

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *L'ossidazione dei benzolazonaftoli* ⁽¹⁾. Nota di DINO BIGIAVI e RENATO CERCHIAI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Il (benzolazo)1-naftol-2, come pure il suo acetilderivato, da noi esaminati in una Nota precedente riguardo all'ossidazione con acqua ossigenata al 30% (Perhydrol Merck), hanno dato origine a degli acidi, che abbiamo ottenuto con metodo analogo ossidando il β naftolo.

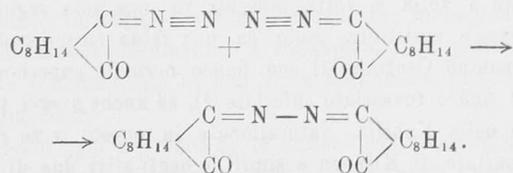
Comportamento invece del tutto diverso all'azione dell'acqua ossigenata ha il 4-(benzolazo)-1-naftol (I) e forse anche il 2-(benzolazo)-1-naftol (II):



Il primo fornisce facilmente un composto rosso-mattone fondente a 223° con decomposizione che all'analisi risulta un azonaftolo:



La sua formazione si può spiegare con esempi analoghi trovati da Curtius ⁽³⁾, Angeli, Staudinger ⁽⁴⁾; p. es. l'azide della canfora perde azoto per dare l'azocanfanone ⁽⁵⁾:



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

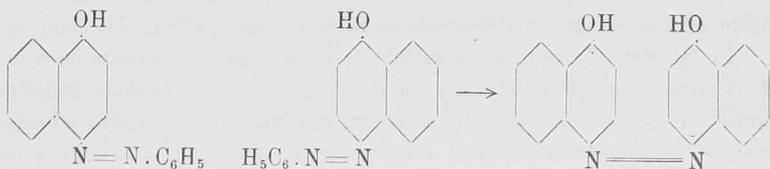
⁽²⁾ Presentata nella seduta del 18 giugno 1922.

⁽³⁾ B., 18, 1293 (1885).

⁽⁴⁾ Helvetica Acta, 4 (1921), 213 e segg.

⁽⁵⁾ G., 24 (1894), II, 48.

Nel caso nostro si avrebbe:



Non abbiamo ancora esaminato quel che avviene dei due residui benzolici.

In modo differente si comporta rispetto allo stesso reattivo l'acetilderivato del benzolazonaftolo: esso assume nettamente un atomo di ossigeno per dare l'acetilderivato di uno dei due azossinaftoli isomeri. Fonde a 131° e per saponificazione dà il benzolazossinaftolo che a 168° si decompone vivacemente. Esso si colora intensamente sotto l'azione della luce: una striscia di carta da filtro, imbevuta di una soluzione benzolica diluita, dopo poche ore da giallo-arancio si colora in rosso-bruno. Viene ossidato dal permanganato in soluzione alcalina e al pari dei due azossifenoli (1) si trasforma in isodiazotato:

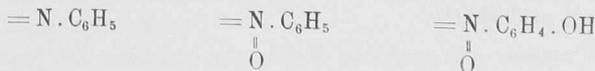


Non ci è stato possibile dallo studio dei bromo- e nitro-derivati stabilire la posizione dell'ossigeno azoico, perchè tanto il bromo, quanto l'acido nitrico agiscono su di esso prevalentemente ossidando, formando cioè derivati chinonici, mentre i derivati di sostituzione si formano in così piccola quantità da non permettere uno studio completo. La struttura si può invece stabilire in modo preciso dalla reazione con acido nitroso.

È noto infatti da recenti ricerche (2) che l'acido nitroso reagisce con l'aggruppamento: $=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH})$, in cui l'ossidrile è in posizione para rispetto all'azoto, per dare un nitroderivato, in cui il gruppo nitrico è in posizione orto rispetto all'ossidrile:



mentre è senza azione alcuna sopra gli aggruppamenti:

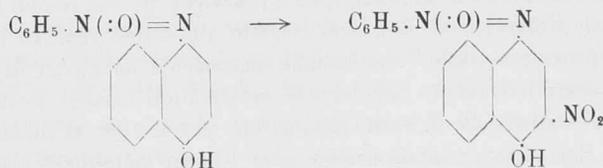


(1) G., 51 (1921), 1° sem., 39.

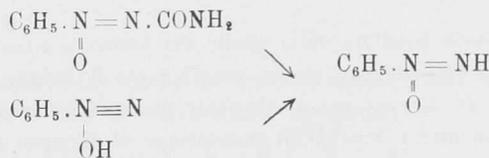
(2) Questi Rendiconti, 31 (1922) 1° sem.

La reazione ha luogo in genere quando si aggiunge poco a poco nitrito sodico alla soluzione acetica dell'azossicomposto; ma abbiamo constatato che l'acido nitroso agisce egualmente bene sulla soluzione eterea del composto.

In tal modo il nostro azossinaftolo fornisce quantitativamente un mononitroderivato fondente a 178°, che ha il gruppo nitrico nel residuo naftolico, perchè per riduzione del prodotto si ottiene anilina. Poichè ossidril e gruppo azoico si trovano nelle posizioni 1-4, come nei p-azofenoli, la reazione con acido nitroso stabilisce di conseguenza la posizione dell'ossigeno azoico:



In modo simile che con l'acido nitroso l'azossinaftolo reagisce anche con fenilazossicarbonamide oppure con i sali di diazonio in presenza di alcali per formare un benzolazo-benzolazossi-naftolo fondente a 197°. La reazione ha luogo in quanto i primi passano a diazotato normale (1):



il quale rappresenta un composto contenente due doppi legami « gemelli », come ha l'acido nitroso nella sua possibile forma tautomerica (2):



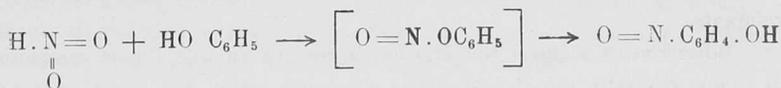
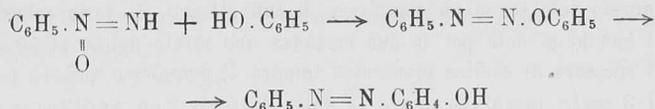
I diazotati normali e l'acido nitroso presentano un'analogia di comportamento rispetto ai fenoli, perchè reagiscono con gli stessi per dare rispettivamente benzolazofenoli e nitrosifenoli; termini intermedi, molto labili, sarebbero in questo caso rispettivamente diazoeteri, già isolati in alcune reazioni da Dimroth (3), e eteri nitrosi, di cui già è stata ammessa la formazione in casi analoghi (4):

(1) Questi Rendiconti, 26 (1917), 1° sem., 207; G., 51 (1921), I, 35.

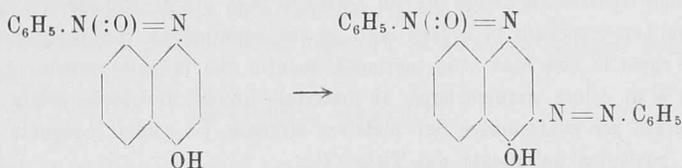
(2) Questi Rendiconti, 31 (1922), 1° sem., 287.

(3) B., 41 (1908), 4016.

(4) Questi Rendiconti, 31 (1922).



Ammettendo dunque che fra il benzolazossinaftolo e il sale di diazonio la reazione proceda in modo analogo a quanto avviene per l'acido nitroso, si avrebbe una conferma ulteriore della struttura da noi attribuita all'azossinaftolo e la formula probabile del benzolazo-benzolazossi-naftolo sarebbe:



* * *

Dell'ossidazione del 3° isomero benzolazonaftolo (II), poco possiamo dire, essendo le ricerche appena iniziate. Per il trattamento con acqua ossigenata fornisce un composto colorato in rosso chiaro fondente a 160° circa, che non abbiamo ulteriormente studiato (1).

Litologia. — *Di due colate laviche dei dintorni di Manziana (Lazio).* Nota del dott. GUSTAVO CUMIN, presentata dal Socio F. MILLOSEVICH (2).

Il territorio a sud-est di Manziana è costituito da tufi semilitoidi intercalati da banchi di tufo argilloso. Dall'alto in basso si notano i seguenti terreni:

Un banco di tufo giallo-bruno semilitoide ricco d'inclusi lavici più o meno alterati e di blocchi calcarei talvolta profondamente metamorfosati. Questo tufo affiora in tutta la parte più alta del territorio ed è potente dai 10 ai 15 metri circa.

Spesso esso racchiude dei nidi di pozzolana che vengono sfruttati per usi locali.

(1) La presente Nota verrà pubblicata per esteso su altro periodico.

(2) Pervenuta all'Accademia il 12 luglio 1922.