

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Il cloridrato $C_{17}H_{12}O_2 \cdot HCl$, purificato dall'etere acetico, si ha in aghi giallo-rossi; fonde a 235° dopo essersi decomposto parzialmente. Il *nitrate*, $C_{17}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$, si separa in prismi rossi, aggiungendo etere alla soluzione alcoolica.

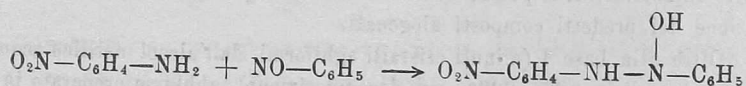
Per riduzione con polvere di zinco della base colorata, in soluzione alcoolica, si ottiene la leucobase, cioè il *diindilmetano*, costituita da una polvere bianca che, lasciata all'aria, ingiallisce.

Maggiori notizie sul presente lavoro verranno pubblicate prossimamente nella « Gazzetta chimica italiana ».

Chimica. — *Azione del nitrosobenzolo sull'o-nitranilina* ⁽¹⁾.

Nota di GAETANO CHARRIER e ALESSANDRO BERETTA, presentata dal Corrisp. G. ERRERA ⁽²⁾.

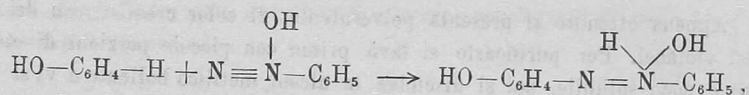
Per azione del nitrosobenzolo sulle nitraniline, può ammettersi che in un primo tempo si formi un composto d'addizione, secondo lo schema



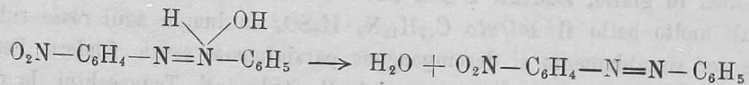
il quale può facilmente traspirarsi nel seguente



di struttura analoga a quello che uno di noi ⁽³⁾ ha ammesso possa formarsi nell'azione dell'idrato di fenildiazonio sul fenolo



e da quest'ultimo, per eliminazione di acqua, si può avere infine l'azoderivato



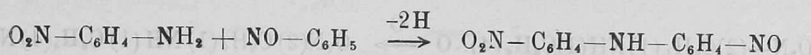
Infatti colla m- e colla p-nitranilina la reazione porta al nitroazocomposto corrispondente.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

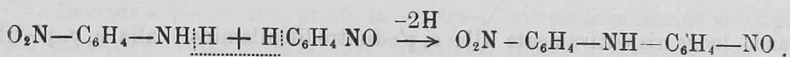
⁽²⁾ Presentata nella seduta del 15 giugno 1924.

⁽³⁾ Gazz. chim. ital., 43, II, 148 (1913).

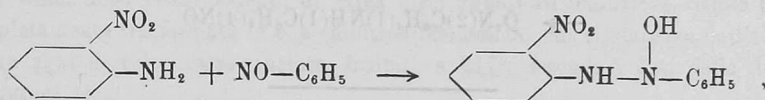
Nel caso invece dell'*o*-nitranilina si ottiene, in luogo dell'*o*-nitroazobenzolo, l'*o*-nitro-*p*'-nitrosodifenilamina secondo lo schema



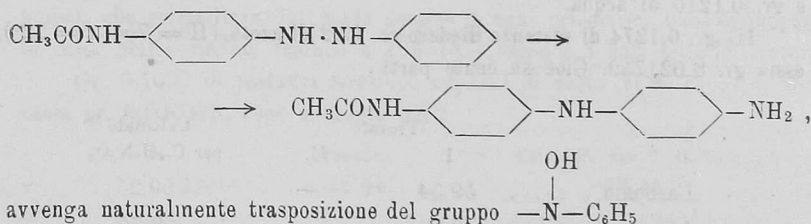
e la reazione può venir rappresentata semplicemente come una deidrogenazione operata dall'eccesso di nitrosobenzolo che può venir ridotto in fenilidrossilamina



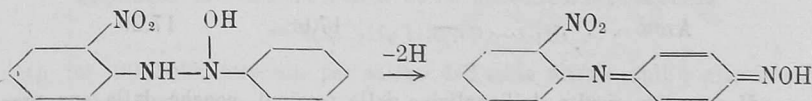
Questo diverso comportamento dell'*o*-nitrocomposto dai derivati *meta* e *para* corrispondenti si può spiegare ammettendo che l'*o*-nitranilina si addiziona pure, come gli isomeri *meta* e *para*, in un primo tempo col nitrosobenzolo



ma che questo composto di addizione, invece di eliminare acqua col meccanismo di trasposizione dapprima considerato nel caso dei derivati *meta* e *para* per dar luogo all'*o*-nitroazoderivato, sia capace di subire una trasposizione *parasemidica* accompagnata da eliminazione di due atomi di idrogeno, nella quale, invece di ruotare il gruppo $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, formandosi il gruppo NH_2 in posizione *para* rispetto al gruppo iminico della difenilamina come avviene nella trasposizione *parasemidica* ordinaria ⁽¹⁾



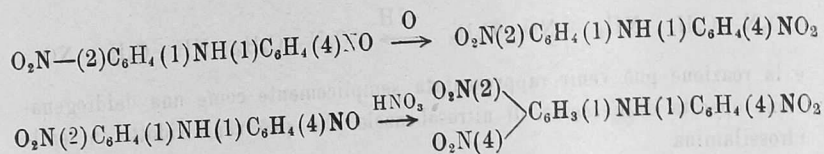
avvenga naturalmente trasposizione del gruppo $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$



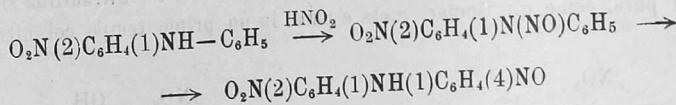
La forma che spetta molto probabilmente al nitrosoderivato ottenuto è quella di isonitrosocomposto, dato il suo colore intenso e la sua solubilità negli alcali.

(1) P. Jacobson, Ann. 428, 82 (1922).

La costituzione della o-nitro-p'-nitrosodifenilamina risulta dalla sua ossidazione e dall'azione dell'acido nitrico, che si compiono secondo gli schemi



dando luogo rispettivamente alla o, p'-dinitrodifenilamina e alla o, p, p'-trinitrodifenilamina. Inoltre l'o-nitro-p'-nitroso-difenilamina venne ottenuta per trasposizione della corrispondente nitrosamina



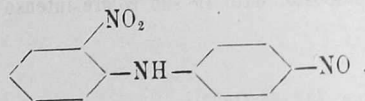
Lasciando a sè per cinque a sei giorni, in luogo riparato dalla luce, 7 gr. di o-nitranilina e 6 gr. di nitrosobenzolo sciolti in un miscuglio di 15 gr. di acido acetico e 5 gr. di alcool etilico, si ha separazione di un prodotto cristallizzato di color rosso bruno, che, ricristallizzato ripetutamente dall'alcool, forma fini aghi setacei di color rosso granato cupo, fusibili a 175°.

I) gr. 0,3426 di sostanza fornirono gr. 0,7480 di anidride carbonica e gr. 0,1210 di acqua.

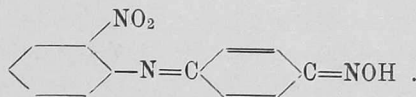
II) gr. 0,1274 di sostanza diedero cc. 19,2 di azoto (H = 754, t = 22°), ossia gr. 0,021759. Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato
	I.	II.	per C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃
Carbonio	59,54	—	59,25
Idrogeno	3,92	—	3,70
Azoto	—	17,08	17,29

Il composto risulta dall'analisi e dalle reazioni, nonchè dalla sua preparazione sintetica, costituito da o-nitro p'nitroso-difenilamina



alla quale spetta probabilmente la formula di o-nitrofenilimino-p-benzochinonossima



Il ricavo di tale corpo è, nelle condizioni descritte, di circa il 15% del teorico.

In acido solforico concentrato la o-nitro-p'-nitrosodifenilamina si scioglie, con colorazione rosso-ciliegia; per diluizione, rimane in soluzione, con color giallo ranciato.

È pure solubile negli idrati alcalini con colorazione rosso-ranciata intensa.

La o-nitro-p'-nitrosodifenilamina, sciolta in acido acetico (1 gr. in 100 cc. di acido acetico glaciale + 10 cc. di peridolo Merck) e addizionata di peridolo, dopo riscaldamento di circa dieci minuti all'ebollizione, risulta completamente trasformata in o, p'-dinitrodifenilamina, che cristallizza dall'alcool in aghi di color rosso-ranciato, fusibili a 217°, secondo i dati della letteratura (1):

gr. 0,1251 di sostanza diedero cc. 18,0 di azoto ($H = 750, t = 22^\circ$), ossia gr. 0,020289. Cioè su cento parti:

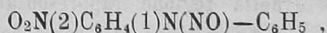
	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_4$
Azoto. . .	16,21	16,21

La o-nitro-p'-nitrosodifenilamina, riscaldata vicino all'ebollizione con acido nitrico diluito a metà ($D = 1,20$ circa), nella proporzione di 1 gr. del composto per circa 100 cc. dell'acido, si trasforma in o,p,p'-trinitrodifenilamina, che cristallizza dall'acido acetico in aghi prismatici, bene sviluppati, di color giallo-citrino, fusibili a 186-187°, secondo i dati della letteratura.

Gr. 0,1092 di sostanza fornirono cc. 18,1 di azoto ($H = 750, t = 23^\circ$), ossia gr. 0,020333. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_5N_4O_6$
Azoto. . .	18,61	18,42

Saturando la soluzione eterea dell'o-nitrodifenilnitrosoamina



(p. fus. 99-100°, ottenuta per azione dell'acido nitroso sull'o-nitrodifenilamina) raffreddata a 0° con acido cloridrico gassoso anidro, si ottiene la o-nitro-p'-nitrosodifenilamina $O_2N(2)C_6H_4(1)NH(1)C_6H_4(4)NO$, fusibile a 175° ed identica al prodotto da noi ottenuto per condensazione del nitrosobenzolo coll'o-nitranilina.

(1) P. Juillard, Bull. [3] 33, 1181 e 1182, (1905).