

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

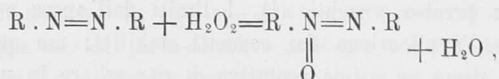
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

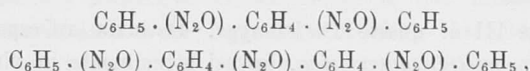
1913

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

Nella prima Nota sopra questo argomento ho dimostrato che il mio metodo di preparazione degli azossicomposti, azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica sopra gli azoderivati:



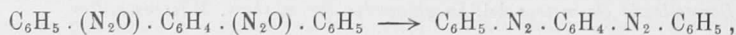
si applica egualmente bene anche nel caso delle sostanze che nella loro molecola contengono più di un azogruppo; e così mi è stato possibile pervenire ai prodotti:



che rappresentano i primi poliazossicomposti finora conosciuti.

Questa seconda Nota si riferisce ad esperienze che io ho eseguite sopra la prima di queste due sostanze, il bisazossibenzolo, allo scopo di stabilire in modo rigoroso che ad essa realmente spetta la struttura che io le ho assegnata, non solo, ma anche per studiare il suo comportamento rispetto ai vari reattivi, come già prima avevo fatto per il caso dei monoazossicomposti

Naturalmente trattandosi di prodotti molto più complicati di quelli che finora vennero presi in esame, *a priori* non si poteva escludere che a parità di composizione, il bisazossibenzolo possedesse anche una struttura diversa di quella che io gli ho attribuita. E perciò ho incominciato dal vedere, come ho già fatto per i termini più semplici, se per riduzione nelle condizioni opportune esso fornisse di nuovo il bisazobenzolo di Mills ⁽²⁾:



da cui sono partito.

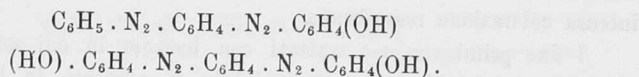
L'esperienza è stata favorevole, la riduzione procede in modo netto e perciò al bisazossibenzolo spetta realmente la struttura che fin da principio io gli aveva assegnata. Ciò fa vedere inoltre che la reazione è invertibile:



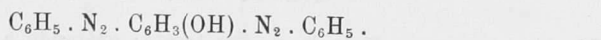
⁽¹⁾ Nota I, questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 356.

⁽²⁾ Journal of the Chemical Society, 67 (1895), pag. 929.

Nella prima Nota ho altresì accennato che il bisazossibenzolo, per azione dell'acido solforico concentrato a 100°, si trasforma facilmente in due prodotti, entrambi solubili negli alcali con colorazione rossa, ai quali io aveva assegnato rispettivamente la struttura:



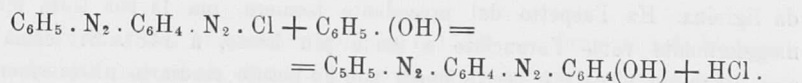
Siccome il secondo si forma in quantità assai piccola ed è quasi insolubile in tutti i solventi, non ho potuto sottoporlo finora ad un esame più approfondito e perciò ho dovuto limitarmi allo studio del primo, tanto più che non si poteva escludere l'altra forma isomera egualmente possibile:



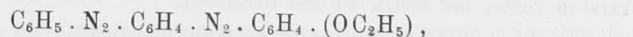
A tale scopo ne ho fatta la sintesi e sono arrivato all'identico prodotto diazotando l'amminoazobenzolo in presenza di acido cloridrico:



e successivamente trattando il prodotto con fenolo:

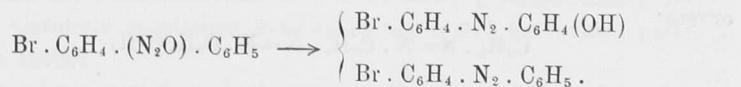


L'ossidril si trova, come sempre, in posizione para e perciò la struttura del nuovo composto rimane fissata con tutta sicurezza. L'ossiazocomposto fornisce facilmente un etere etilico



che fonde a 138° e che presenta i caratteri delle sostanze che danno i così detti cristalli liquidi.

In questo caso perciò la trasformazione di Wallach è accompagnata in parte, come si vede, anche da un processo di riduzione, nello stesso modo che per azione dell'acido solforico concentrato sopra i due p-bromoazossibenzoli, assieme al p-bromoossiazobenzolo si forma anche l'azocomposto che contiene un atomo di ossigeno in meno (1):

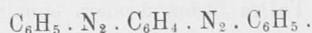


In modo ben diverso però procede la reazione quando invece di far reagire l'acido solforico sopra il bisazossibenzolo (p. f. 155°) alla temperatura di 100°, si operi a 0°, vale a dire raffreddando accuratamente con ghiaccio.

(1) Angeli e Valori, questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 165.

Limitando la durata a pochi minuti, il prodotto rimane inalterato, ma prolungando l'azione a qualche ora, la sostanza di partenza scompare del tutto e si ottengono altri prodotti, due insolubili negli alcali, entrambi giallo-aranciati ed un terzo colorato in rosso facilmente solubile nella soda con intensa colorazione rosso-bruna.

I due primi vengono trattati con benzolo in cui sono molto solubili, specialmente a caldo; il meno solubile si presenta in lamine splendenti, giallo-aranciate e che fondono a 168°; all'analisi dimostrò essere un isomero del bisazossibenzolo di partenza (155°) e per riduzione con amalgama di alluminio conduce del pari all'identico bisazobenzolo di Mills:

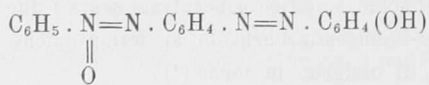


L'acido solforico a 0° lo lascia inalterato; operando a 100° invece fornisce gli stessi prodotti che si hanno dall'isomero che fonde a 155°. Con bromo a freddo rimane inalterato; riscaldando fornisce piccola quantità di un derivato polibromurato.

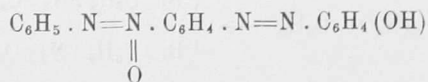
Nel benzolo da cui venne separata questa sostanza rimane, come ho detto, un prodotto più solubile che viene purificato prima da alcool e poi da ligroina. Ha l'aspetto del precedente isomero, ma la sua tinta tende maggiormente verso l'aranciato e fonde più basso, a 148°. Si forma in quantità assai piccola e perciò finora non ho potuto studiarlo ulteriormente. Nemmeno esso viene modificato dall'acido solforico a 0°, a differenza dell'isomero che fonde a 155°.

Il prodotto solubile negli alcali costituisce una polvere cristallina colorata in rosso, ma senza riflessi metallici.

Fonde a 203° e fornisce un derivato monobenzoilico ed un etere monoetilico. È un nuovo isomero delle sostanze precedenti ma esso deve contenere un ossidrilico e perciò è molto probabile che rappresenti un prodotto della trasposizione di Wallach compiuta solo per metà, cui spetta forse l'una o l'altra delle due forme:

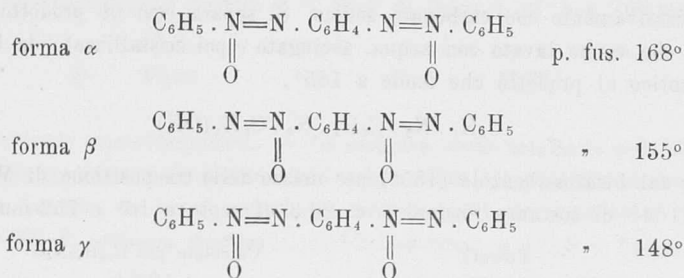


ovvero:



Come ho accennato nella Nota precedente il bisazossibenzolo (155°) per azione del bromo dà facilmente un dibromoderivato che fonde a 230°; invece l'isomero che fonde a 168°, a parità di condizioni, rimane in gran parte inalterato all'azione di questo reattivo.

Perciò, tenendo conto di quanto ho esposto nelle precedenti comunicazioni ⁽¹⁾ ai tre prodotti isomeri da me ottenuti e che precisamente corrisponderebbero a quelli preveduti dalla teoria, con molta probabilità saranno da assegnarsi le formole:



che in vista delle grandi difficoltà che presenta questo genere di studi, io naturalmente comunico con tutto riserbo.

PARTE SPERIMENTALE.

Riduzione del bisazossibenzolo (p. f. 155°) — Grammi 1 di bisazossibenzolo si sciolgono in circa 300 c. c. di etere bollente, essendo assai poco solubile, ed il liquido si versa sopra un eccesso di amalgama di alluminio, preparata secondo le prescrizioni di W. Wislicenus. La riduzione procede molto vivace, dopo circa mezz'ora si filtra ed al liquido limpido si aggiunge a piccole porzioni per volta dell'ossido di mercurio preparato di recente e secco, fino a che questo più non viene ridotto. Il liquido, dapprima giallognolo, diventa rosso e per evaporazione del solvente rimane il bisazobenzolo che viene ricristallizzato una volta da alcool bollente. Si ottengono lamine rosse, che fondono a 168°, del tutto identiche al prodotto di Mills. gr. 0,1382 di sostanza diedero c. c. 23,3 di azoto a 17° e 753 mm.

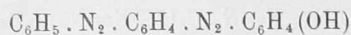
	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$
N	19,66	19,58

Sintesi del p-ossibisazobenzolo. — Siccome il p-amminoazobenzolo fornisce un cloridrato pochissimo solubile in acqua, così ho dovuto operare in soluzione acetica.

Alla soluzione di 2 gr. di p-amminoazobenzolo in 30 c. c. di acido acetico glaciale vennero aggiunti 10 c. c. di acido cloridrico fumante; si separa tosto una parte del cloridrato e nel liquido raffreddato con ghiaccio si versano poco per volta gr. 0,7 di nitrito sodico, sciolto in pochissima acqua.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 282.

In tal modo i cristalli del cloridrato man mano scompaiono ed il liquido fortemente colorato in rosso finisce col diventare limpido. Dopo 10 minuti si aggiunge alla soluzione del diazocomposto 1 grammo di fenolo sciolto in poco acido acetico e dopo altri 10 minuti si sovrasatura prima con acetato e successivamente con carbonato sodico. Si separa così un prodotto giallognolo che venne lavato con acqua, asciugato e poi cristallizzato da benzolo. È identico al prodotto che fonde a 185°,



avuto dal bisazossibenzolo (155°) per mezzo della trasposizione di Wallach. gr. 0,1648 di sostanza diedero c. c. 26,3 di azoto a 16° e 752 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$
N	18,66	18,54

La sua struttura perciò rimane stabilita con tutta sicurezza. Bollito in soluzione di alcool assoluto, in presenza della quantità calcolata di etilato sodico e ioduro di etile, fornisce facilmente il *derivato etilico*, che purificato da benzolo si presenta in laminette rosse, splendenti che fondono a 138° in un liquido torbido; poi si rapprende di nuovo e solamente verso 210° diventa limpido.

gr. 0,1563 di sostanza diedero c. c. 23 di azoto a 20°,5 e 747 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$
N	16,82	16,97

⁹¹ *Azione dell'acido solforico a 0° sopra sopra il bisazossibenzolo (155°).* Il bisazossibenzolo viene sciolto a piccole porzioni in acido solforico concentrato e raffreddato accuratamente con ghiaccio; per ogni grammo dell'azossicomposto si prendono circa 10 c. c. di acido.

Il liquido si colora in rosso bruno, e dopo un intervallo di 5-6 ore (avvertendo di mantenere sempre in ghiaccio) lo si versa sopra del ghiaccio frantumato ed agitando continuamente; in tal modo si separa una massa violacea (un solfato?) che per successivi lavaggi con acqua si trasforma in una polvere giallognola, cristallina. Il prodotto così ottenuto viene trattato con soda molto diluita; una parte si scioglie con colorazione rossa intensa, mentre rimane indisciolta una polvere gialla cristallina. Siccome per filtrazione si separano male è preferibile riscaldare per una mezz'ora il liquido a b. m. e poi lasciar riposare fino al domani; in tal modo la parte gialla insolubile si deposita sul fondo della bevuta sotto forma di uno strato abbastanza compatto e per mezzo di un sifone si separa facilmente il liquido limpido sovrastante. Quest'ultimo si acidifica con acido solforico diluito, il quale determina la separazione di una massa verdognola che viene accuratamente lavata con acqua, asciugata a 100° e poi ricristallizzata da benzolo

bollente. Si ottengono così cristallini di un bel rosso rubino che fondono a 203° e che si sciolgono negli alcali con colorazione rossa.

È un isomero del prodotto di partenza, ma a differenza di questo contiene un ossidrilico.

gr. 0,1441 di sostanza diedero c. c. 21,9 di azoto a 17°,5 e 746 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17,51	17,61

Derivato monobenzoilico. — La sostanza venne sciolta in soda al 10% e trattata con cloruro di benzoile nel solito modo. Il prodotto viene purificato da benzolo, da cui si separa in cristalli gialli che fondono a 178°. gr. 0,1550 di sostanza diedero c. c. 17,6 di azoto a 17°,5 e 744 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{18}N_4O_2$
N	13,07	13,27

Derivato monoetilico. — Con etilato sodico e ioduro di etile in soluzione alcoolica, per ebollizione di qualche ora, fornisce un derivato monoetilico che si presenta, ricristallizzato da benzolo, in prismi aranciati che fondono a 142° in un liquido torbido che verso 180° diventa limpido: anche qui probabilmente si tratta dei cosiddetti cristalli liquidi.

gr. 0,1455 di sostanza diedero c. c. 20,8 di azoto a 22° e 747 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_4O_2$
N	16,26	16,19

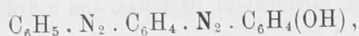
La polvere gialla che rimane indisciolta nell'alcool viene raccolta su filtro e lavata dapprima con soda diluitissima e poi con acqua fino a che il liquido passa incolore. Infine si asciuga a b. m. e quindi si ricristallizza più volte da benzolo, nel quale a caldo è molto solubile. Si ottengono così lamine splendenti, giallo-aranciate che fondono a 168°.

gr. 0,1918 di sostanza diedero gr. 0,4785 di CO_2 e gr. 0,0787 di H_2O ,
gr. 0,1411 di sostanza diedero c. c. 21,5 di azoto a 751 mm. e 14°,5.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
C	68,04	67,92
H	4,60	4,40
N	17,88	17,61

È perciò un isomero del bisazossibenzolo che fonde a 155° (il quale si presenta in lamine gialle, che rassomigliano al iodoformio); ma a differenza di questo non reagisce con bromo a freddo e nemmeno viene modificato dall'acido solforico a 0°. Riscaldato invece con questo reattivo per circa un'ora a 100° dà un liquido intensamente colorato in violetto dal quale

nel modo detto più volte si ricava l'ossiazoderivato che fonde a 185°, identico a quello avuto dall'isomero che fonde a 155°:



e che venne come al solito purificato da benzolo.

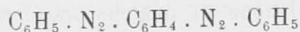
gr. 0,1442 di sostanza diedero c. c. 23,6 di azoto a 23°,5 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$
N	18,55	18,54

Rimane indisciolta in benzolo la solita polvere nera, solubile negli alcali con colorazione rossa, probabilmente il biossiderivato:



Ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio, come si è fatto per il precedente isomero, e successivamente ossidando con ossido di mercurio, fornisce del pari il bisazobenzolo di Mills.



che per caso fonde anche alla stessa temperatura, ma però è colorato in rosso. gr. 0,1488 di sostanza diedero c. c. 25,4 di azoto a 23°,3 e 755 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$
N	19,54	19,58

Il benzolo da cui venne separato il bisazossicomposto che fonde a 168° viene evaporato ed il residuo ricristallizzato da alcool; si separa di nuovo prodotto che fonde a 168° e nelle acque madri rimane in piccola quantità una sostanza più solubile che alla fine viene ricristallizzata un paio di volte da ligroina (100-110°). Si ottengono così laminette splendenti, che fondono a 148°, ma il cui colore tende ancora più all'aranciato del prodotto che fonde a 168°.

gr. 0,0997 di sostanza diedero c. c. 15,7 d'azoto a 24° e 750 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
N	17,86	17,61

L'acido solforico concentrato a 0° non lo altera e per riduzione nel solito modo fornisce a sua volta il bisazobenzolo di Mills. Si tratta quindi con tutta probabilità di un terzo bisazossibenzolo, ma la quantità di cui potevo disporre non mi ha permesso di studiarlo ulteriormente.

Ringrazio i dottori Luigi Alessandri e Bruno Valori che mi sono stati di valido aiuto anche nell'esecuzione delle presenti ricerche.