

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

allo stesso gruppo di autovalori  $\lambda_i$  uguali fra di loro, ne segue, in virtù del teorema di unicità ( $\alpha$ ), che tutti i nuclei reiterati di ordine  $n$ , dei nuclei dati dalla formola (18), coincideranno con  $H(x, y)$ . Per altro è evidente, in forza del teorema al § 1, che qualunque nucleo, avente per reiterato di ordine  $n$  la funzione  $H(x, y)$ , deve essere incluso nella formola (18), la quale dà quindi, per  $n$  pari, tutte le possibili soluzioni dell'equazione integrale (1).

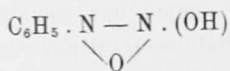
Riepilogando, si ha: *condizione necessaria e sufficiente affinché l'equazione integrale (1) ammetta una soluzione simmetrica, è che la serie (16) sia convergente; quando questa condizione è soddisfatta, se  $n$  è dispari, si avrà una sola soluzione rappresentata dalla formola (17): se  $n$  è pari, si avranno invece infinite soluzioni, contenute tutte nella formola (18).*

Chimica. — *La struttura degli azossicomposti* (<sup>1</sup>). Nota del Corrisp. A. ANGELI e di LUIGI ALESSANDRI.

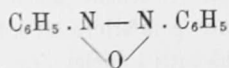
Ancora qualche anno addietro, a proposito degli eteri isomeri della nitrosifenildrossilammina e fenilnitrammina, venne posto in rilievo che queste due sostanze con tutta probabilità differiscono fra di loro per la diversa posizione che ha assunto l'atomo di ossigeno nell'etere metilico dell'idrato di diazobenzolo dal quale si possono immaginare derivati (<sup>2</sup>):



E siccome taluni attribuiscono all'acido diazobenzolico, ed altri anche alla nitrosifenildrossilammina, la struttura:



si vede subito che tali composti stanno in rapporto molto prossimo con gli azossicomposti aromatici ai quali pure, in modo arbitrario e senza nessuna base sperimentale viene assegnata la formola:



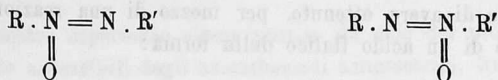
Nel caso dell'azossibenzolo, essendo la molecola perfettamente simmetrica,

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(<sup>2</sup>) *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart, 1908. pag. 18.

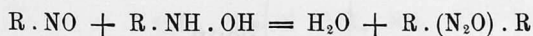
prescindendo da isomerie dovute a diversa configurazione, cui sono dovuti molto probabilmente i composti ottenuti da Reissert <sup>(1)</sup> per la facilità con cui vengono trasformati nei composti ordinari anche per azione di piccole quantità di bromo, sarà sempre possibile una forma soltanto.

È evidente che per portare qualche luce in favore dell'una o dell'altra ipotesi, sarebbe necessario studiare gli azossicomposti misti, i quali dovrebbero esistere in una forma sola secondo lo schema usato, ovvero in due:



precisamente come nei casi prima considerati. Ma tutta la difficoltà risiede appunto nel fatto che gli azossicomposti misti sono sostanze difficilmente accessibili e poi perchè finora fu possibile ottenerli in una maniera soltanto, la quale in ogni caso condurrà di preferenza ad una sola delle forme possibili.

Il metodo di Bamberger, azione dei nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine, che si presta così bene ed è di indole così generale:



non si applica più quando sopra un dato nitrosoderivato si faccia reagire una idrossilammina contenente un radicale diverso; invece di ottenere l'azossicomposto misto si perviene al miscuglio dei due azossicomposti simmetrici, il quale fatto molto probabilmente è dovuto ad una precedente trasformazione che si potrà rappresentare con lo schema:



Per queste ragioni ancora lo scorso anno uno di noi <sup>(2)</sup> ha cercato di stabilire un nuovo metodo generale che permettesse di preparare nettamente queste sostanze per altra via, e che precisamente consiste nel far reagire l'acqua ossigenata sopra gli azocomposti; per azione di tale reattivo queste sostanze assumono a temperatura ordinaria un atomo di ossigeno e forniscono gli azossicomposti purissimi. Così l'azobenzolo dà quantitativamente l'azossibenzolo ordinario, senza traccia del prodotto descritta da Reissert. Ne segue perciò che per mezzo della nuova reazione anche gli azossicomposti misti sono diventati sostanze facilmente accessibili, giacchè gli azocomposti asimmetrici sono noti in grande numero.

Abbiamo perciò incominciato le nostre esperienze determinando se un azossicomposto misto ottenuto secondo l'antico metodo è identico ovvero no con quello che si può preparare per mezzo della nuova reazione.

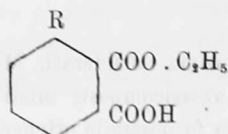
<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 42, pag. 1364.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.

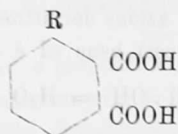
Se le sostanze contengono l'ossigeno a cavallo, come si è detto, ne era da aspettarsi uno solo; se invece differiscono fra di loro per avere l'atomo di ossigeno unito all'uno ovvero all'altro atomo di azoto, allora se ne potevano anche attendere due.

Che metodi diversi di preparazione possano condurre due sostanze isomere e non identiche, è noto da lungo tempo. Noi ci limiteremo ad accennare ad un esempio soltanto.

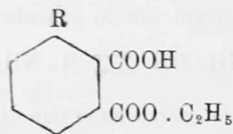
Supponiamo di avere ottenuto, per mezzo di una reazione, qualunque essa sia, l'etere di un acido ftalico della forma:



Saponificando l'etere si perverrà all'acido:



che eterificato nel solito modo, alcool in presenza di acido minerale forte, come ha insegnato Victor Meyer, non ci condurrà più all'etere dai cui siamo partiti, ma bensì all'isomero:



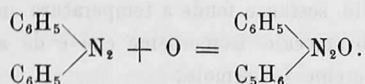
Le due reazioni quindi hanno condotto a due prodotti che differiscono uno dall'altro per la diversa posizione dell'etile. Come si vede, nel processo di formazione della sostanza *l'etile rimane*; nel processo di eterificazione invece *l'etile entra*.

Non era perciò da escludersi che un fatto analogo potesse anche verificarsi nel caso della formazione degli azossicomposti misti, seguendo due metodi diversi, ammettendo sempre che ben si intende che queste sostanze non contengano l'ossigeno a cavallo.

Infatti nella formazione degli azossicomposti per azione p. es. dell'alcoolato sui nitroderivati, si vede subito che *un atomo di ossigeno rimane*:

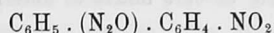


nell'ossidazione invece degli azocomposti per mezzo dell'acqua ossigenata *un atomo di ossigeno entra*:



Come si è detto prima, nel caso dell'azobenzolo si perviene all'azossibenzolo ordinario.

Per le nostre esperienze siamo partiti da uno dei più semplici e dei più facilmente accessibili degli azossibenzoli asimmetrici, fra i pochi che si conoscono, e precisamente il p-nitrozossibenzolo:

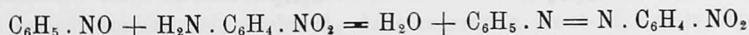


che preparammo seguendo le prescrizioni di Zinin (<sup>1</sup>); purissimo fondeva esattamente a 152° (Zinin 153°).

Si trattava ora di ottenere la stessa sostanza od un isomero per altra via. E perciò abbiamo incominciato dal preparare dapprima l'azocomposto misto:



seguendo il processo di A. von Baeyer, e che consiste nel far reagire i nitrosocomposti sopra le ammine. La condensazione del nitrosobenzolo con la p-nitroanilina si compie facilmente in soluzione acetica:



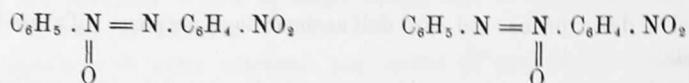
e così si perviene al p-nitrozobenzolo, che ancora non si conosceva, e che si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e che fondono a 135°.

Ottenuto così il composto di partenza, l'abbiamo successivamente trattato con acqua ossigenata in soluzione acetica, impiegando il peridrol di Merck. La reazione procede a temperatura ordinaria e conduce nettamente ad una sostanza che viene purificata prima da ligroina poi da benzolo. Il prodotto così ottenuto rassomiglia come era da aspettarsi a quello preparato da Zinin, ma d'altra parte presenta anche delle differenze. Fonde un poco più basso, 148° e non è da dubitarsi che non fosse perfettamente puro, perchè i numeri forniti dall'analisi coincidono quasi coi teorici. Il composto di Zinin è giallo chiaro, mentre il nostro è giallo aranciato; il nostro nei diversi solventi è meno solubile del primo; il prodotto di Zinin si separa sotto forma di aghi microscopici riuniti fra di loro in modo da costituire

(<sup>1</sup>) Annalen, 114, pag. 218.

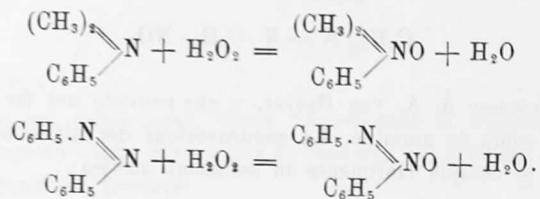
delle foglie; il nostro invece si separa sempre in prismi grossi e dotati di vivo splendore.

Il miscuglio delle sostanze fonde a temperatura intermedia e ciò senza dubbio è dovuto allo spiccato isomorfismo che è da aspettarsi in due prodotti ai quali assegneremo le formole:



La trasposizione di Wallach (trasformazione negli ossiazocomposti isomeri) molto probabilmente ci darà mezzo di determinare in modo sicuro la loro struttura.

Tali formole che contengono un atomo di azoto pentavalente <sup>(1)</sup> come lo scorso anno venne accennato, stanno in buon accordo anche col nuovo modo di formazione di queste sostanze, e rassomiglia perfettamente a quello che conduce agli ossidi delle ammine terziarie:



Comunichiamo con tutto riserbo i risultati di queste esperienze ancora preliminari allo scopo di poter proseguire indisturbati le nostre ricerche nel prossimo anno accademico.

(1) In base agli studi da noi recentemente eseguiti sopra i così detti eteri N-fenilici delle ossime, queste formole spiegano bene anche le relazioni di isomorfismo scoperte da Bruni fra le due classi di sostanze.