

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

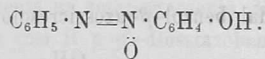
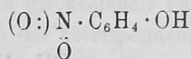
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

---

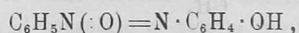
1924

**Chimica.** — *Azione dell'acido nitroso sopra gli azossifenoli* <sup>(1)</sup>. Nota di DINO BIGIAVI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

Molta importanza ha nell'azione dell'acido nitroso sopra i composti ossidrilati aromatici, il modo di impiego di questo reattivo. Con i fenoli l'acido nitroso, prodotto dalla quantità calcolata di nitrito sodico e da un acido, dà i nitrosifenoli; sopra questi ultimi l'ipoazotide in soluzione eterea agisce ossidando e nitrando <sup>(3)</sup>, trasformandoli in dinitrofenoli. La nitratura dell'anello aromatico avviene nettamente anche in composti aldeidici ossidrilati, come nella vanillina e nell'aldeide protocatecica <sup>(4)</sup>, nell'acido salicilico <sup>(5)</sup>; in questi casi l'acido nitroso si presta meglio dell'acido nitrico, perchè si ottengono soltanto mononitrocomposti. Recentemente è stata messa in evidenza la proprietà dell'acido nitroso di non reagire con i nitrofenoli e con gli ossi-azossibenzoli di forma  $\beta$  <sup>(6)</sup>, i quali possono essere avvicinati ai primi per avere l'ossigeno azoico legato all'azoto, che è unito all'anello aromatico ossidrilato:



Lo stesso reattivo invece trasforma in nitroderivati, con il gruppo —NO<sub>2</sub> in orto all'OH, gli azossifenoli di forma  $\alpha$ ,



e meno nettamente gli azofenoli. In entrambi i casi l'acido nitroso viene prodotto dal nitrito sodico, in quantità di circa due molecole per ogni ossidrilato presente; il sale si versa a poco a poco nella soluzione acetica del composto, oppure si scioglie in poca acqua in imbuto a rubinetto e gradatamente si aggiunge acido solforico diluito: a seconda dei casi, il composto ossidrilato rimane inalterato o viene nitrato.

Operando in tali condizioni, non hanno reagito il p-nitrofenolo, il monobenzoiderivato del nitroidrochinone (p. f. 95-96), il benzol- $\beta$ -azossifenolo, il benzol-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1924.

<sup>(3)</sup> Oliveri, G., 28, 306 (1898).

<sup>(4)</sup> Hayduck, Ber., 36, 2933 (1903).

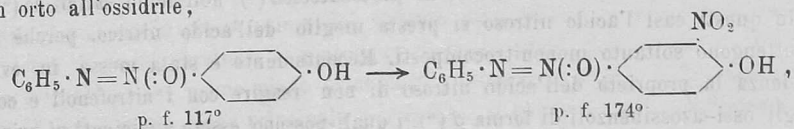
<sup>(5)</sup> Deninger, J. pr., 12, 555 (1888).

<sup>(6)</sup> Angeli, Bigiavi, Carrara, questi Rendiconti, 31, I, 439 (1922).

$\beta$ -azossi-p-cresolo, il monobenzoilderivato del benzol- $\beta$ -azossiidrochinone; invece hanno dato i nitroderivati il benzol- $\alpha$ -azossifenolo, il benzol- $\alpha$ -azossi-p-cresolo, il benzol- $\alpha$ -azossi- $\alpha$ -naftolo, il monobenzoilderivato del benzol- $\alpha$ -azossiidrochinone, il p-p'-diossiazossibenzolo, e, con rendimento non quantitativo, il benzolazofenolo, il benzolazo-p-cresolo, il p-p'-diossiazobenzene. Quando poi l'ossidrilile del composto aromatico è eterificato, non si ha reazione con acido nitroso.

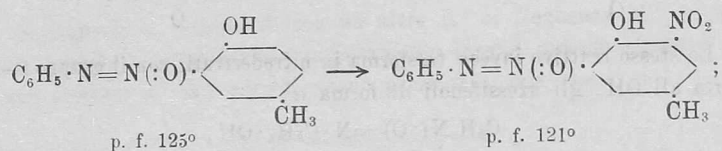
Se invece saturiamo a 0° la soluzione eterea concentrata del composto ossidrilato con vapori nitrosi, prodotti da acido nitrico e triossido di arsenico, e si lascia per qualche ora a temperatura ordinaria, anche le sostanze, che nelle condizioni precedenti rimanevano inalterate, reagiscono. Il nitroderivato, che prende origine, si va separando cristallino quasi totalmente dal liquido etereo.

Così dal benzol- $\beta$ -azossifenolo si ha un nitroderivato con il gruppo —NO<sub>2</sub> in orto all'ossidrilile,



identico a quello preparato da Valori<sup>(1)</sup> per azione dell'acido nitrico sopra la sua soluzione acetica.

dal benzol- $\beta$ -azossicresolo:



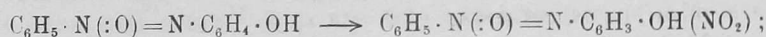
dal p-nitrofenolo:



Anche Pinnow e Koch<sup>(2)</sup> hanno ottenuto dal p-nitrofenolo con acido nitroso lo stesso dinitrofenolo; essi però, senza specificare le condizioni di esperienza, lo preparano con scarso rendimento, mentre con il procedimento da me riferito si ha quasi quantitativa la trasformazione del p-nitrofenolo.

Dall'o-nitrofenolo si ha una miscela di 2-4-dinitrofenolo e di 2-6-dinitrofenolo, con prevalenza del primo.

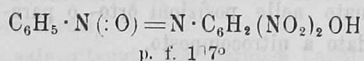
A questi composti si può aggiungere il benzol- $\alpha$ -azossifenolo, che, con acido nitroso da nitrito in quantità calcolata, dà origine ad un mononitroderivato:



(1) Questi Rendiconti, 23, II, 284 (1914).

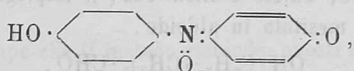
(2) Ber., 30, 2857 (1897).

per azione invece di ipoazotide introdotta nel modo suddetto nella soluzione eterea, il benzol- $\alpha$ -azossifenolo si trasforma direttamente nel dinitrocomposto



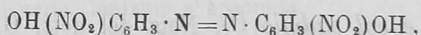
identico a quello preparato da Valori<sup>(1)</sup>.

È da notarsi che questi stessi composti nitrati, ottenuti per azione dell'ipoazotide, si hanno impiegando acido nitrico concentrato, sciolto in acido acetico; la reazione avviene, nel caso nostro, a 15°-20° circa, alle quali temperature l'ipoazotide si comporta come un miscuglio di acido nitroso e nitrico. L'acido nitrico puro è però un mezzo nitrante più energico, tanto che un etere come il *p*-nitrofenetolo rimane inalterato per trattamento di ipoazotide in soluzione eterea, mentre viene nitrato dall'acido nitrico puro. Ricordo inoltre che in assenza di acido nitroso, ma pure con acido nitrico<sup>(2)</sup>, sciolto in acido acetico, con poco acido solforico concentrato, dai fenoli prendono origine, se pure con scarso rendimento, oltre ai relativi nitroderivati, delle sostanze coloranti, ossidi di indofenoli,



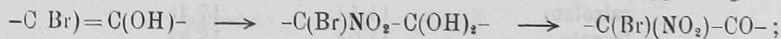
da 1 mol.  $\text{HNO}_3$  + 2 mol. fenolo con eliminazione di acqua.

Sopra gli azofenoli l'acido nitroso presenta un comportamento differente da quello dei corrispondenti azossiderivati: così il *p*-*p'*-diossiazobenzene dà un dinitroazofenolo,



e al tempo stesso in parte viene ossidato a *p*-nitrofenolo, con spezzamento del gruppo  $-\text{N} = \text{N}-$ <sup>(3)</sup>, il benzolazo- $\alpha$ -naftolo sembra che subisca anche esso un'ossidazione (si forma una sostanza che fonde a 231° e che contiene 10. % di azoto), come del resto si osserva nel benzol- $\alpha$ -azossidrochinone: questo, con acido nitroso, si trasforma in benzol- $\alpha$ -azossichinone<sup>(4)</sup>. Con altri azofenoli si originano sali di diazonio insieme con altri prodotti non bene studiati.

Circa il meccanismo della formazione dei nitroderivati, in alcuni casi, secondo Armstrong e Rossiter<sup>(5)</sup>, si tratta di addizione del biossido di azoto ai composti non saturi, che poi, con alcali e sostanze riducenti, danno nitroderivati; nel caso del bromo- $\alpha$ -naftolo, che con acido nitrico si trasforma in nitronaftolo, spiegano con l'addizione di  $\text{OH}-\text{NO}_2$  al doppio legame,



e quest'ultimo, per azione degli alcali, origina il nitronaftolo.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> K. H. Meyer e Elbers, Ber., 55, 341 (1921).

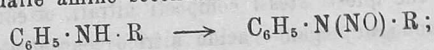
<sup>(3)</sup> Bigiavi e Carrara, G., 53, 289 (1923).

<sup>(4)</sup> Bigiavi e De Benedetti, G., 54, 372 (1924).

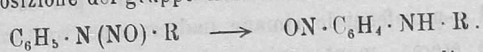
<sup>(5)</sup> Ber., 24, R. 722 (1891).

Non è però forse improbabile che in un primo tempo si formi un labile etere nitroso all'ossidrilico fenolico (1); che successivamente il residuo —NO migri al carbonio situato nelle posizioni orto- o para- e il nitrosoderivato venga in ultimo ossidato a nitrocomposto.

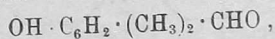
La formazione dell'etere nitroso può essere paragonata a quella delle fenilnitrosoamine dalle amine secondarie aromatiche



i composti che ne risultano sono stabili; però (e questo a conferma di quanto abbiamo ammesso per i fenoli) l'acido cloridrico alcoolico opera in esse con facilità la trasposizione del gruppo nitroso dall'azoto al carbonio in para- (2):



Non va però dimenticato che nei casi più favorevoli per l'esistenza di un etere nitroso all'ossigeno (come nel mesitolo e nel tribromofenolo, in cui le posizioni orto- e para-, rispettivamente occupate da metili e bromo, impedirebbero una trasposizione in esse del gruppo —NO) non se ne è ancora verificata la formazione; Thiele e Eichwede (3), impiegando nitrito di etile, hanno trasformato il mesitolo in aldeide,



e il tribromofenolo in dibromonitrofenolo.

**Chimica.** — *Sui nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio* (4). Nota del dott. G. CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI (5).

*Nitrato di neodimio e rame*  $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . — Si ottenne questo sale con lo stesso metodo seguito per il corrispondente composto del cerio. I cristalli, per tutto identici ai precedenti, presentavano le caratteristiche inclusioni azzurre.

Peso specifico a 15° C. 2,248. Il colore è bleu-lilla.

L'analisi fu condotta, come precedentemente si è detto, per il composto col lantano.

Risultati analitici:

Per  $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

	Cu %	Nd %
calcolato . . . . .	11,51	17,43
trovato . . . . .	11,04	18,38

(1) Angeli, Bigiavi, Carrara, loc. cit.

(2) Fischer, Hepp, Ber., 19, 2991 (1886).

(3) Ann., 311, 366 (1900).

(4) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Napoli, diretto dal prof. F. Zambonini.

(5) Vedi Nota prec. in questi Rendiconti, 2° sem., pag. 246.