

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Considerazioni ed esperienze sulla costituzione degli azossicomposti.* Nota II^a (1) del Socio ANGELO ANGELI.

Molto probabilmente nella trasposizione compiuta dall'acido cromico, in una prima fase la forma β assume ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo e compare la forma α . Infatti 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. Questi fatti dimostrano perciò che la trasposizione di Wallach non può venire utilizzata per stabilire le eventuali differenze di struttura e quindi ho dovuto ricorrere ad altri criteri per la

DETERMINAZIONE
DELLA STRUTTURA DEGLI AZOSSICOMPOSTI ISOMERI.

A questo scopo mi è stato di grande giovamento lo studio comparativo, al quale prima ho brevemente accennato, del modo di comportarsi degli azoderivati da una parte e dei corrispondenti azossicomposti dall'altra rispetto al bromo ed all'acido nitrico.

Dirò subito che quasi sempre mi sono limitato a considerare solamente i derivati parasostituiti; essi sono in generale meno solubili degli altri isomeri che eventualmente possono formarsi contemporaneamente, si purificano in modo più facile e perciò torna anche più agevole l'isolarli ed il caratterizzarli.

Io ho trovato infatti che il parabromoazobenzolo, per azione diretta del bromo, fornisce subito il parabromozobenzolo:



Similmente si comporta il paranitrozobenzolo che dà il paranitroparabromozobenzolo:



identico a quello che si può anche preparare per azione dell'acido nitrico sul parabromoazobenzolo:



D'altra parte era noto che l'azobenzolo ordinario, per azione del bromo, può

(1) V. questi Rendiconti, pag. 201.

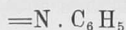
dare il parabibromoazobenzolo, a sua volta identico a quello cui prima si è accennato:



nello stesso modo che il medesimo azobenzolo, per azione dell'acido nitrico, fornisce il parabinitroazobenzolo:

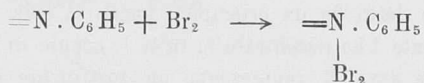


Questi esempi dimostrano che *un atomo di bromo ovvero un residuo nitrico entrano in posizione para per ogni residuo*

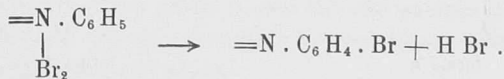


contenuto nella molecola del composto da cui si parte.

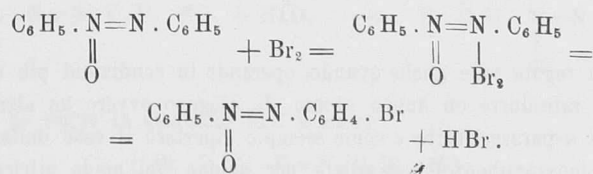
Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che in una prima fase si forma un bibromuro



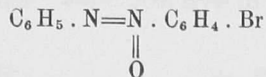
che successivamente si scinde nel bromoderivato ed acido bromidrico:



E tenendo conto del fatto scoperto da A. Wohl⁽¹⁾ che l'ordinario azosibenzolo fornisce un bibromuro, che come noi abbiamo trovato perde facilmente acido bromidrico con formazione del parabromoderivato, ne risulta secondo me fissata con grande probabilità anche la struttura dell' α -parabromoazossibenzolo da noi per la prima volta ottenuto:



Da ciò ne segue che all'isomero β -parabromoazossibenzolo, che io pure ho scoperto, spetterà l'altra forma:

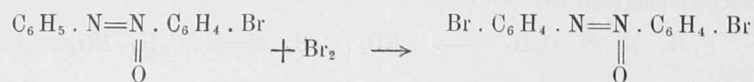


(¹) Berliner Berichte, 36, pag. 4140.

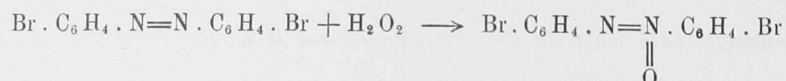
e siccome esso contiene ancora nella sua molecola un residuo:



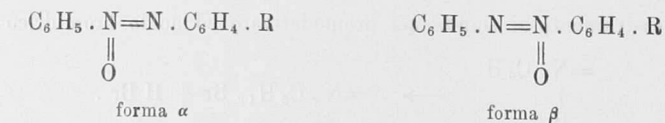
a differenza dell'isomero α , che è inattivo all'azione del bromo, per azione di questo metalloide esso fornisce immediatamente un dibromoderivato:



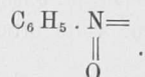
identico a quello già noto e che noi pure preparammo anche per azione dell'acqua ossigenata sopra il parabromoazobenzolo:



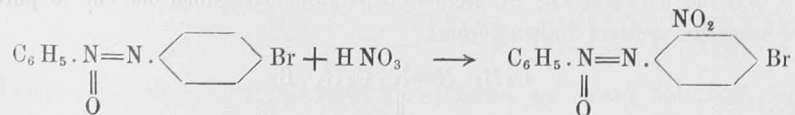
Trattandosi di un azocomposto simmetrico questa è l'unica forma possibile e come si è detto fin da principio è anche la sola che si ottiene. Lo stesso comportamento l'ho riscontrato in tutte le coppie di isomeri che finora abbiamo studiate e dove R rappresenta un sostituente in posizione para:



solamente le forme β sono quelle che reagiscono con bromo ed acido nitrico e da ciò ne consegue che *l'atomo di ossigeno protegge dall'azione dei reattivi sostituenti il residuo aromatico che è unito allo stesso atomo di azoto*

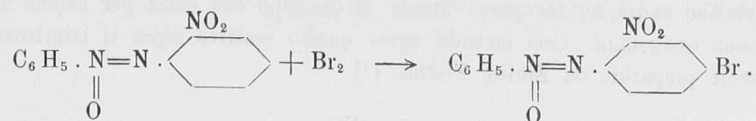


Questa regola vale anche quando, operando in condizioni più energiche, si tenta di introdurre un nuovo atomo di alogeno ovvero un altro residuo nelle forme α -parasostituite e come esempio riporterò il caso della forma α del parabromoazossibenzolo, il quale per azione dell'acido nitrico a caldo fornisce il prodotto:

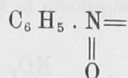


il quale a sua volta è identico al derivato che si ottiene per azione del

bromo, in tubo chiuso, sopra l'ortonitroazossibenzolo di Zinin, per il quale noi proponemmo la forma α :



Ciò dimostra che quando è occupata la posizione para i residui sostituenti possono anche portarsi in orto, ma sempre nello stesso anello, e reciprocamente e perciò in ogni caso il gruppo primitivo:

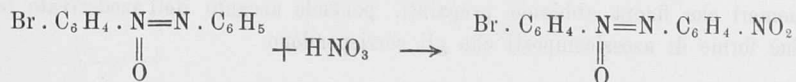


compare inalterato. La sostituzione si verifica solamente nel nucleo aromatico congiunto all'azoto trivalente

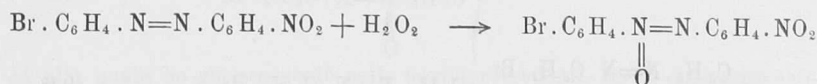


anche quando questo nucleo abbia già occupato la posizione para ovvero la orto e mai nell'anello unito all'azoto pentavalente.

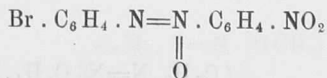
Come ulteriori esempi citerò il caso dei due paranitroparabromoazossibenzoli, da noi pure scoperti. Una delle forme si ottiene trattando con acido nitrico il β -parabromoazossibenzolo:



ed è anche identica al prodotto che si forma ossidando con acqua ossigenata il parabromoparanitroazobenzolo:



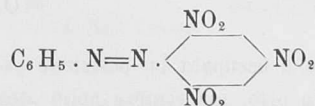
e da ciò ne segue la struttura dell'isomero



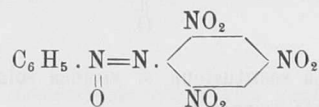
che si prepara facendo reagire il bromo sopra il β -paranitroazossibenzolo di Angeli e Alessandri:



Dirò infine che la presenza di numerosi sostituenti in uno stesso dei due anelli aromatici di un azocomposto, può anche avere influenza sulla posizione che andrà ad occupare l'atomo di ossigeno che entra per azione dell'acqua ossigenata. Così facendo agire questo reattivo sopra il trinitroazobenzolo preparato da Emilio Fischer (1)



si forma esclusivamente l'azossicomposto al quale deve spettare la struttura



perchè esso si scioglie inalterato tanto nell'acido nitrico ($d = 1.45$) quanto nel bromo a freddo. Evidentemente dei tre residui nitrici nello stesso anello aromatico, i due in posizione orto non permettono che l'atomo di ossigeno si porti all'atomo di azoto immediatamente congiunto al nucleo trisostituito. Senza dubbio si tratta di un caso d'impedimento sterico.

Per maggiore chiarezza, nella tabella che segue riunirò alcuni degli isomeri che finora abbiamo preparati, ponendo accanto dell'azoderivato le due forme di azossicomposti che gli corrispondono.

azoderivati	azossicomposti	punti di fusione
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ (4)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$	73°
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{Br}$	94°
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (4)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$	152°
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{NO}_2$	148°

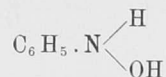
(1) Liebig's Annalen, 190, pag. 133.

la struttura di queste sostanze, preparate molti anni addietro da Bamberger ⁽¹⁾ che mi condussero alla scoperta degli isomeri anche nella serie degli azossi-composti aromatici.

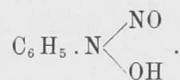
A questo riguardo colgo occasione per fare alcune osservazioni

SOPRA LA STRUTTURA DELLA NITROFENILIDROSSILAMMINA.

Come ho già detto questa sostanza venne ottenuta per la prima volta da A. Wohl e subito dopo anche da E. Bamberger che la prepararono facendo agire l'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:



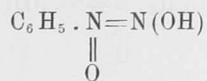
e perciò attribuirono alla nitrosifenilidrossilammina stessa la formola che allora si presentava come la più naturale:



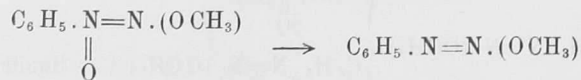
Due anni dopo la sua scoperta, nel marzo 1896 ⁽²⁾ il prof. Bamberger ha altresì accennato alla possibilità, sebbene in modo dubbio, della struttura:



ma nel luglio dello stesso anno (1896) io ho scoperto la nuova sintesi ⁽³⁾ della stessa sostanza, azione di idrossilammina sul nitrobenzolo, cui ho già accennato, la quale mi condusse alla nuova formola:



A mio modo di vedere essa è da preferirsi alle precedenti perchè dà meglio ragione del fatto che tale sostanza, per qualunque trattamento, dà un solo etere metilico il quale per riduzione fornisce l'etere dell'idrato di diazobenzolo:



⁽¹⁾ Berliner Berichte, 31, pag. 574.

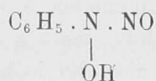
⁽²⁾ Vierteljahrsschrift d. Nat. Gesellschaft in Zürich (1896), pag. 176.

⁽³⁾ Berliner Berichte, 29, pag. 1884.

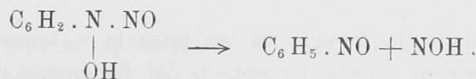
Le cose stavano a questo punto quando quattro anni più tardi, nel 1909 ⁽¹⁾ è comparsa una Nota del prof. E. Bamberger nella quale questo eminente chimico asserisce e poi nel 1912 nuovamente lo ripete ⁽²⁾ che questa stessa supposizione l'aveva fatta egli stesso ancora nell'anno 1894 ^(*) e che perciò la notizia a me doveva essere sfuggita. Ma quando sono andato ad esaminare la Nota originale del prof. Bamberger ho subito capito, e non senza sorpresa, che quanto egli aveva scritto nel 1894 non ha proprio nulla di comune con quanto egli ha pubblicato nel 1909, cioè dopo la comparsa del mio lavoro. A quel tempo egli ha fatto reagire gli alcali sopra la tribromofenilidrazina:



con l'intenzione di preparare la nitrosifenilidrossilammina:

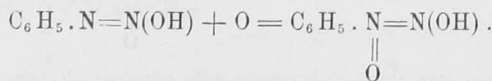


che ancora non si conosceva, ma che secondo lui doveva poi scindersi con formazione di nitrosobenzolo ed un acido dell'azoto:



Infatti operando in tal modo egli ha notato la formazione di nitrosobenzolo (ed acido nitroso); ma si tratta di una reazione che procede in piccolissima parte giacchè, egli allora ammetteva, che la nitrosifenilidrossilammina si trasformasse quasi totalmente in fenilnitrammina.

Non vi ha dubbio che in tal modo egli abbia avuto fra le mani piccole quantità di nitrosifenilidrossilammina, che però non riuscì ad isolare, ma in fondo alla stessa Nota aggiunge che *è in alto grado improbabile che la decomposizione del perbromuro di diazobenzolo operata dagli alcali sia da considerarsi come un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo*. Ciò costituisce la più bella prova che la sua esperienza del 1894 non ha nessun da fare con quanto io avevo scritto nel 1905, giacchè basandomi sulla formola da me proposta *la mia previsione si fondava precisamente sopra un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo*:



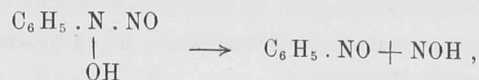
⁽¹⁾ Berliner Berichte, 42, pag. 3568.

⁽²⁾ Ibid., 45, pag. 2055.

^(*) Ibid., 27, pag. 1274.

Più tardi soltanto Bamberger e Baudisch ⁽¹⁾ per ossidazione dell'idrato di paraclorodiazobenzolo sono riusciti ad isolare la paracloronitrosifenilidrossilammina e perciò ognuno può riconoscere che *solamente nel 1909 il prof. Bamberger ha realizzato una previsione che io avevo fatta nel 1905.*

Con ciò io non intendo certamente di menomare i grandi meriti che anche in questo campo di studi si è conquistato l'illustre professore di Zurigo, che sempre mi ha onorato della sua benevolenza e della sua stima. Aggiungerò anzi che se non è stato possibile realizzare in modo completo l'eguaglianza da lui scritta nel 1894:



alcuni anni dopo, nel 1900 ⁽²⁾, è stato dato a me di effettuare la trasformazione che si può considerare come l'inversa:



E fu precisamente in tale occasione che ho potuto incominciare lo studio di quell'acido dell'azoto:



che egli fino dal 1894 aveva intuito e per mezzo del quale in questi ultimi tempi O. Baudisch ha ingegnosamente spiegato il processo di assimilazione dei nitrati da parte delle piante sotto l'influenza dei raggi luminosi ⁽³⁾.

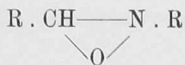
E detto ciò finirò con l'accennare brevemente ad alcune

ANALOGIE FRA AZOSSICOMPOSTI E GLI ETERI N-FENILICI
DELLE OSSIME.

Nello stesso modo che agli azossicomposti veniva attribuita la struttura:



agli eteri N-fenilici delle ossime, che possono anche formarsi per mezzo di reazioni somiglianti, veniva assegnata una costituzione analoga:



⁽¹⁾ Berliner Berichte, 42, pag. 3568.

⁽²⁾ Gazzetta chimica, 30, I, pag. 593.

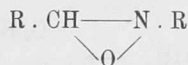
⁽³⁾ Berliner Berichte, 46, pag. 115.

E che realmente una analogia di struttura esista fra queste due classi di sostanze, venne anche provato da un fatto interessante di ordine fisico, scoperto da Bruni (1) che cioè l'azossibenzolo può cristallizzare assieme alla N-fenilbenzaldossima. Ma dopo quanto si è dimostrato per il caso degli azossicomposti è naturale il pensare che anche agli eteri fenilici delle ossime si debba attribuire una struttura simile:



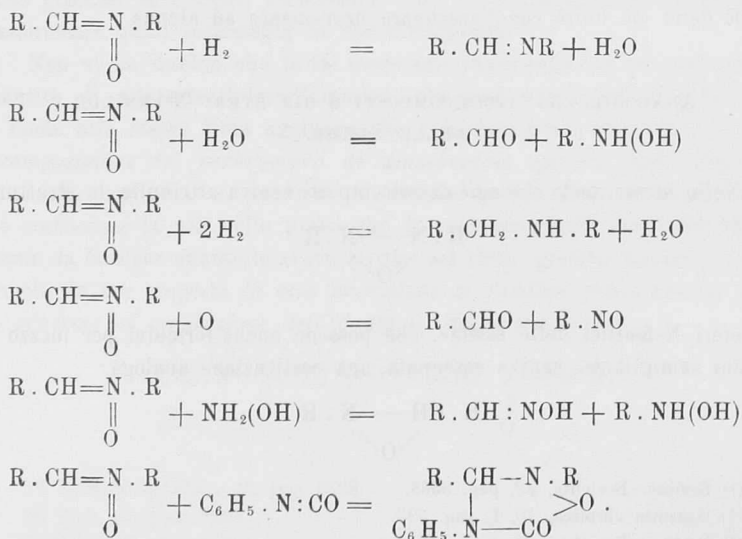
e perciò non abbiamo tralasciato di sottoporre a più attento esame anche quest'ultima classe di sostanze.

Ed abbiamo subito constatato che quest'eteri N-fenilici *sono instabili al permanganato* (reazione di Baeyer), cioè che non è in accordo con la formola ciclica:



non solo, ma che *in tutte le trasformazioni più blande e più nette che possono subire questi eteri, mai abbiamo verificato che l'atomo di ossigeno comparisca unito al carbonio, ma sempre all'azoto* mentre in realtà si dovrebbe attendere precisamente il contrario.

Per queste ragioni a noi sembra che sia preferibile l'altro schema, il quale giustifica meglio le reazioni principali che presenta questa interessante classe di sostanze:



(1) Memorie Lincei, vol. IX, fasc. 3°, pag. 61.

