

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

questo per svaporamento dette un olio rossastro, che non accenna a cristallizzare anche dopo molto tempo.

*Sale argentario del diazobenzol-nitroetano.* — Il sale argentario del diazobenzolnitroetano già conosciuto, fu descritto prima da V. Meyer (1) e venne da noi preparato secondo le indicazioni sue, per mutua decomposizione dal sale potassico, valendoci per questo anche delle norme date da Bamberger (2). Appena precipitato è rosso mattone scuro, ma anche in ghiaccio annerisce assai rapidamente; si notò un forte sviluppo di gas incolore. L'estratto etereo dei composti formati è uno sciroppo colorato intensamente in arancio, che non cristallizza anche se lasciato lungamente a sè: ha odore di acido acetico. Uno sciroppo del tutto simile si ha pure dal composto libero diazobenzolnitroetano lasciato a sè per lenta ossidazione all'aria, come era già stato osservato da V. Meyer (3).

*Sale argentario dell'ossima del piperonalio.* — Il sale argentario dell'ossima del piperonal ottenuto per doppia decomposizione dal sale sodico è appena colorato ed imbrunisce lentamente.

Dall'estratto etereo cristallizzò un po' di ossima inalterata, acido piperonilico ed esso stesso odorava fortemente di piperonal. Le acque madri contenevano acido nitroso.

Continueremo lo studio di queste interessanti decomposizioni.

Chimica. — *Sopra l'ossidazione degli azoderivati nei corrispondenti azossicomposti.* Nota del Corrispondente A. ANGELI.

Nella maggior parte dei trattati di chimica organica viene riferito che gli azossicomposti, oltre alle reazioni generali che permettono di prepararli dai nitroderivati ovvero dai nitrosocomposti ed idrossilammine, si possono altresì ottenere per diretta ossidazione degli azoderivati. Se però si esaminano i lavori originali che si riferiscono all'argomento, si nota subito che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energetiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate.

Così riguardo all'ossidazione dell'azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew (4) che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica ed in tubo chiuso a 150-250°, si ottiene azossibenzolo ».

Così per i composti che Willgerodt (5) ottenne per azione dell'acido

(1) Ibid. VIII (1875) pag. 1073.

(2) Ibid., XXXI (1898) pag. 2626.

(3) Ibid., VIII (1875) pag. 1073.

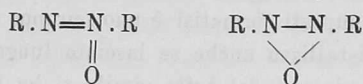
(4) Berliner Berichte, VI (1873), aag. 557.

(5) Journal für prak. Chemie (2), 44, 77 e seg.

nitrico fumante per alcuni azoderivati e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che loro spetta una costituzione del tutto diversa (1).

La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny (2); questi chimici infatti, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul paradinitroazobenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si vede subito però che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici.

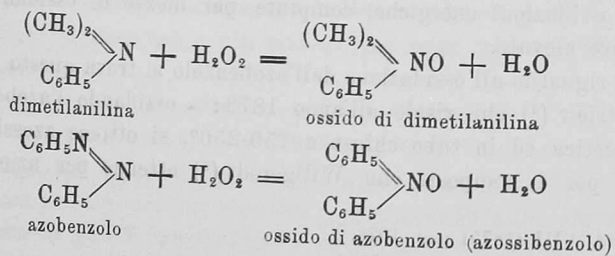
Siccome regna ancora del dubbio intorno a quale delle due forme



si debba attribuire a questa classe di sostanze, io mi sono occupato per trovare una reazione che permetta in modo netto, operando con mezzi blandi ed a bassa temperatura, di effettuare l'ossidazione in parola, ed ho potuto constatare che l'acqua ossigenata si presta assai bene per realizzare questa trasformazione.

Basta infatti sciogliere l'azobenzolo in acido acetico ed alla soluzione aggiungere circa il doppio del suo peso d'acqua ossigenata al 30 % (peridrol Merck); se anche una parte dell'azoderivato si separa non importa, perchè esso lentamente ed a temperatura ordinaria passa egualmente in soluzione. Dopo qualche giorno la reazione è compiuta. Si versa allora in acqua, si estrae con etere e l'estratto etereo viene lavato con carbonato sodico allo scopo di togliere tutto l'acido acetico. Per raffreddamento il residuo si raprende in una massa cristallina costituita da azossibenzolo puro. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto recentemente da Reissert (3).

Questo modo di formazione presenta in questo caso un interesse del tutto speciale e rassomiglia perfettamente all'ossidazione che subiscono le ammine terziarie per azione dello stesso reattivo da me impiegato, l'acqua ossigenata. Come è noto per tale mezzo si ottengono gli ossidi, che contengono l'azoto pentavalente. Considerando per es. il caso della dimetilanilina e dell'azobenzolo, l'analogia viene subito posta in rilievo dalle due eguaglianze:



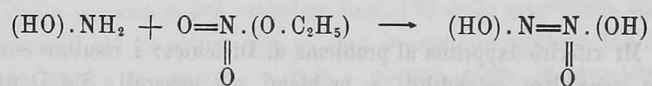
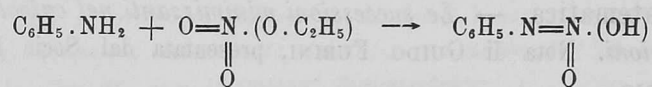
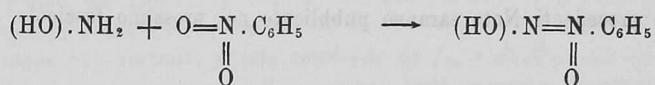
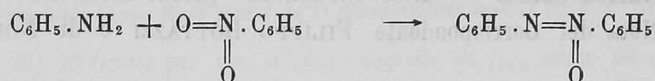
(1) Journal für prak. Chemie (2), 55, 395.

(2) Berliner Berichte 32 (1899), 3256.

(3) Berliner Berichte, 42 (1909), 1364.

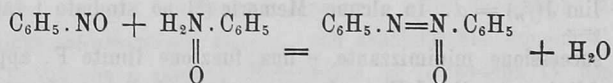
e porta una nuova conferma alle vedute di quei chimici che ammettono che anche negli azossicomposti un atomo di azoto funzioni da pentavalente.

Ciò sta d'altra parte in buona armonia anche col metodo di formazione di queste sostanze che io ho descritto alcuni anni or sono e che consiste nel far reagire il nitrobenzolo sull'anilina in presenza di sodio metallico <sup>(1)</sup> e con le altre reazioni analoghe che si possono riassumere nelle eguaglianze da me stabilite in precedenti lavori <sup>(2)</sup>:



Si capisce che la seconda e la terza conducono a prodotti isomeri e non identici.

La formola degli azossicomposti contenente un anello di due atomi di azoto ed uno di ossigeno, venne stabilita in modo arbitrario ancora quando queste sostanze si preparavano per riduzione dei nitrocomposti; questa reazione, il cui meccanismo è oscuro e complicato molto probabilmente si può far rientrare nella prima delle equazioni soprascritte ovvero in quella scoperta da Bamberger (azioni dei nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine sostituite) e che si può formulare anche nel seguente modo:



Continuerò lo studio di questi processi di ossidazione estendendoli anche agli azoderivati della serie alifatica.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti (1906), 1° sem., 480.

<sup>(2)</sup> A. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs* (Stuttgart, 1908).