per l'azione dei cloruri e dell'ossicloruro di fosforo, in tubi chiusi verso 200°, la sostituzione col cloro avviene come se l'ossigeno inserito nel nucleo pirodiazolico si trovasse sotto forma ossidrilica.

Che per preparare i cloropinodiazoli è preferibile l'impiego del solo ossicloruro, sia per il rendimento e sia la facilità di purificare il prodotto, ma non credo convenga passare dai composti ossigenati del pirodiazolo ai corrispondenti pirodiazoli per il composto clorurato; e che, almeno per quelli da me studiati, preferisco l'azione riducente del pentasolfuro di fosforo.

L'azione riducente del cloruro fosforoso nella conversione del fenil-pirodiazolone in fenil-pirodiazolo, mi ha condotto a studiare anche l'azione dell'acido jodidrico fumante e fosforo rosso, ad alta temperatura sul fenil-pirodiazolone.

La continuazione di queste ricerche e la parte sperimentale sarà l'oggetto di un'altra Nota, anche per discutere sulla possibile struttura dei miei pirodiazoloni.

**Chimica agraria.** — *Sulla Denitrificazione.* Nota di G. AMPOLA ed E. GARINO presentata dal Socio PATERNÒ (\*).

*Torba.*

Le rilevanti perdite d'azoto nei concimi dovute al fenomeno della denitrificazione, che si compie per opera di microrganismi di cui le specie note ed identificate sono il *B. Denitrificans I* e il *B. Coli* in simbiosi, il *B. De*

(\*) Istituto chimico R. Università di Roma.