

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 giugno 1912.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

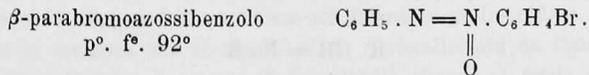
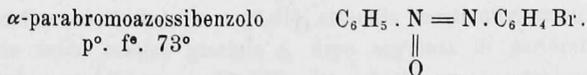
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Vibrazioni elastiche nel caso della eredità.*
Nota del Socio VITO VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli azossicomposti aromatici* ⁽¹⁾. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Nell'ultima Nota sopra questo argomento ⁽²⁾, ci siamo più specialmente occupati dei due azossicomposti isomeri:



ed abbiamo posto in rilievo le notevoli differenze che presentano fra di loro queste due sostanze: differenze nel comportamento chimico ed anche nelle

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico-farmaceutico del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

proprietà fisiche; le loro forme cristalline sono pure diverse, come risulta da quanto ci ha gentilmente comunicato il dott. Emanuele Grill del Gabinetto mineralogico di questo Istituto di Studi Superiori.

α-parabromoazossibenzolo.

Sistema trimetrico.

a:b:c

0,345:1:—

Forme osservate: $\{001\}$ $\{110\}$.

Angoli misurati:

110:001 = 90°, 0'

110:1 $\bar{1}$ 0 = 63°, 33'

β-parabromoazossibenzolo.

Sistema trimetrico.

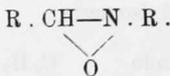
Non ha potuto eseguire misure goniometriche, a causa dell'imperfezione delle faccie. I valori angolari ottenuti al microscopio, non portano ad ammettere isomorfismo con la sostanza precedente:

110:1 $\bar{1}$ 0 = 76°, 30'.

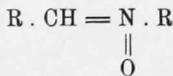
A suo tempo il Bruni ⁽¹⁾, basandosi sulla formola con l'ossigeno a cavallo



che veniva attribuita a queste sostanze, ha trovato che gli azossicomposti possono cristallizzare assieme ai cosiddetti eteri N- fenilici delle ossime:



Ora però che anche per queste ultime sostanze noi abbiamo proposto lo schema ⁽²⁾

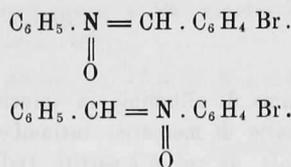


che meglio spiega il loro comportamento chimico, le cose si sono alquanto

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XI (1902), 2° sem., pag. 191.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 546.

complicate ed era da aspettarsi che i due parabromoazossibenzoli fossero rispettivamente isomorfi con i due corrispondenti eteri fenilici bromurati:



A tale scopo, li abbiamo preparati entrambi, condensando rispettivamente la fenilidrossilamina con la parabromobenzaldeide da una parte, e dall'altra condensando benzaldeide e parabromofenilidrossilamina; il primo fonde a 162° ed il secondo a 178°: il primo venne pure analizzato:

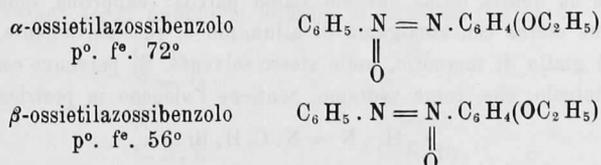
Gr. 0,1851 di sostanza dettero cc. 8 di N a 13° e 761 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ NO Br.
N	5,16	5,07

Ma entrambe queste sostanze si separano dai vari solventi sotto forma di minutissimi cristalli che non permettono di sottoporli a misure.

I due paraossietilazossibenzoli. — Conformemente a quanto avevamo previsto, anche il paraossietilazobenzolo [C₆H₅·N=N·C₆H₄(OC₂H₅)], per ossidazione con acqua ossigenata, in soluzione acetica, fornisce contemporaneamente i due azossicomposti isomeri:



L'azocomposto di partenza venne preparato per azione del nitrosobenzolo sopra la fenetidina ed è identico a quello ottenuto negli altri modi; esso venne sciolto in acido acetico glaciale e, dopo aggiunta di peridrol (Merck), si tenne a bagnomaria verso 70°-80°; in qualche ora la reazione è compiuta ed il liquido dapprima rosso finisce col diventare giallo chiaro. Si aggiunge acqua e la sostanza che si separa viene ricristallizzata da ligroina a basso punto di ebullizione. La parte meno solubile (forma α) fonde a 72°.

Gr. 0,1136 di sostanza dettero cc. 11,4 di N a 13° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂
N	11,88	11,57

La forma β fonde a 56°.

Gr. 0,2556 di sostanza dettero cc. 24,7 di N a 12°,5 e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11,69	11,57

Per riduzione con amalgama di alluminio in soluzione eterea e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, entrambe le forme forniscono lo stesso paraossietilazobenzolo, da cui si è partiti. Dalla forma β venne anche preparato un bromoderivato, che fonde a 130°.

Gr. 0,1514 di sostanza dettero cc. 11,5 di N a 17° e 757 mm.

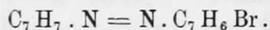
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2O_2 Br.$
N	8,90	8,72

Come è noto, alcuni eteri etilici dei derivati ossidrilati simmetrici dell'azossibenzolo, hanno tendenza a dare cristalli liquidi; nel caso dei due eteri da noi ottenuti, come gentilmente ci comunica il prof. F. Millosevich, non fu possibile constatare la formazione di tali cristalli, benchè egli abbia cercato di ripetere le osservazioni in varie condizioni.

Per mancanza del materiale necessario, non abbiamo finora potuto estendere maggiormente lo studio di queste due sostanze.

I due bromoazossiorotoluoli. — Una delle due forme era stata già descritta da Reissert (1) e venne ottenuta bromurando l'azossiorotoluolo. È appunto da questa forma che noi siamo partiti: dapprima venne ridotta in soluzione eterea con amalgama di alluminio e, successivamente, ossidata con ossido giallo di mercurio, nello stesso solvente. Si pervenne così al bromoazoorotoluolo, che, come vedremo, contiene l'alogeno in posizione para:



Ricristallizzato da acido acetico glaciale, si presenta in prismi intensamente colorati in rosso, che fondono a 68°.

Gr. 0,1896 di sostanza dettero cc. 16,3 di N a 23° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2 Br.$
N	9,74	9,69

L'azocomposto così ottenuto venne sciolto in acido acetico glaciale e poi, come al solito, venne aggiunto peridrol (Merck). Si tenne a bagnomaria verso 80° e dopo qualche ora il liquido è diventato giallo chiaro. Allora si aggiunge acqua ed il prodotto giallognolo che si separa viene ricristallizzato

(1) Berliner Berichte, 42 (1909).

più volte da etere di petrolio, raffreddando la soluzione in ghiaccio. Si ottiene così una massa cristallina indistinta, costituita da aghi microscopici riuniti a ciuffo. Fonde esattamente a 58°, mentre l'isomero di Reissert dal quale siamo partiti, fonde a: 68°.

Gr. 0,2126 di sostanza dettero cc. 17,6 di N a 24° e 738 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O Br.
N	9,24	9,18

Ridotto con amalgama di alluminio e successivamente ossidato con ossido di mercurio, rigenera lo stesso azocomposto da cui si è partiti.

In questo caso, dunque, per azione dell'acqua ossigenata non si forma un miscuglio di due isomeri, ma si ottiene una soltanto delle forme possibili.

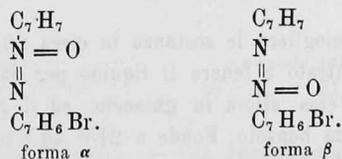
La forma α (quella di Reissert) naturalmente non reagisce col bromo, giacchè essa si può ottenere anche impiegando eccesso di questo reattivo. La forma β invece, quella da noi ottenuta, viene prontamente colorata in bruno per azione della luce, e, per trattamento con bromo, fornisce immediatamente un derivato bibromurato che, purificato da ligroina, fonde a 111°.

Gr. 0,1501 di sostanza dettero cc. 9,9 di N a 22°,5 e 736 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O Br ₂ .
N	7,38	7,30

Conformemente a quanto abbiamo esposto nella precedente Nota, ai due isomeri spettano senza dubbio le formule di struttura (1):



IL COMPORTAMENTO DEI DUE PARANITROAZOSSIBENZOLI.

a) *Trasposizione di Wallach.* — Ancora nella nostra ultima Nota venne accennato che l' α -parabromoazossibenzolo, riscaldato con H₂SO₄ per qualche

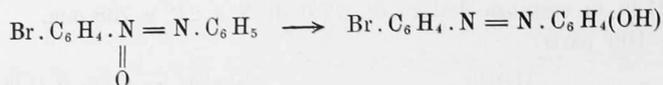
(1) Anche in queste sostanze il bromo si trova in posizione para. Per riduzione con acido cloridrico e stagno, in presenza di cloruro stannoso, si ottiene un miscuglio di due basi, che si separano bene per mezzo dei cloridrati. Il sale della base bromurata è il meno solubile e, per trattamento con alcali, pone in libertà la parabromotoluidina, che fonde a 58° ed è identica a quella già nota.

Gr. 0,2011 di sostanza dettero cc. 13,2 di N a 22°,5 e 753 mm.

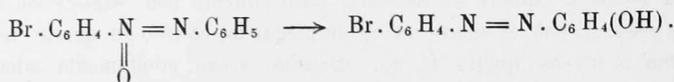
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₇ H ₈ NBr.
N	7,51	7,53

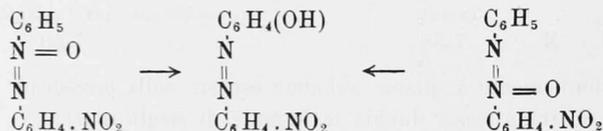
tempo alla temperatura del bagnomaria, fornisce l'ossiazocomposto isomero; ciò s'intende facilmente, giacchè si tratta della migrazione dell'atomo di ossigeno perfettamente analoga a quella che si verifica nella trasposizione, per esempio, della fenilidrossilamina in paraaminofenolo:



anzi noi ritenemmo che questa trasposizione, per la prima volta osservata da Wallach, potesse venire utilizzata per stabilire la struttura degli azossicomposti isomeri. Ma l'esperienza ci ha ben presto insegnato che ciò non si può fare, giacchè anche l'altro isomero, per analogo trattamento, fornisce l'identico prodotto:



E l'esperienza ci ha pure confermato che anche i due nitroderivati analogamente costituiti, si comportano nello stesso modo, e che tutti e due forniscono lo stesso paranitroparaossiazobenzolo:



A tale scopo basta sciogliere le sostanze in circa 20 volte il loro peso di acido solforico concentrato e tenere il liquido per un'ora alla temperatura del bagnomaria. Si versa allora in ghiaccio, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato da benzolo. Fonde a 213° ed è costituito da paranitroparaossiazobenzolo purissimo.

Prodotto ottenuto dalla forma α :

Gr. 0,1464 di sostanza dettero cc. 22,2 di N a 22° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
N	17,32	17,28

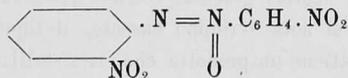
Prodotto ottenuto dalla forma β :

Gr. 0,1461 di sostanza dettero cc. 22,1 di N a 21° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
N	17,33	17,28

b) *Azione dell'acido nitrico.* — Come è stato detto nelle Note precedenti, le due forme α e β si distinguono bene dal loro comportamento alla luce, al bromo ed all'acido nitrico ($d = 1,48$). La forma α rimane inalterata ed invece la forma β alla luce diventa rossa, con bromo dà il paranitro-parabromoazossibenzolo e, con acido nitrico, un miscuglio costituito da p-p-binitroazossibenzolo e da un nuovo binitroderivato che fonde a 135° e che senza dubbio è da considerarsi come il paraortonitroazossibenzolo:



Gr. 0,0796 di sostanza dettero cc. 13,9 di N a 21° e 743 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$
N	19,82	19,45

Anche in questo caso, però, quando si impiega acido nitrico fumante ($d = 1,52$), tutte e due le forme conducono agli identici prodotti, vale a dire ad un miscuglio di polinitroderivati, analogo a quello avuto da Werner e Stiasny (¹), nitrando energicamente l'azobenzolo. Come abbiamo fatto la volta scorsa (²) per la forma α , così anche stavolta ci siamo limitati ad isolare ed analizzare il cosiddetto metatrinotroazossibenzolo, che fonde a 178° . Si è anche operato nel modo ivi descritto.

Gr. 0,0447 di sostanza dettero cc. 8,2 di N a $19^\circ,5$ e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$
N	21,18	21,02

c) *Azione dell'acido cromatico.* — Ciò dimostra quindi che le due forme, per azione di energici reattivi quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noteremo che l'acido nitrico agisce anche da ossidante e da ossidante in molti casi può reagire anche l'acido solforico; e perciò era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazoderivati, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di verificare sperimentalmente questa supposizione, abbiamo sottoposta la forma α e β all'azione degli ossidanti. L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi e con miglior fortuna, all'azione dell'acido

(¹) Berliner Berichte, XXXII (1899), pag. 3256.

(²) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 174.

cromico, in soluzione acetica. La forma α del paranitrozossibenzolo non viene modificata da questo reattivo; bollita la soluzione per circa un quarto d'ora a bagnomaria e poi versando in acqua, precipita il composto inalterato e la soluzione acquosa conserva il colore giallo caratteristico delle soluzioni di acido cromico.

In modo diverso invece procedono le cose, quando si sottoponga allo stesso trattamento la forma β ; un grammo di sostanza e due grammi di acido cromico ed acido acetico glaciale vennero riscaldati a bagnomaria per circa un quarto d'ora; si nota sviluppo gassoso, il liquido diventa verde e, versando in acqua, si ottiene un prodotto che, ricristallizzato da alcool, venne riconosciuto identico con la forma α .

Gr. 0,1241 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 19° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,22	17,28

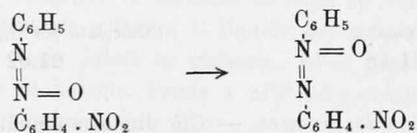
Per meglio identificarlo, venne esposto alla luce ed il colore rimase invariato; per azione del bromo a differenza della forma β , rimase del pari inalterato.

Gr. 0,1242 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 20°,5 e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,14	17,28

Molto probabilmente, durante la trasformazione



la forma β assume in una prima fase, dell'ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo, e compare la forma α . Infatti, come si è detto, l'acido cromico viene trasformato in acetato di cromo. La reazione inversa, vale a dire la trasformazione della forma α nella forma β , non ci è riuscita in nessun modo.

Continueremo lo studio degli azossicomposti isomeri, estendendo l'impiego delle reazioni da noi scoperte anche ai derivati della serie alifatica.