

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

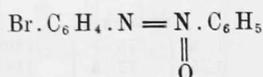
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

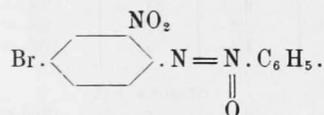
Chimica.— *Sulla costituzione di un bromonitroazossibenzolo* ⁽¹⁾.
 Nota di BRUNO VALORI, presentata dal Socio A. ANGELI.

Le presenti ricerche, che ho eseguite per invito del prof. Angeli, hanno avuto per scopo di verificare una supposizione fatta nel precedente lavoro ⁽²⁾ e perciò anche di portare una nuova conferma alla regola ivi formulata e che riguarda la struttura dei prodotti di sostituzione, che si ottengono dagli azossicomposti aromatici.

Come si è veduto, facendo reagire l'acido nitrico sull' α -parabromoazossibenzolo :

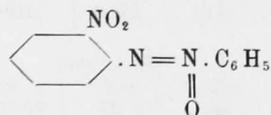


si perviene facilmente ad un mononitroderivato che fonde a 99°, e conformemente a quanto risulta dalle precedenti ricerche, era da aspettarsi che il gruppo nitrico fosse entrato nello stesso residuo aromatico già sostituito dal bromo; e siccome nei casi finora studiati, le posizioni preferite sono le para e le orto rispetto all'azogruppo, ed essendo la prima già occupata dall'alogeno, ne consegue che la formula più probabile per il nuovo derivato doveva essere la seguente:



Che il residuo nitrico si trovi in posizione orto rispetto all'azogruppo, ho potuto dimostrarlo in due modi:

1° Bromurando l' α -ortonitroazossibenzolo di Zinin:

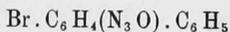


ho ottenuto l'identico prodotto che fonde a 99°.

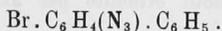
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico farmaceutico del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

2° Riducendo il composto primitivo, sono pervenuto al bromofenilaz-nitrosobenzolo:

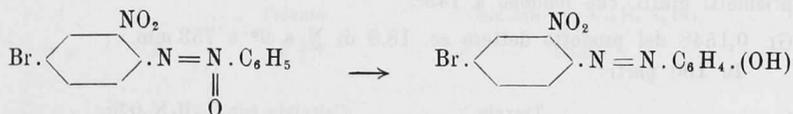


e successivamente al bromofenilazimidobenzolo:

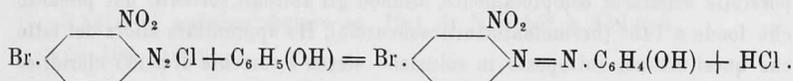


Queste reazioni sono caratteristiche, come è noto, per i nitroazossicomposti aromatici orto-sostituiti, ma non permettono ancora di stabilire in quale dei due anelli aromatici sia entrato il residuo nitrico.

Per risolvere questa seconda parte del problema, sono ricorso alla trasposizione di Wallach; riscaldando infatti il bromonitrocomposto primitivo con acido solforico concentrato, sono pervenuto facilmente all'ossiazoderivato isomero; e che esso si sia realmente formato in seguito a migrazione dell'atomo di ossigeno secondo lo schema:



risulta provato dal fatto che mi è stato possibile ottenere l'identico composto, facendo reagire il cloruro di *o*-nitro-*p*-bromofenildiazonio sopra il fenolo ordinario:



L'esperienza ha quindi pienamente confermato quanto la teoria aveva fatto prevedere.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Bromurazione dell'ortonitroazossibenzolo di Zinin.* — Gr. 1.5 del composto ed 1 di bromo, in presenza di limatura di ferro, vengono tenuti a 120°, in tubo chiuso, per un'ora e mezzo. Si lava il derivato con acqua e bisolfito sodico, e, ripreso con alcool, si bolle con nero animale. Il prodotto cristallizza poi da etere di petrolio, a basso punto di ebullizione, in lunghi aghi gialli, che fondono a 99°.

Gr. 0,0621 di sostanza dettero cc. 7 di N a 13° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_8Br$.
N	13.17	13.05

Questa sostanza, anche per l'identità di tutte le sue proprietà fisiche, è identica col prodotto già noto, ottenuto per azione dell'acido nitrico sul parabromoazossibenzolo.

2. *Riduzione del bromonitroazossibenzolo, p^o. f^o. 99^o, con solfidrato di ammonio.* — A gr. 4 del prodotto, disciolti in alcool a caldo, ho aggiunto 20 cc. di solfidrato di ammonio, ogni cc. del quale corrispondeva a 0,056 di idrogeno solforato. Ho bollito a ricadere, per circa mezz'ora, il liquido, il cui colore è passato subito dal giallo chiaro al rosso intenso. Da esso, filtrato a caldo per separarne lo zolfo, si separa, per raffreddamento, una mescolanza cristallina di due composti, in gran parte costituita da un prodotto che, purificato con ripetute cristallizzazioni da alcool, si presenta in prismetti gialli, che fondono a 145°.

Gr. 0,1548 del prodotto dettero cc. 18.8 di N a 9° e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O Br$.
N	14.57	14.49

L'altro composto che, essendo assai solubile in alcool, si è avuto specialmente concentrando molto le primitive acque madri alcooliche, non è possibile separarlo completamente, usando gli abituali solventi, dal prodotto che fonde a 145° (bromofenilaznitrosobenzolo). Ho approfittato allora del fatto che quest'ultimo, sottoposto in soluzione eterea a corrente di acido cloridrico gassoso, non fornisce il suo cloridrato, mentre invece, nelle stesse condizioni, lo dà il primo prodotto. La sua soluzione eterea, saturata con acido cloridrico secco, dette una polvere cristallina rosso-cinabro che, lavata con etere e ripresa con acqua e carbonato sodico, fornì il prodotto. Cristallizzato da alcool, si presenta in prismetti rossi, molto solubili in alcool, benzolo, poco in ligroina a basso punto di ebullizione, che fondono a 114°.

Lo scarsissimo rendimento non mi ha consentito uno studio completo di questo composto, alla cui formula competono probabilmente due idrogeni in più che non al bromofenilaznitrosobenzolo.

Gr. 0,1530 del prodotto dettero cc. 18.6 di N a 12° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O Br$.
N	14.47	14.39

Un'altra determinazione di N ha confermato il risultato già ottenuto.
Gr. 0,1271 di sostanza dettero cc. 15.7 di N a 14° e 750 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_3OBr$.
N	14.50	14.39

3. *Riduzione del bromofenilaznitrosobenzolo a bromofenilazimidobenzolo.* — Una certa quantità del prodotto è stata bollita a ricadere per mezz'ora con acido cloridrico e stagno. Il liquido, da prima colorato in giallo, diviene a poco a poco quasi incolore. Il prodotto, dopo che si è lavato con acqua, disciolto in alcool e trattato con nero animale, cristallizza in aghetti bianchissimi, molto solubili in alcool a caldo e pochissimo a freddo, che fondono a 115°.

Gr. 0,1342 di sostanza dettero cc. 17 di N a 14°5 e 767 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$.
N	15.18	15.33

A tale prodotto si perviene anche impiegando un riducente meno energico. Infatti, una piccola quantità di bromofenilaznitrosobenzolo, disciolta in alcool e bollita per un'ora con poche gocce di soluzione concentrata di potassa, dà un prodotto che, sciolto in alcool e bollito con nero animale, cristallizza in aghetti bianchi che fondono pure a 115°.

Gr. 0,1450 di sostanza dettero cc. 19.1 di N a 16° e 750 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$.
N	15.35	15.33

La mescolanza dei due prodotti così ottenuti fonde alla stessa temperatura: essi sono perciò identici.

4. *Trasposizione di Wallach: azione dell'acido solforico sopra il bromonitroossibenzolo, p. f. 99° (bromonitroossiazobenzolo).*

Disciolti gr. 0.5 del prodotto in cc. 3.2 di acido solforico concentrato, viene scaldata a bagnomaria, per un'ora, la soluzione il cui colore passa ad un rosso sempre più intenso. Versato allora in acqua, il prodotto che si separa viene raccolto su filtro a pompa e lavato ancora con molta acqua. Seccato e sciolto quindi il composto in benzolo e bollito con nero animale,

crystallizzano piccoli aghi rossi di bromonitroossiazobenzolo, che fondono a 176°.

Gr. 0,1603 di sostanza dettero cc. 17.5 a 13° e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.19	13.05

5. *Sintesi del bromonitroossiazobenzolo dalla bromonitroanilina.* — Sciolti a caldo in acido acetico gr. 2.16 di (2)nitro-(4)bromoanilina (ottenuta per azione del bromo sull'ortonitroanilina), vengono trattati con acido cloridrico fumante. Raffreddo la soluzione, tenendola in ghiaccio ed aggiungo, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di gr. 0,7 di nitrito sodico, tenendo ancora a 0° per un quarto d'ora. Versato il liquido in una soluzione di 1 gr. di fenolo in acido acetico ed acqua, tenuta anch'essa a 0°, aggiungo dopo dieci minuti acetato sodico in eccesso. Dopo qualche tempo venne raccolto il derivato che, lavato con molta acqua, cristallizzai da benzolo. Piccoli cristalli rossi che fondono a 176°.

Gr. 0,1558 di sostanza dettero cc. 17.3 di N a 13° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.17	13.05

Il composto, mescolato con quello ottenuto per azione dell'acido solforico sul bromonitroazossibenzolo, fonde ancora alla stessa temperatura: i due prodotti sono quindi identici.

Chimica. — *I solfoantimoniti ramosi* ⁽¹⁾. Nota di N. PARAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro comunicato precedentemente a questa Accademia ⁽²⁾ abbiamo descritto il diagramma di fusione del sistema $Sb_2S_3 - SnS$, ed abbiamo accennato alle ricerche da noi eseguite sul sistema $Sb_2S_3 - Ag_2S$ le quali, come quelle recentemente rese note da Jaeger, confermano i risultati già ottenuti da Pélabon.

Descriviamo in questa Nota il diagramma di stato del sistema $Sb_2S_3 - Cu_2S$.

In natura esistono la calcostibite, $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ e lo stilotipo il cui costituente principale è l'ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ ⁽³⁾. Ram-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Questi Rend. V [5] 21 1° sem. 585.

⁽³⁾ Groth-Chemi. Kryst.-Zweiter Teil, pag. 760 (1908).