

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

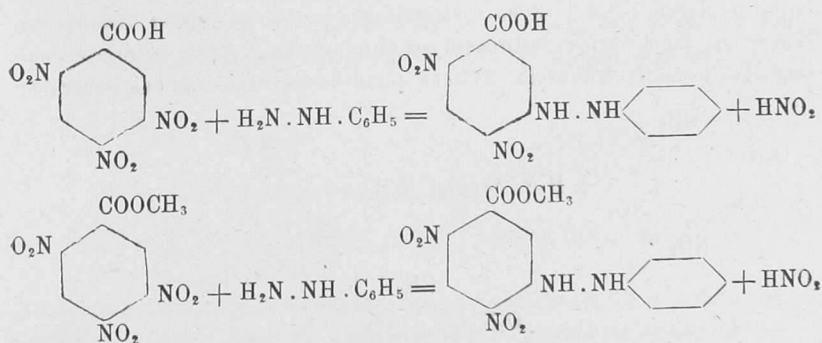
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica. — *Ricerche sopra i nitro-derivati aromatici. Sulla formazione dei nitro-idrazo-composti* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

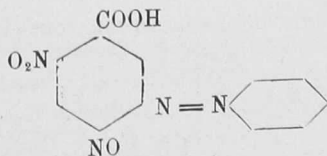
Dopo aver studiata l'azione della fenilidrazina sopra il β e il γ -trinitrotoluene e descritti in una Nota precedente (2) i composti ottenuti, ho continuato le ricerche su questo argomento facendo agire la fenilidrazina sopra l'acido 1-3-4-6-trinitro-benzoico e sopra il suo etere metilico.

Questi composti contengono un gruppo nitrico mobile come il β - e il γ -trinitrotoluene; trattati con fenilidrazina in soluzione alcoolica a temperatura ordinaria dànno luogo facilmente ai seguenti idrazocomposti:



Anche in questo caso, l'acido nitroso che si forma nella reazione agisce sopra l'eccesso di fenilidrazina svolgendo azoto e formando acqua e benzolo.

Analogamente a quanto avviene per gli idrazocomposti ottenuti dal β - e dal γ -trinitro-toluene, anche il 2-4-dinitro-5-carbossi-idrazo-benzene, in soluzione alcoolica per azione dell'acido cloridrico gassoso, perde una molecola di acqua e si trasforma in un nitroso-azo-composto della formula



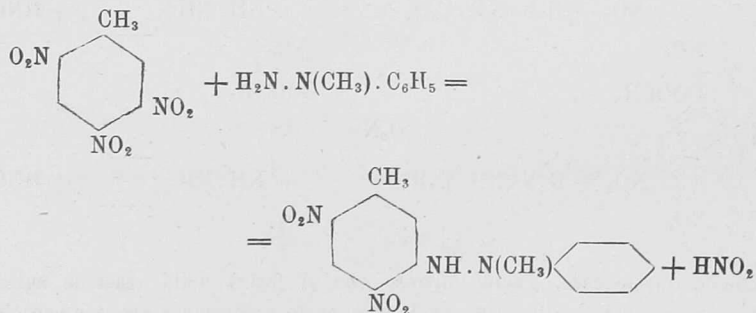
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Sassari.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXVII, 1° sem. 1918, fasc. 7°, pag. 247.

L'azione della fenilidrazina sull'acido 1-3-4-6-trinitro-benzoico è caratteristica; data la presenza d'un gruppo carbossile era da aspettarsi la formazione del fenilidrazide o del rispettivo sale trinitrobenzoico della fenilidrazina.

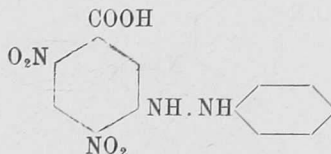
Invero l'acido trinitrobenzoico simmetrico dà luogo immediatamente alla formazione del trinitrobenzoato, sostanza bianca, pochissimo solubile in alcool, che fonde a 145°, decomponendosi. Per il primo acido trinitrobenzoico la reazione, come ho detto, segue una via diversa, iniziandosi subito coll'attacco della fenilidrazina al gruppo nitrico labile; quest'azione è così rapida che dopo pochi istanti si ottiene il prodotto della reazione sotto forma di una massa solida gialla.

Dato questo notevole comportamento della fenilidrazina verso i nitrocomposti contenenti un gruppo nitrico mobile ho creduto di estendere le mie ricerche anche a derivati della fenilidrazina con gruppi sostituenti legati all'azoto idrazinico. Ho così fatto agire la fenil-metil-idrazina as. sopra il trinitro-toluene 1-3-4-6 ed ho constatato che anche con questa sostanza ha luogo una rapida azione sostituyente con eliminazione di acido nitroso e conseguente formazione di azoto. Avviene quindi la seguente reazione generale:



Questo idrazocomposto sostituito è molto interessante data la sua costituzione chimica; il suo comportamento rispetto all'acido cloridrico gassoso, in soluzione alcoolica è diverso dagli altri composti fin qui cennati. Su questo composto, come su altri simili, mi fermerò in una prossima Nota.

2-4-BINITRO-5-CARBOSSI-IDRAZOBENZENE



Gr. 5 di acido trinitrobenzoico 1-3-4-6 disciolti in cc. 20 di alcool etilico si trattano con gr. 6 di fenilidrazina, si ha subito una intensa colo-

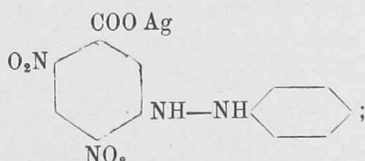
razione rosso-oscuro mentre si nota un aumento di temperatura. Dopo poco tempo precipita una sostanza gialla: si riscalda a b. m. per circa mezz'ora in modo che il precipitato si discioglie e quindi si lascia raffreddare lentamente. Dopo un poco si deposita una massa colorata in giallo-rossastro che cristallizza dall'acqua in aghetti gialli che fondono a 135° con decomposizione. Resta indisciolta una sostanza brunastra che fonde sotto 100°, ma che non ho studiato ulteriormente.

Gr. 0,1183 di sostanza: cc. 18,2 di N ($t = 16^\circ$, $H = 752$ mm.)

per $C_{13}H_{10}O_6N_4$ (318)	N %	Trovato	17,98
	"	Calcolato	17,60.

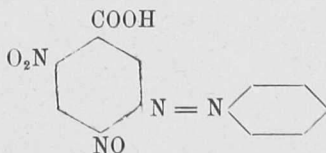
La sostanza è solubile in alcool, acetone, e in acqua a caldo; pochissimo solubile in etere di petrolio.

Sale d'argento. — Per l'aggiunta di nitrato d'argento alla soluzione acquosa dell'acido binitro-carbossi-idrazobenzene si ottiene un precipitato fioccoso che imbrunisce rapidamente. All'analisi questo sale mostra un contenuto maggiore di argento di quello che non corrisponda alla formula:



per cui non si ottiene praticamente un composto puro. La soluzione ammoniacale del nitrato d'argento viene ridotta rapidamente da questo acido.

2-NITROSO-4-NITRO-5-CARBOSSI-AZOBENZENE



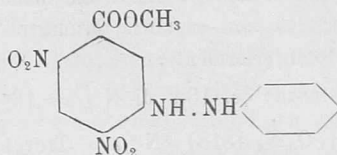
Si ottiene dall'acido precedente disciolto in alcool metilico per l'azione dell'acido cloridrico gassoso; per raffreddamento si precipita una massa cristallina gialla. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallo-dorati che fondono a 244° con decomposizione.

Gr. 0,1603 di sostanza: cc. 26,5 di N ($t = 15^\circ$, $H = 748$ mm.)

per $C_{13}H_8O_5N_4$ (300)	N %	Trovato	19,15
	"	Calcolato	18,66.

La sostanza è solubile in alcool, etere, cloroformio, acetone e benzene; pochissimo solubile in etere di petrolio.

2-4-BINITRO-5-CARBOMETOSI-IDRAZOBENZENE



Gr. 1,75 di etere metilico dell'acido 1-3-4-6-trinitro-benzoico disciolti in 5 cc. di alcool si trattano con gr. 1,5 di fenilidrazina; si ottiene subito una intensa colorazione rossa e dopo poco si ha la separazione d'una massa cristallina colorata in rosso-aranciato, la quale, purificata dall'alcool, fonde a 177-178° con sviluppo di gas. Cristallizza in lamelle lucenti. Dall'alcool metilico assoluto contenente alquanto benzene oltre a questa sostanza, si ottengono cristalli prismatici colorati in giallo-chiaro che fondono a 147° in un liquido giallo-rosso, che comincia a svolgere gas solamente alla temperatura di 175-178°. Si tratta evidentemente di una forma isomera che spesso si presenta nei nitroidrazocomposti (1).

Gr. 0,6850 di sostanza: cc. 16,8 di soluzione N 1/2 di H₂SO₄

per C ₁₄ H ₁₂ O ₆ N ₄ (332) N %	Trovato	17,18
	Calcolato	16,90.

La sostanza è solubile in alcool, etere, acetone, benzene e cloroformio; poco in etere di petrolio.

(1) Willgerodt e Böhm, Journ. prakt. Chem. 43, 482 (1891).