

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

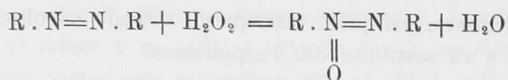
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sopra i poliazossicomposti* (1). Nota del Socio  
A. ANGELI.

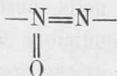
Dopo di avere stabilito che l'ossidazione degli azoderivati ad azocomposti, per mezzo dell'acqua ossigenata in soluzione acetica:



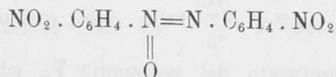
è di carattere generale, ho cercato di estendere la reazione da me scoperta a quelle sostanze che contengono nella loro molecola più azogruppi:



Finora erano noti composti nei quali era contenuto uno solo dei residui caratteristici degli azossicomposti:

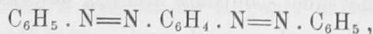


ed anche nella sintesi in cui si poteva attendersi la formazione di poliazossicomposti, come nell'azione degli alcali sul parabinitrobenzolo, come prodotto finale si otteneva solamente il derivato:

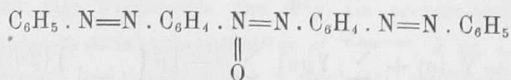


In vista delle nuove isomerie da me recentemente riscontrate in questa classe di sostanze, presentava un particolare interesse il poter preparare derivati che nella loro molecola contenessero un maggiore numero di azossigrppi, e perciò ho iniziate subito alcune esperienze dirette a questo scopo, vale a dire ho sottoposto all'azione dell'acqua ossigenata i paliazoderivati, che naturalmente ho scelto fra i più semplici o più facilmente accessibili.

I termini presi in esame furono l'azocomposto:



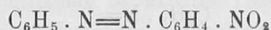
ottenuto seguendo le prescrizioni di Mills (2) ed il prodotto:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Journal of the Chemical Society, 67, 929.

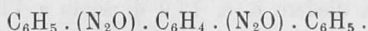
che ancora non si conosceva (1). Esso venne preparato facendo reagire l'alcoolato sodico sopra il parinitrozobenzolo:



di Angeli e Alessandri.

In entrambi i casi l'ossidazione è proceduta in modo netto e perciò sono facilmente arrivato ai nuovi termini che cercava.

*Bisazossibenzolo*



Il disazobenzolo di Mills venne sospeso in molto acido acetico glaciale e riscaldando a b. m. si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, in eccesso (peridrol Merck). Il colore bruno del liquido va facendosi sempre più chiaro e dopo qualche ora di riscaldamento è diventato giallo. Per raffreddamento il tutto si rapprende in un magma di lamine gialle, splendenti, che vennero raccolte alla pompa e lavate con acqua.

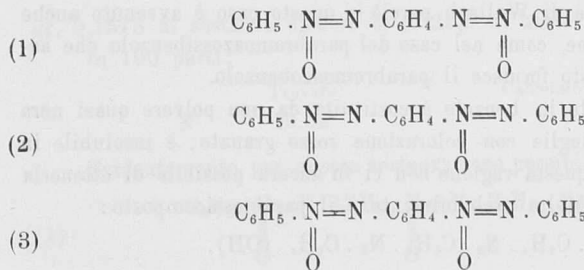
Il prodotto seccato a 100° è purissimo e fonde a 155°.

Gr. 0,1600 di sostanza diedero, cc. 23,3 di azoto a 10° e 765<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
N	17,67	17,61

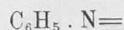
Conformemente a quanto venne esposto nei precedenti lavori sopra questo argomento, trattandosi di un azoderivato simmetrico, erano possibili tre forme di azossiderivati, prescindendo dai casi di stereoisomeria:



e per decidere quale delle tre forme spettasse al composto da me ottenuto, l'ho trattato nel modo più volte descritto con bromo, a freddo ed in pre-

(1) Nei trattati viene riferito che una sostanza di questa forma venne ottenuta ancora molti anni or sono da Janowsky (Beilstein, vol. IV, pag. 1350); ma in seguito alle ricerche di Werner e Stiasny (Berliner Berichte, 32, 3256), che hanno trovate inesatte quasi tutte le esperienze del Janowsky, tale sostanza venne cancellata dalla letteratura (Beilstein, Supplemento IV, pag. 996).

senza di una piccola quantità di limatura di ferro. Come è noto, un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:



contenuto nella molecola del prodotto da cui si parte.

La nuova sostanza ha fornito un *bibromoderivato* e perciò al bisazossibenzolo spetta con tutta probabilità la forma (3).

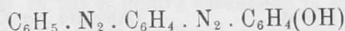
Il bibromoderivato si separa da benzolo bollente in cristalli gialli che fondono verso 200°.

gr. 0,1397 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 11°,5 e 759<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2$
N	11,92	11,77

Il biazossibenzolo per trattamento con acido solforico concentrato, sia per un'ora a b. m. ovvero per 12 ore a temperatura ordinaria, fornisce un prodotto che in parte è solubile in benzolo. Da questo solvente si separa in laminette dai riflessi metallici giallo verdi che a 185° fondono in un liquido rosso. Negli alcali si scioglie con colorazione rosso bruna e senza dubbio si tratta del paraossiazocomposto:



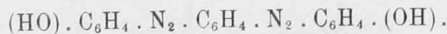
gr. 0,1522 di sostanza diedero c. c. 23,9 di azoto a 15°,5 e 769<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

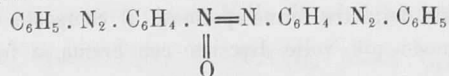
	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$
N	18,80	18,54

Nella trasposizione di Wallach perciò in questo caso è avvenuto anche un processo di riduzione, come nel caso del parabromoazossibenzolo che assieme all'ossiazocomposto fornisce il parabromoazobenzolo.

La parte insolubile in benzolo è costituita da una polvere quasi nera che negli alcali si scioglie con colorazione rosso granato; è insolubile in tutti i solventi e per questa ragione non ci fu ancora possibile di ottenerla allo stato di purezza. Molto probabilmente è il parabiossicomposto:



L'azossicomposto:



venne preparato come si è detto prima facendo agire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo.

A tale scopo si sciolgono 2 gr. di sodio in 30 c. c. di alcool assoluto ed al liquido si aggiungono 70 c. c. di alcool ordinario e 3 gr. del nitro-

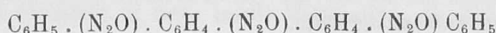
composto. Dapprima si forma una massa bruna semifluida, dalla quale per ebollizione a b. m. si separano pagliette cristalline colorate in rossastro. Dopo quattro ore di ebollizione si distilla l'alcool, al residuo si aggiunge acqua ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dal benzolo bollente. Si ottengono laminette rosse che fondono verso 215°.

gr. 0,1458 di sostanza diedero c. c. 25,7 di azoto a 12° 2 e 765<sup>mm</sup>.

In 10 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O
N	21.2	20.7

Per preparare il *triazossibenzolo*



si sospende in acido acetico glaciale bollente l'azossiderivato finamente polverizzato, allo scopo di aumentarne la superficie, essendo quasi insolubile e quindi si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, riscaldando a b. m.

In questo caso l'ossidazione procede molto lenta, tanto che sono necessari diversi giorni di riscaldamento, aggiungendo di quando a quando nuove quantità di acqua ossigenata. Il colore del liquido anche in questo caso va facendosi man mano più chiaro, e quando la polvere sospesa ha assunto l'aspetto di laminette giallo dorate la reazione si può considerare come finita.

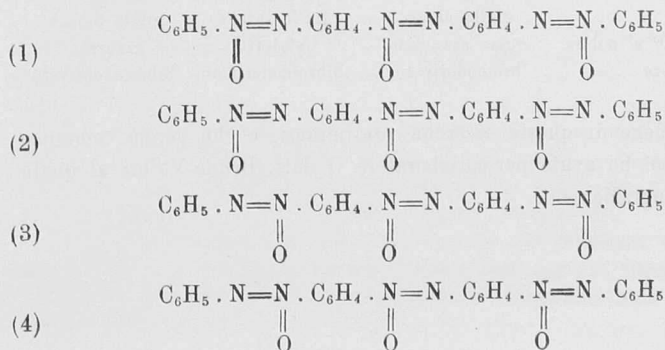
Allora si raccoglie il prodotto su filtro alla pompa, si lava con acqua e si ricristallizza più volte da benzolo bollente. Si ottengono così cristalli d'un giallo dorato, dotati di vivo splendore che fondono a 230°; mantenendo questa temperatura, dopo pochi istanti il liquido intorbida, perde la sua mobilità e poi verso 240° torna limpido e si osserva sviluppo gassoso.

gr. 0,1575 di sostanza diedero c. c. 25,6 di azoto a 13° e 757<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
N	19.32	19.18

Evidentemente per questa sostanza sono possibili quattro forme isomere:



Anche in questo caso lo studio dell'azione del bromo ha permesso di decidere quale sia la formola più probabile che spetta al nuovo composto.

La (1) non doveva reagire con questo reattivo, le (2) e (3) a parità di condizioni potevano fornire un derivato monoalogenato, dalla (4) invece era da aspettarsi un bibromocomposto. A questo scopo la sostanza venne trattata a freddo con piccola quantità di bromo in presenza di un po' di limatura di ferro; dopo alcuni minuti si aggiunge eccesso di soluzione di anidride solforosa per eliminare il bromo che non ha reagito ed il prodotto si ricristallizza dal benzolo bollente, in cui è poco solubile. Nel benzolo rimangono sciolti altri prodotti che non abbiamo ancora studiati. ¶

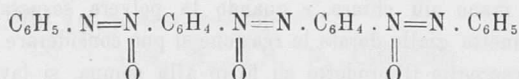
Si ottiene così una polvere gialla, microcristallina che si decompone verso 265°. È un *bibromoderivato*.

gr. 0,1071 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a 16° e 757<sup>mm</sup>.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>
N	13,73	14,10

Al nuovo composto con grande probabilità spetta quindi la formola (4)



Anche il triazossibenzolo per azione dell'acido solforico concentrato subisce la trasposizione di Wallach; dopo breve tempo, a b. m., il liquido si colora intensamente in azzurro e versando in acqua si separa una sostanza che negli alcali si scioglie con colorazione rossa, e che ancora non abbiamo esaminata.

Nel seguente specchio sono riuniti alcuni caratteri dei tre azossi-composti

	Azossibenzolo	Bisazossibenzolo	Triazossibenzolo
Punto fusione . . . . .	36°	155°	230°
Colore . . . . .	giallo chiaro	giallo intenso	giallo dorato
Con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 100° si colora	rosso aranciato	violetto	azzurro
Con bromo fornisce . . . .	bromoderivato	bibromoderivato	bibromoderivato

Nell'esecuzione di queste ricerche preliminari, e che perciò comunico con tutto riserbo, ho avuto per collaboratore il dott. Bruno Valori al quale porgo i miei ringraziamenti.