

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

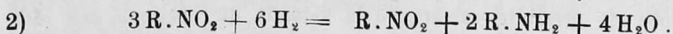
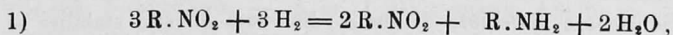
Chimica. — *Riduzione con platino e idrogeno dei nitro- e nitrosocomposti* (1). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

La riduzione dei composti organici con idrogeno e nero di platino, a temperatura ordinaria, fino a oggi ha trovato impiego specialmente nella saturazione dei doppi legami etilenici. La notevole rapidità con cui essa procede e l'agevolezza della sua manualità, mi hanno spesse volte indotto ad applicarla anche alla dealogenazione dei composti organici e alla riduzione dei nitroso- e nitrosocomposti.

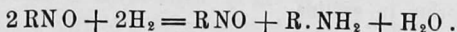
Da esperienze da me fatte eseguire agli studenti, già qualche anno addietro, durante i loro esercizi di preparazioni organiche, raccolgo in questa Nota alcuni dati circa la riduzione di mono-nitroso- e mononitro-composti aromatici e di mononitrosocomposti terpenici. In altra occasione mi occuperò della riduzione catalitica dei poli-nitrosocomposti aromatici.

1. Qualunque sia la quantità d'idrogeno messa a reagire, a temperatura ordinaria, con i mononitrosocomposti aromatici, questi vengono sempre ridotti ad amine. Se si limita la quantità dell'idrogeno a quella teoricamente occorrente, per ottenere la trasformazione del gruppo nitro nel nitroso o nell'idrossilamminico, si arriva all'amina, mentre una parte del composto di partenza rimane inalterata.

Per il p-nitrofenolo, il p-nitroanisolo, il p-nitrotoluolo si sono verificate queste due equazioni:



2. Analogo risultato si è avuto per i nitroso-composti aromatici. In presenza di una molecola d'idrogeno, una molecola di essi si riduce per metà ad amina:

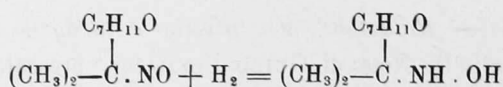


Si è verificato ciò per il p-nitrosifenolo, per il p-nitrosotimolo, la p-nitrosodimetilanilina, i nitroso-naftoli.

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 26 agosto 1917.

3. Nelle medesime condizioni, invece, una molecola di nitrosocomposto terpenico si riduce, quantitativamente ad idrossilammina. Per es. l'8-nitrosomentone si trasforma nell'8-idrossilamino-mentone:



I risultati riferiti, solamente per quanto riguarda i nitrosocomposti terpenici, sono comparabili con quelli forniti dagli ordinari mezzi di riduzione. Com'è noto, difatti, i metodi puramente chimici e quelli elettrochimici, conducono più di frequente alle β -idrossilammine, che non alle ammine. La trasformazione delle prime nelle seconde richiede maggior dispendio di energia che non il passaggio dai nitrocomposti alle β -idrossilammine: i nitrocomposti aromatici, per mezzo del solfuro ammonico, si trasformano già a freddo nelle β -idrossilammine e a caldo nelle ammine; il nitrobenzolo, elettroliticamente, si riduce non oltre la fenilidrossilammina, se si usa il catodo di platino, e per arrivare all'anilina occorre un catodo di piombo, quindi, un'alta sopratensione.

Per spiegare come con il processo catalitico, da me usato, i nitro- e i nitroso-composti aromatici, anche con deficienza d'idrogeno, si trasformino esclusivamente in ammine, si potrà, intanto, cominciare dall'ammettere che la riduzione si svolga, come per gli altri metodi, secondo lo schema fondamentale



Ovviamente, allora, la formazione delle ammine, *in presenza di un nitro- o di un nitrosocomposto*, sarebbe da riferire al fatto che sotto l'influenza del catalizzatore, le β -idrossilammine, nate in un primo tempo, subiscono la riduzione a preferenza di quelli. Non sarà difficile stabilire se tale spiegazione sia possibile, misurando la velocità di riduzione, con idrogeno e nero di platino, di un nitrocomposto aromatico e della corrispondente β -idrossilammina. Per il momento si è osservato che, agitando in presenza di una molecola d'idrogeno, un miscuglio equimolecolare di p-nitrotoluolo e fenilidrossilammina, in soluzione eterea, il nitrocomposto rimane inalterato e l'altra si trasforma in anilina.

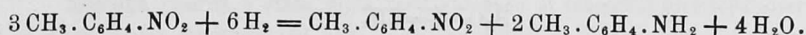
Per eseguire la riduzione dei nitro- e nitroso-composti si operava nel seguente modo. In una bottiglia da 500 cc. munita di un tappo con rubinetto, s'introduceva la soluzione in pochi cc. di etere o di acetone, di gr. 1 a 1,5 del composto da ridurre, insieme con alcuni centigrammi di nero di platino, si toglieva l'aria per mezzo di una comune pompa ad acqua e facevasi entrare la quantità voluta d'idrogeno; infine si metteva a scuotere

la boccia in un agitatore, fino a che l'idrogeno era totalmente consumato. La riduzione, in generale, avveniva in pochi minuti.

RIDUZIONE DI UNA MOLECOLA DI P-NITROTOLUOLO CON UNA MOLECOLA D'IDROGENO. — Gr. 1,5 di p-nitrotoluolo sciolti in cc. 50 d'etere anidro, si agitano in presenza di nero di platino, con cc. 245 di idrogeno (misurati a 0° e 760 mm.). Dopo alcuni minuti si filtra la soluzione eterea e si sbatte con acido solforico diluito. Dallo strato etereo si ricavano gr. 1,0 di nitrocomposto inalterato; dalla soluzione solforica, alcalinizzata, gr. 0,37 di p-toluidina (calcolato gr. 0,39). La reazione si può, quindi, rappresentare con l'eguaglianza:



RIDUZIONE DI UNA MOLECOLA DI P-NITROTOLUOLO CON DUE MOLECOLE DI IDROGENO. — p-nitrotoluolo gr. 1,5, idrogeno cc. 490 (misurato a 0° e 760 mm.). Operando come sopra, si ricavano gr. 0,5 di nitrocomposto inalterato e gr. 0,77 di p-toluidina; ciò che può esprimersi con l'equazione:



Come ho accennato, esperienze analoghe e con gli stessi risultati furono eseguite con il p-nitro-fenolo e il p-nitro-anisolo.

RIDUZIONE DEL P-NITROSOTIMOLO CON LA QUANTITÀ EQUIMOLECOLARE D'IDROGENO. — Da gr. 1,8 di p-nitrosotimolo, su cui si fanno agire cc. 270 d'idrogeno (misurati alle condizioni normali), si ricavano gr. 0,9 di composto inalterato e gr. 0,75 (calcolato 0,8) di p-amido timolo.

RIDUZIONE DELL'1-NITROSO 2-NAFTOLO CON LA QUANTITÀ EQUIMOLECOLARE D'IDROGENO. — A gr. 1 del composto, sciolto in etere, si fanno assorbire cc. 170 di idrogeno (misurato a 0° e 760 mm.); indi, separato il nero di platino per filtrazione, si aggiunge alla soluzione qualche goccia d'etere saturo di acido cloridrico e si raccoglie rapidamente il precipitato formatosi. Esso è costituito di cloridrato di 1-amino-2-naftolo e pesa, dopo essiccamento, gr. 0,54 (calcolato gr. 0,55). Dalla soluzione eterea primitiva, distillato il solvente si ritrae circa $\frac{1}{2}$ gr. di 1-nitroso 2-naftolo inalterato.

Dal 4-nitroso 1-naftolo e dal p-nitrosufenolo si ebbero gli stessi risultati.

RIDUZIONE DELLA FENILIDROSSILAMMINA IN PRESENZA DI P-NITROTOLUOLO. — Una soluzione eterea di quantità equimolecolari delle dette sostanze cioè di gr. 0,78 della prima e gr. 1 della seconda, si agita con cc. 160 di idrogeno (1 molecola, misurata alle condizioni normali). A reazione compiuta si filtra per separare il catalizzatore, e si dibatte la soluzione eterea con acido solforico diluito. In questo passa anilina e dallo strato etereo si ricava tutto il nitrotoluolo inalterato.

della sostanza ch'io ho trovata. D'altra parte, essa neppure assomiglia ai nitrosocomposti aromatici, i quali, se in particolari condizioni (1) vengono anch'essi trasformati in β -idrossilammine per mezzo dell'acido cloridrico, non sono, però, stabili agli alcali, danno numerose reazioni di condensazione e ridotti cataliticamente non forniscono le β -idrossilammine, ma, come sopra si è dimostrato, le ammine. Il composto giallo, perciò, richiede ancora qualche ricerca.

Fisica. — *Sul doppio strato elettrico al contatto del mercurio con liquidi organici debolmente conduttori* (2). Nota I dei proff. V. POLARA ed A. MARESCA, presentata dal Socio RICCÒ (3).

1. Lo studio dei fenomeni elettrocapillari ha messo in evidenza la formazione d'un doppio strato elettrico al contatto fra il mercurio e gli elettroliti e, successivamente, con le ricerche di H. Pellat (4) e di Krouchkoll (5), al contatto rispettivamente fra amalgame liquide di zinco o di rame ed elettroliti, e fra elettroliti ed altri liquidi non miscibili.

Nessuna ricerca è stata fatta relativamente ai fenomeni elettrocapillari al contatto fra mercurio (od altri metalli liquidi) e liquidi organici debolmente conduttori, se si prescinde da un fugacissimo accenno fatto dal Reboul (6) per l'alcool, come preliminare alle sue ricerche sui liquidi isolanti ionizzati dall'azione dei raggi X. E comunque, nel lavoro del Reboul (che tende, come quello del Krouchkoll, a generalizzare i fenomeni elettrocapillari, inizialmente studiati solo al contatto mercurio-elettrolita) viene adoperato l'elettrometro capillare come strumento rivelatore e studiate quindi le variazioni della costante capillare.

Nell'intendimento di mettere *direttamente* in evidenza — e non per mezzo di variazioni nella costante capillare — il doppio strato elettrico al contatto, appare opportuno invece il dispositivo ideato dal Lippmann e modificato da H. Pellat (7), che rivela l'esistenza d'una corrente elettrica temporanea attraverso il circuito che collega due elettrodi di mercurio in contatto con il liquido in esame, quando si faccia variare l'estensione di uno di essi.

(1) Mählan, *ibid.*, 19, pag. 2013 (1886); Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *ibid.*, 32, pag. 217 (1899).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Catania, diretto dal prof. G. P. Grimaldi.

(3) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1917.

(4) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 151.

(5) Krouchkoll, *Journal de Physique*, 1884, 3, pag. 303.

(6) Reboul, *Journal de Physique*, 1908, 7, pag. 846.

(7) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 141.