ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

8. È interessante di mettere a confronto i tipi diversi di equazioni alle derivate funzionali che si manifestano allorchè si parte da equazioni alle derivate parziali [1] o da equazioni integro-differenziali, derivanti, le une e le altre, da questioni di calcolo delle variazioni.

9. Problemi meccanici che conducano ad equazioni del tipo (II) si presentano, per esempio, allorchè si considerano sciami di corpuscoli del tipo di quelli che si presentano nello studio dell'anello di Saturno, che possono sotto un certo aspetto trattarsi come sistemi continui senza che fra gli elementi esistano vincoli esprimibili con equazioni di tipo differenziale.

Chimica. — *Sopra gli azossifenoli* [2]. Nota del Socio Angelo Angeli.

Nel mentre gli azossifenoli della forma:

$$(HO) . R . (N_2O) . R . (OH)$$

dove R rappresenta un residuo aromatico, si possono facilmente preparare riducendo, nelle opportune condizioni, i nitroderivati:

$$(HO) . R . NO_2$$

e perciò sono sostanze accessibili ed anche bene studiate, le nostre conoscenze sopra gli azossifenoli aromatici che nella loro molecola contengono un solo ossidrile,

$$R . N_2O) . R . (OH)$$

sono ancora quanto mai limitate ed incerte.

Nella letteratura si trova menzionato un paraossiazossibenzolo.

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (OH)$$

che venne preparato ancora nel 1870 da Kekule ed Hidegh [3] per trattamento del paraossiazobenzolo,

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 (OH)$$

[1] Volterra, *Leçons sur les fonctions de lignes*, chap. III, § 8.

[2] Lavoro eseguito nel R. Istituto di studî superiori in Firenze.

[3] Ber. Berichte, *3*, 235 (1870).

con pentacloruro di fosforo. Ma successivamente Wallach e Kiepenheuer [1] hanno messo in dubbio l'esattezza di questa formola, la quale venne poi trovata erronea a E. Bamberger e W. Bernays [2], i quali pervennero per tutta altra via ad una sostanza cui si deve attribuire con tutta sicurezza la struttura di un vero paraossiazossibenzolo. Bamberger rinvenne infatti tale prodotto fra i composti che il nitrosobenzolo fornisce per decomposizione spontanea in presenza di alcali. Ma seguendo questo modo di operare, i rendimenti in prodotto sono minimi; basti pensare che Bamberger, partendo da 300 grammi di nitrosobenzolo pervenne a gr. 0,5 di parazossifenolo, e che da un chilo di nitrosobenzolo non ottenne nemmeno due grammi dell'isomero ortoderivato; come si vede, ci è voluta tutta l'abilità dell'illustre chimico di Zurigo per isolare quantità così piccole di sostanze dal complicatissimo miscuglio che si forma.

Allo scopo di portare una nuova conferma alle sue vedute, il Bamberger [3] ha in seguito realizzato, in altro modo, la sintesi del medesimo paraossiazossibenzolo. Sebbene nell'azione dei nitroderivati sopra le idrossilammine non si formino in generale azossicomposti misti, ma bensì miscugli dei prodotti a radicali aromatici eguali [4]:

$$2\,R\,.\,NH\,.\,OH + 2\,R'\,.\,NO = R\,.\,(N_2O)\,.\,R + R^1\,.\,(N_2O)\,.\,R^1 + 2\,H_2O,$$

tuttavia Bamberger e Bernays hanno trovato che nel caso della fenilidrossilammina e del paranitrosofenolo la reazione procede nel senso che essi desideravano:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH + NO\,.\,C_6H_4\,.\,OH = C_6H_5\,.\,(N_2O)\,.\,C_6H_4(OH) + H_2O.$$

Ma anche in questo caso i rendimenti sono quanto mai scarsi, giacchè il prodotto principale è costituito da azossibenzolo; partendo infatti da 30 grammi di paranitrosofenolo e 27 grammi di fenilidrossilammina ebbero 21 grammi di azossibenzolo e 34 grammi di una massa nera resinosa da cui con grande difficoltà isolarono gr. 4,6 di un prodotto cristallino, che riuscirono a dividere in cinque frazioni dai punti di fusione:

154-156° , 151-153°,5 , 142-150° , 139-148° , 105-116°.

La prima, per ulteriore purificazione, fuse a 156-157°, e si dimostrò identica col paraossiazossibenzolo che essi ottennero, come si è detto, nella decomposizione del nitrosobenzolo. Gli autori, che allora non potevano pensare alle isomerie da me più tardi prevedute e riscontrate, non si occuparono

(1) Ibid., *14*, 2617 (1831).

(2) Ibid., *35*, 1624 (1902); cfr. anche Bamberger: Ber. Rerichte, *33*. 1939 (1900); ibid.. *35*, 1614 (1902).

(3) Berliner Berichte, *35*, 1625 (1902).

(4) Ibid., *30*, 2278 (1897).

dello studio delle altre frazioni, ma per quanto dirò in seguito è degno di interesse soprattutto quella che fonde a 105-116°.

Da quanto ho esposto risulta che i pochi azossifenoli finora noti, vanno annoverati fra le sostanze che più difficilmente si possono ottenere e per tale ragione è stato pressochè impossibile sottoporli ad uno studio ulteriore ed esaminare in modo esauriente il loro comportamento. Per tale motivo io ho cercato di prepararli per altra via, giovandomi, cioè, del processo di ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica (acido peracetico) che negli altri casi mi ha permesso di trasformare con rendimento quantitativo gli azoderivati nei corrispondenti azossicomposti:

$$R . N_2 . R^1 + H_2 O_2 = R . (N_2 O) . R^1 + H_2 O .$$

In questo caso però, a prima vista, si presentava una difficoltà, dovuta alla presenza dell'ossidrile nell'azofenolo di partenza:

$$C_6 H_5 . N_2 . C_6 H_4 . (OH)$$

giacchè non si poteva prevedere che tale prodotto, in generale poco stabile agli ossidanti, fosse anche in grado di resistere all'azione dell'acido peracetico in modo da limitarsi al passaggio:

$$C_6 H_5 . N_2 . C_6 H_4 . OH + O = C_6 H_5 . (N_2 O) . C_6 H_4 . (OH) .$$

Per tale ragione io ho iniziato le mie ricerche giovandomi del solito artifizio che consiste nel sostituire l'idrogeno ossidrilico con un radicale che a trasformazione compiuta si potesse poi facilmente eliminare, ed a tale scopo ho preparato il derivato acetilico, che era già noto, del paraossiazobenzolo:

$$C_6 H_5 . N_2 . C_6 H_4 . O . CO . CH_3 ,$$

tanto più che operando in soluzione di acido acetico glaciale era inverosimile che il processo di ossidazione fosse accompagnato anche da eliminazione del residuo acetico.

L'esperienza, anche in questo caso, ha confermata l'esattezza delle previsioni; la soluzione dell'acetilazofenolo infatti, colorata in bruno, per azione dell'acqua ossigenata diventa gialla, e per aggiunta di acqua si separa un prodotto bianco-giallognolo, splendente, che ha la composizione richiesta dall'azossicomposto:

$$C_6 H_5 . (N_2 O) . C_6 H_4 O . CO . CH_3$$

Saponificato con soda in soluzione alcoolica perde il gruppo acetilico per dare l'azossifenolo, che fonde a 148°:

$$C_6 H_5 . (N_2 O) . C_6 H_4 . (OH) .$$

Il suo etere etilico, dopo molte ricristallizzazioni da ligroina, fonde a 72°

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . O . C_2H_5$$

e ridotto con amalgama di alluminio fornisce nettamente l'azoetere:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . O . C_2H_5,$$

identico a quello già nto.

Ma tanto il derivato acetilico quanto l'azossifenolo così preparati, presentano punti di fusione i quali, sebbene sieno netti, sono di alcuni gradi più bassi di quelli trovati da Bamberger. Dapprima ho pensato all'azossifenolo di Kekule, che pur fonde a 148°; ma questa sostanza, a differenza della mia, è insolubile negli alcali.

Perciò volli ricercare se anche in questo caso, come in tutti quelli che finora ho studiati, invece di una sostanza sola non si formassero i due isomeri che io aveva preveduti:

$$C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4(OH) \qquad C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4(OH)$$

Infatti dal prodotto fusibile a 148° dopo molte cristallizzazioni ne ho ricavato uno che fonde a 156°, mentre nelle acque madri ne è contenuto un secondo, isomero, che fonde molto più basso, a 107° e che a sua volta fornisce un etere etilico fusibile a 75°. Questo etere ridotto con amalgama di alluminio, fornisce del pari l'azoetere identico al precedente:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . O . C_2H_5 .$$

Sebbene i punti di fusione dei due eteri etilici degli azossifenoli sieno molto prossimi (72° e 75°), essi hanno un comportamento molto diverso, ed il loro miscuglio, a circa parti eguali, fonde verso 55°.

Arrivati a questo punto ho tentato anche l'ossidazione diretta dell'azofenolo:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OH)$$

ed ho trovato che essa pure procede nettamente, e così sono arrivato in modo più facile allo scopo; anche in questo caso si perviene a due isomeri che più agevolmente si possono separare l'uno dall'altro, e le proprietà di uno di essi coincidono perfettamente con quello isolato da Bamberger (156°).

Per ora mi limiterò ad indicare i due isomeri con le lettere α e β, senza volere con questo attribuire la formola definitiva di struttura:

	p. fus.		p. fus.
α-paraazossifenolo	156°	β-paraazossifenolo	107°
derivato acetilico	89°	derivato acetilico	73°
» etilico	72°	» etilico	75°

Nel caso di altri azossicomposti parasostituiti:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . R ,$$

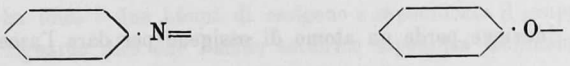
dove R rappresenta un residuo alogenico, nitrico, carbossilico e solfonico, ci è stato agevole lo stabilire in modo rigoroso quale delle due forme si debba attribuire ai due isomeri:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4 . R \qquad C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . R$$

studiando principalmente il loro comportamento rispetto al bromo ed allo acido nitrico. A parità di condizioni, infatti, solamente quelli della seconda forma reagiscono con questi reattivi per formare bromo ovvero nitroderivati, nei quali il nuovo residuo è entrato nell'anello aromatico congiunto all'azoto trivalente:

$$C_6H_5 . N =$$

Ma nel caso degli azossifenoli e dei loro eteri questo metodo non si può più applicare, giacchè ho osservato che anche l'atomo di ossigeno, sotto forma di ossidrile ovvero di ossietile, al pari dell'atomo di azoto trivalente



può favorire per conto suo l'entrata degli alogeni ovvero del gruppo nitrico nell'anello aromatico al quale esso è immediatamente congiunto. Nel caso dell'atomo di azoto trivalente si formano prodotti di addizione intermedî ad azoto pentavalente: nel caso dei fenoli e dei loro eteri invece molto probabilmente si formano derivati dell'ossigeno tetravalente, e le proprietà basiche dell'ossigeno e dei suoi eteri, come è noto, vennero in questi ultimi tempi poste in rilievo da molti chimici. Perciò, contrariamente a quanto si verifica per le altre coppie di azossicomposti isomeri finora studiati, tutti e due gli azossifenoli reagiscono con bromo; lo stesso fanno i loro eteri etilici che danno entrambi monobromoderivati che per caso fondono anche quasi alla stessa temperatura. Uno degli eteri etilici

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . O . C_2H_5$$

è identico a quello descritto due anni or sono da Angeli e Valori [1]; il prodotto invece che fonde a 56° non è improbabile che rappresenti un miscuglio della forma che fonde a 72° con quella che fonde a 75°, forme forse isomorfe e che è pressochè impossibile scindere nei componenti per mezzo

[1] Questi Rendiconti. vol. XXI, 1° sem., 729 (1912).

di successive cristallizzazioni frazionate. Invece riesce più agevole separare i due azossifenoli da cui derivano

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 (OH)$$

che differiscono fra di loro notevolmente, come si è visto, e per punto di fusione e per solubilità nei diversi solventi.

Rispetto all'acqua ossigenata si comporta in modo analogo anche il p-bromo-p-ossiazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$$

il quale fornisce un azossicomposto:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . OH$$

che fonde a 156° assieme ad un altro prodotto che si decompone verso 260° che ancora non venne studiato; esso pure è solubile negli alcali e probabilmente rappresenta l'isomero.

Con etilato sodico e ioduro di etile il primo dà l'etere:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

il quale per riduzione perde un atomo di ossigeno per dare l'azoetere:

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

che a sua volta è identico al prodotto che si prepara eterificando con ioduro di etile il p-bromoazofenolo già noto:

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 (OH) .$$

Questi passaggi che si compiono in modo quanto mai netto, non lasciano nessun dubbio sulla struttura di questi prodotti non solo, ma dimostrano che in tutte queste reazioni le sostanze prese in esame reagiscono secondo le forme ossidriliche e non secondo le forme chinoniche, quali per esempio:

$$Br . C_6H_4 . NH . N : C_6H_4 : O$$

ovvero:

$$Br . C_6H_4 . N(OH) . N : C_6H_4 : O$$

In modo del tutto simile procede anche l'ossidazione dei bisazofenoli: trattando infatti con acqua ossigenata in soluzione acetica il p-bisazofenolo da me descritto lo scorso anno [1]:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 (OH)$$

[1] Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem. 844 (1913).

esso assume due atomi di ossigeno per dare un miscuglio di isomeri della forma:

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH)$$

In questo caso, trattandosi di un bisazoderivato asimmetrico, gli isomeri possibili sono quattro; molto probabilmente finora io sono riuscito ad isolarne tre, che fondono rispettivamente a 200°, 184° e 175°. Dal prodotto che fonde a 184° venne preparato anche l'etere etilico:

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4(N_2O) C_6H_4(OC_2H_5)$$

che fonde verso 125° e che è identico ad uno dei prodotti che si ottengono ossidando con acqua ossigenata [1]:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OC_2H_5)$$

Con acido solforico concentrato tanto l'etere etilico quanto il bisazossifenolo da cui deriva, si colorano intensamente in violetto, la stessa colorazione che si ottiene sciogliendo in questo reattivo il p-bisazofenolo:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

Come si osserva in quasi tutti i casi finora studiati, anche qui l'acido solforico ha tolto i due atomi di ossigeno e saponificato il gruppo etossilico; a questo riguardo dirò che l'acido solforico saponifica facilmente tali eteri, tanto che anche i prodotti:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OC_2H_5)$$

e

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OC_2H_5)$$

per azione di questo reattivo forniscono subito il bisazofenolo corrispondente

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

Riassumendo quanto si è detto in questa Nota, e ricordando alcune reazioni descritte lo scorso anno [2] potremo rappresentare col seguente schema i passaggi realizzati partendo dall'azobenzolo:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4(OH)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH).$$

[1] Ibid, pag. 848.

[2] Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., 201; ibid., 844 (1913).

Partendo invece dal bisazobenzolo si possono effettuare le successive trasformazioni:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \|$$
$$\quad\quad\quad\quad O \quad\quad\quad\quad O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$
$$\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \|$$
$$\quad\quad O \quad\quad\quad\quad O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$
$$\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \|$$
$$\quad\quad O \quad\quad\quad\quad O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH)$$
$$\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad$$
$$\quad\quad O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH)$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH) .$$

Parte sperimentale.

Ossidazione dell'acetilparaossiazobenzolo. — Il derivato acetilico venne sciolto a caldo nella sufficiente quantità di acido acetico glaciale ed al liquido bruno così ottenuto si aggiunge, circa un egual peso dell'acetilderivato, di acqua ossigenata al 30 % (peridrol Merck).

La quantità di acido acetico si regola in modo che per aggiunta dell'acqua ossigenata non si separi dal derivato acetilico. Si riscalda a b. m. verso 80° e dopo qualche ora il liquido è diventato giallo; allora si versa in acqua la quale determina la separazione di una massa cristallina che viene purificata dall alcool bollente. Si ottengono così aghettini bianco giallognoli, splendenti, che fondono verso 81°. I dati dell'analisi corrispondono a quelli richiesti dal derivato acetilico del paraossiazossibenzolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (O . CO . CH_3) .$$

gr. 0,1025 di sostanza diedero cc. 9.6 di azoto a 14°.3 e 758 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_3$
N	11,10	10,94

Il derivato acetilico viene immediatamente saponificato dalla potassa alcoolica; il liquido giallo così ottenuto si diluisce con acqua e poi acidi-

ficato con acido acetico. Si separa così un prodotto che purificato dal benzolo si presenta in aghi gialli che fondono nettamente a 148°.

gr. 0,1580 di sostanze diedero cc. 17.7 di azoto a 14°.2 e 758 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N	13,28	13,08

Anche in questo caso l'analisi corrisponde all'azossifenolo:

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . OH ,$$

ma se il punto di fusione coincide con quello dato da Kekule, esso è solubile negli alcali e d'altra parte non concorda con il punto di fusione 156° che Bamberger ha assegnato al suo prodotto avuto dal nitrosobenzolo. Perciò ho creduto opportuno ricercare a quale fatto fosse dovuta questa diversità nei punti di fusione, che sono ben netti, ed a tale scopo ho eterificato lo azossifenolo sciogliendone una molecola nella soluzione alcoolica di un atomo di sodio, e poi bollendo un lieve eccesso di ioduro di etile fino a che il liquido è diventato acido. Un paio d'ore sono sufficienti. Si distilla allora la maggior parte dell'alcool, al residuo si aggiunge un po' di soda caustica e successivamente acqua.

Si separa così un prodotto che ricristallizzato più volte da ligroina si presenta in laminette giallognole, splendenti che fondono a 72° e che si mostrò del tutto identico a quello ottenuto due anni or sono da Angeli e Valori [1]

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (OC_2H_5) .$$

Al pari di questi, ridotto nel modo più volte descritto con amalgama di alluminio in soluzione eterea e successivamente ossidato con ossido di mercurio, fornisce nettamente l'azoetere:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OC_2H_5)$$

identico a quello già preparato da altri [2].

Sulla sua struttura non vi ha perciò nessun dubbio; ma nelle acque madri da cui venne separato il prodotto che fonde a 72°, ne ho rinvenuto un altro che fonde, non nettamente, più basso, verso 55°. Ciò dimostra dunque che i prodotti prima descritti, l'azossifenolo ed il suo acetilderivato, per quanto abbiano l'aspetto di individui unici, sono miscugli di isomeri, probabilmente isomorfi. Ed infatti concentrando fortemente le prime acque madri da cui si è separato il prodotto che fonde a 148°, ho avuto un'altra sostanza molto più solubile in benzolo e che fonde più bassa, a 107°; è costituita

[1] Questi Rendiconti, vol. XXI, 1° sem., 729 (1912).

[2] P. Jacobson e W. Fischer, Berliner Berichte, 25, 902 (1892).

del pari da aghi gialli, splendenti, solubili negli alcali e che hanno la stessa composizione.

gr. 0,1526 di sostanza diedero c. c. 16,6 di azoto a 6°,3 e 749 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N	13.04	13.08

Eterificato con ioduro di etile in presenza di alcoolato sodico, come si è fatto per il caso precedente fornisce del pari un etere etilico che fonde a 75° ed invece il precedente fonde a 72°; mentre però quest'ultimo è nettamente colorato in giallo l'isomero che fonde a 75° è quasi bianco, con un lieve accenno al giallognolo; il miscuglio dei due, a circa parti eguali, fonde verso 55°.

Ridotto con amalgama di alluminio in soluzione eterea e poi ossidato con ossido di mercurio, fornisce del pari l'azoetere:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

identico a quello preparato dall'isomero.

Solamente ricristallizzando un grandissimo numero di volte il prodotto che fonde a 148° prima da alcool e successivamente da benzolo, sono finalmente riuscito ad avere un prodotto che fonde a 156° e le cui proprietà coincidono con quelle descritte da Bamberger.

gr. 0.1915 di sostanza diedero c. c. 20,9 di azoto a 10°,2 e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N	13.16	13,08

Ossidazione del paraossiazobenzolo. Anche in questo caso l'ossiazobenzolo venne riscaldato in soluzione acetica, con circa il suo peso di peridrol, a bagno-maria, fino a che il calore del liquido è diventato giallo con tendenza al bruno. Per lo più 4, ovvero 5 ore, sono sufficienti; un riscaldamento più prolungato non è consigliabile perchè a lungo andare anche gli azossifenoli che si sono formati vengono decomposti con produzione di prodotti in parte resinosi ed in parte cristallini che ancora non vennero studiati.

Durante il riscaldamento della soluzione acetica, si separa pure piccola quantità di una polvere cristallina, giallognola, solubile negli alcali, fusibile verso 242° con annerimento, e che ancora non venne esaminata.

Viene separata per filtrazione ed alla soluzione acetica si aggiunge acqua; si separa così una massa giallastra, cristallina che dopo averla seccata nel vuoto si purifica da benzolo bollente. Una parte del prodotto si separa sotto forma di granuli cristallini, che aderiscono fortemente alle pareti del vetro; ricristallizzato un altro paio di volte dal benzolo fonde a

156° ed è costituito da una massa cristallina, giallognola. Essa è identica al prodotto avuto da Bamberger:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH) .$$

gr. 0,1598 di sostanza diedero c. c. 17,2 di azoto a 7° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N	13,13	13,08

Eterificato sul solido modo con ioduro di etile in presenza di alcoolato sodico fornisce l'etere:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

che fonde a 72° ed è perfettamente puro.

L'azossifenolo p. f. 156° venne bollito per circa tre ore con anidride acetica, poi si tratta il liquido con carbonato sodico allo scopo di decomporre l'anidride che non ha reagito, e si ha così l'acetilderivato che si purifica da alcool bollente, in presenza di piccola quantità di nero animale. Si ottengono così laminette quasi bianche, dotate di splendore argentino, che fondono a 89°. Anche queste proprietà coincidono perfettamente con quelle del derivato acetilico descritto da Bamberger.

gr. 0,1478 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 8° e 745 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_3$
N	11,20	10,94

Anche l'azossifenolo isomero che fonde a 107° per lo stesso trattamento fornisce un derivato acetilico che si presenta in squamme bianco giallognole, che fondono a 73°.

gr. 0,1483 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 8°,6 e 751 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_3$
N	11,15	10,94

Ossidazione del bromoossiazobenzolo. — Il p-bromo-paraossiazobenzolo

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH)$$

sciolto in acido acetico caldo venne ossidato nel modo più volte descritto con circa l'egual peso di peridrol. Il liquido dapprima bruno va man mano facendosi più chiaro, tanto che dopo circa 5 ore è diventato giallo scuro. Contemporaneamente si separa una polvere cristallina, colorata in giallo, poco solubile in tutti i solventi e che si decompone verso 260°; si scioglie invece negli alcali e non venne ancora ulteriormente esaminata.

La soluzione acetica, separata per filtrazione, per aggiunta di acqua fornisce un precipitato voluminoso, che venne raccolto su filtro e lavato ac-

curatamente con acqua. Ricristallizzato più volte da benzolo bollente si presenta sotto forma di una polvere cristallina, giallognola, che fonde a 156°. È solubile negli alcali.

Anche in questo caso si è formato il corrispondente azossicomposto:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH)$$

gr. 0,1655 di sostanza diedero c. c. 13,7 di azoto a 13°,9 e 744 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_2O_2Br$
N	9,64	9,56

Con ioduro di etile ed alcoolato sodico dà l'etere etilico

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . (OC_2H_5)$$

che purificato dall'alcool costituisce aghettini gialli che fondono a 123°.

gr. 0,1714 di sostanze diedero c. c. 12,8 di azoto a 13°,4 e 753 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2O_2Br$
N	8,82	8,72

Questo etere ridotto nel modo più volte descritto con l'amalgama di alluminio e poi ossidato con ossido di mercurio, fornisce l'azoetere:

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 (OC_2H_5)$$

che dall'alcool bollente si separa sotto forma di lamine giallo dorate, dotate di vivo splendore, che fondono a 136°.

gr. 0,1548 di sostanza diedero c. c. 12,3 di azoto a 11°,6 e 747 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2OBr$
N	9,37	9,18

La sostanza è perfettamente identica col prodotto che si ottiene eterificando il parabromo-paraossiazobenzolo

$$Br . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH)$$

con ioduro di etile in presenza di etilato sodico.

L'altro azossicomposto isomero non l'ho ancora studiato; molto probabilmente esso è costituito dalla polvere gialla cristallina che si forma assieme al precedente ed alla quale venne prima accennato.

Ossidazione del p-bisazofenolo. — Il parabisazofenolo da me descritto lo scorso anno [1].

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 C_6H_4(OH)$$

[1] Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., 358 (1913).

venne ossidato nel solido modo con peridrol, in soluzione di acido acetico glaciale.

Anche in questo caso dopo 4-5 ore di riscaldamento sopra bagno-maria il colore intensamente bruno del liquido è passato al giallo, e nello stesso tempo si separano cristalli pure colorati in giallo, che vennero separati dall'acido acetico, sciolti in soda caustica molto diluita, e poi riprecipitati con anidride carbonica. Il prodotto viene in seguito purificato da benzolo bollente, da cui per raffreddamento si separano cristallini di color giallo limone che fondono a 185°. Anche in questo caso l'azocomposto di partenza ha assunto due atomi di ossigeno per dare il bisazossifenolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH)$$

gr. 0,1560 di sostanza diedero c. c. 20,5 di azoto a 11°,4 e 751 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_3$
N	16,73	16,76

Eterificato con ioduro di etile ed alcoolato sodico fornisce l'etere corrispondente:

$$C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OC_2H_5)$$

che venne purificato da benzolo: cristallini gialli che fondono a 125° in un liquido torbido che solamente a temperatura più elevata diventa limpido. Questo comportamento è senza dubbio dovuto a cristalli liquidi.

gr. 0,2136 di sostanza diedero c. c. 29 di azoto a 12°,6 e 734 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_4O_3$
N	15,67	15,47

Questo etere è a sua volta identico al prodotto meno solubile in benzolo, che si ottiene facendo agire l'acqua ossigenata in soluzione acetica sopra l'etere,

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OC_2H_5)$$

da me descritto lo scorso anno e che pure presenta in modo marcatissimo il fenomeno dei cristalli liquidi.

All'acido acetico filtrato dalla sostanza che fonde a 185° si aggiunge molta acqua, la quale determina la separazione di una massa cristallina, giallognola, che raccolta su filtro, lavata accuratamente con acqua e seccata a 100° venne trattata con benzolo bollente: una parte pochissimo solubile fonde a 200°. È solubile negli alcali, ed ha la stessa composizione della prima descritta.

gr. 0,1542 di sostanza diedero c. c. 21,6 di azoto a 16° e 756 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_3$
N	16,46	16,76

Nel benzolo, da cui venne separata la precedente sostanza è contenuto un altro prodotto, molto più solubile in questo solvente. Si presenta in aghetti gialli che fondono verso 175°, ed è del pari solubile negli alcali. gr. 0.1446 di sostanza diedero c. c. 20,5 di azoto a 14°,2 e 743 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_3$
N	16,48	16,76

Tanto queste sostanze, come anche la precedente, abbruciano con grandissima difficoltà; fondono tutte in liquidi torbidi (cristalli liquidi), e ciò rende molto difficile il poter stabilire con sicurezza se una delle forme non contenga ancora piccole quantità degli isomeri assîeme ai quali si ottiene.

Mi riservo lo studio ulteriore degli azossifenoli, e soprattutto di determinare la struttura degli isomeri che finora sono riuscito a preparare.

Anche nell'esecuzione di una parte delle presenti ricerche ho avuto per collaboratore il dott. Bruno Valori al quale esprimo i miei ringraziamenti.

Meccanica. — *Sopra le azioni a cui è soggetto un corpo entro una massa liquida in movimento.* Nota del Corrispondente E. Almansi.

1. In due Note comparse di recente in questi stessi Rendiconti, ho esaminato il problema a cui si accenna nel titolo, supponendo che il movimento della massa liquida ammettesse un potenziale di velocità [1].

Io voglio ora esaminare il problema delle azioni esercitate sopra un corpo, nella ipotesi che il liquido abbia il movimento più generale, potendosi, anche in tal caso, stabilire alcune formule notevolmente semplici, e non prive d'interesse.

Su questo argomento, del quale ebbi già ad occuparmi (seguendo, però, una via diversa) in altre mie pubblicazioni degli anni 1909-10, io ritorno qui brevemente, affinchè in queste ultime tre Note si trovino raccolti tutti i risultati che nelle mie ricerche intorno al problema di cui si tratta, ho potuto stabilire.

2. Chiamo σ la superficie che limita il corpo C pel quale si vuole esaminare l'azione esercitata dalla massa che lo circonda. Questa sarà poi limitata da una, o da più altre superficie, il cui insieme denoterò con Σ_0. Si ammetterà che sopra le particelle liquide non agiscano forze di massa. La densità sarà supposta uguale ad 1.

[1] *Sopra le azioni* ecc., a. 1913, 2° sem., fasc. 11°; *Sulle attrazioni newtoniane di origine idrodinamica.* a. 1914, 1° sem., fasc. 5°.