

RE
A T T I
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.
1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

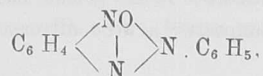
1920

Chimica. — *Riduzione catalitica dell' o-nitrozossibenzolo* (1).
Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

I comuni riducenti chimici, almeno nei casi finora studiati, agiscono sul gruppo ossiazoico — $\text{N} = \underset{\text{O}}{\text{N}}$ — più facilmente che non sul gruppo nitrico

— NO_2 . Difatti, Werner e Stiasny (3), trattando i *m, m'*- e *p, p'*- dini-trozossibenzoli con solfuro ammonico a caldo, passarono ai nitroidrazobenzoli; così pure Klinger e Zuurdeeg (4), agendo con stagno e acido cloridrico sui 2, 3, 4- e 2, 2', 4- trinitrozossibenzoli, pervennero agli azo- e agli idrazocomposti e perfino a rompere la catena azoica senza che fossero attaccati i gruppi nitrici.

Dall'*o*-nitrozossibenzolo, per mezzo del solfuro ammonico lo Zininn (5) ottenne quel composto che più tardi fu riconosciuto da Werner e Stiasny (loc. cit.) per aznitrosobenzolo,



e risultati analoghi furono ottenuti dai derivati del primo (6). Qui non possiamo stabilire con certezza come si svolga la riduzione; ma, poichè gli aznitrosocomposti si possono anche preparare o riducendo gli *o*-nitroazo-, o per azione degli alcali sugli *o*-nitroidrazobenzoli, è lecito pensare che pure nella suddetta riduzione dell'*o*-nitrozossibenzolo si modifichi il gruppo ossiazoico prima che entri in giuoco il gruppo nitrico.

In una recente nota (7), sopra la riduzione con platino e idrogeno dei nitrocomposti aromatici, ho fatto conoscere che, impiegando a temperatura ordinaria questo processo, risulta invertito l'ordine con il quale i due gruppi

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 luglio 1920.

(3) *B. d. deut. ch. Ges.* 32, 3272, [1899].

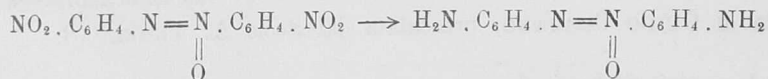
(4) *Liebig's Ann.* 38, 222.

(5) *Ibid.* 255, 332.

(6) B. Valori, questi Rendiconti XXI, serie 5ª, 1º sem., pag. 794 [1912].

(7) *Ann. di chim. appl.*, vol. XII, pag. 123 (1919). Vedi anche Cusmano, *Rend. Accad. Lincei*, XXVI, serie 5ª 2º sem., pag. 87 (1915); in quest'ultima nota sono contenute gran parte delle conclusioni pubblicate nel 1919 da F. F. Nord, in *Ber. d. d. chem. Ges.* 52, 1705, a proposito della riduzione catalitica del nitrobenzolo; però l'A. non cita il mio lavoro.

si fanno concorrenza di fronte ai comuni riducenti; vale a dire, delle due reazioni di riduzione il catalizzatore accelera quella che impegna il gruppo nitrico. Ho infatti constatato che dal *m, m'*-dinitrozossibenzolo si passa alla cosiddetta azossianilina:



Mi son ora valso di questa mia osservazione per determinare se dallo *o*-nitrozossibenzolo sia possibile giungere al composto amidico corrispondente; e ho verificato che appunto così avviene. Agitando a temperatura ordinaria una soluzione eterea del nitrocomposto (1 mol.), nella quale sia sospeso del nero di platino, in una atmosfera d'idrogeno (3 mol.), il gas viene assorbito rapidamente e si formano varii composti di riduzione. Fra di essi si ha, è vero, dell'aznitrosobenzolo, ma anche e principalmente l'*o*-aminoazossibenzolo, sino ad oggi sconosciuto: una sostanza che cristallizza dall'alcool, in lunghi prismi appiattiti, con il punto di fusione a 97°. Con gli acidi cloridrico e solforico forma sali ben cristallizzati incolori; dà con tutta facilità un derivato acetilico, che fonde a 157°.

La sua formola di struttura è la II, poichè, basandoci sulle ricerche del prof. Angeli sugli azossicomposti (1), all'*o*-nitrozossibenzolo originario va assegnata la I:



Il comportamento della nuova sostanza presenta un lato che vale la pena di segnalare; essa, riscaldata a b. m. con acido solforico concentrato puro, invece della trasposizione scoperta da O. Wallach, per cui dagli azossibenzoli si passa agli isomeri ossiazo-, subisce una disidratazione intramolecolare trasformandosi nel fenilaziminobenzolo:



Com'è noto, questa sostanza era stata ottenuta per riduzione dell'aznitroso-, o per ossidazione dell'*o*-aminoazobenzolo. Il nuovo modo di formazione, che qui descrivo, si può appunto riferire a quest'ultimo processo, salvo che nel mio caso l'ossigeno, anzichè dall'esterno, è fornito dal gruppo ossiazoico — N = N — il quale, per questo riguardo, agisce sull'amidico



(1) Gazz. ch. ital., XLVI, b, 86 [1916].

— N H₂, come il gruppo nitrico — N = O sull'idrazoico — NH — NH —
||
O

nella nota formazione dell'aznitrosobenzolo (l'ossido del fenilazimido-) dall'*o*-nitroidrazobenzolo.

Ho fatto agire l'acido solforico concentrato anche sul derivato acetilico dell'*o*-aminoazossibenzolo; ma questa volta, come era da aspettarsi, ho avuto la trasposizione del Wallach.

La descrizione dettagliata delle reazioni qui schematizzate sarà tra breve pubblicata nella Gazzetta chimica italiana.

Biologia. — *Sulla differenziazione delle caste nella società dei termitidi: i neotenici* (1). Nota II di C. JUCCI, presentata dal Socio B. GRASSI (2).

Nei reali neotenici, contemporaneamente al picchiettarsi dei tegumenti (la distribuzione delle macchioline nere corrisponde alla distribuzione delle cellule pigmentifere nell'ipoderma e la loro struttura anulare è data dall'accumulo anulare dei granuli pigmentari attorno ai grossi nuclei escretori), ha luogo un deposito progressivo della stessa sostanza pigmentaria nelle cellule pericardiali.

Nelle giovanissime regine dette cellule sono farcite di granuli, dei quali i meno piccoli, a forte ingrandimento, appaiono come concrezionule gialle d'aspetto solido e di forma cristallina, impiantate sui fili d'un netto reticolo citoplasmatico; ma la maggior parte hanno aspetto di grumetti della stessa natura del plasma emolinfatico, glomeruli di sostanza organica che, filtrata dal plasma, sarà dalla cellula pericardica elaborata concretandone in forma cristallina la parte salina escretanda. In meno giovani regine le cellule pericardiali, polinucleate, a reticolo citoplasmatico poco netto, appaiono tutte granulate di concrezionule gialle di forma angolosa (talvolta esagonale), d'aspetto cristallino, tanto più numerose e grandi quanto più l'individuo è avanzato in età. Nelle vecchie regine, più non si presentano elementi cellulari ben definiti e nemmeno lobuli plurinucleati pericardici: è tutta una zona escrettrice, tutta una fascia di tessuto sinciziale che, conservando più o meno nettamente la nota disposizione bipiramidale, comprende immerso nel suo seno il vaso dorsale divenuto piccolo e stretto e sembra obliterare, almeno nel torace, completamente la cavità pericardica. Questo tessuto sinciziale peri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia e Fisiologia comparata della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 30 giugno 1920.