

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 20 giugno 1915.*

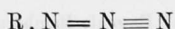
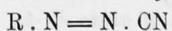
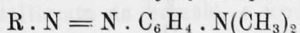
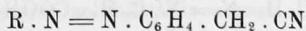
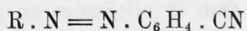
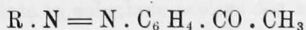
F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Ossidazione di azochetoni e di azonitrili* (1).  
Nota del Socio A. ANGELI.

Allo scopo di estendere e completare i miei studi sull'azione dell'acido peracetico sopra gli azoderivati ed i prodotti azotati in genere, ho sottoposto all'azione di questo reattivo alcuni composti della forma



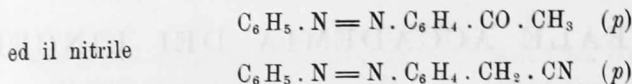
dove R rappresentano, per ora, residui aromatici.

I risultati delle varie esperienze formeranno oggetto di successive comunicazioni, limitandomi, in questa breve Nota, alle ricerche che si riferiscono ai chetoni ed ai nitrili, che sono state intraprese per vedere anche se queste due classi di azoderivati subiscono l'ossidazione normale ad azossi-composti, senza che l'ossidazione si estenda anche alle catene laterali. Sono noti infatti anche i perossidi dei chetoni e gli ossidi dei nitrili. Allo scopo

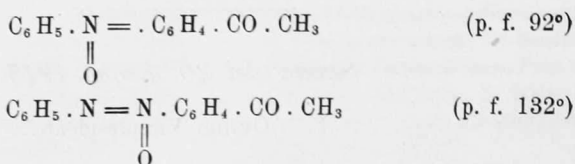
(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.

quindi di limitare l'ossidazione all'azogruppo, si è incominciato dall'operare in soluzione acetica piuttosto diluita ed a temperature non elevate.

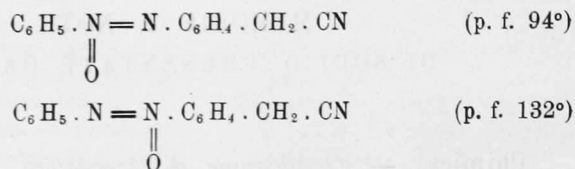
In tal modo il chetone



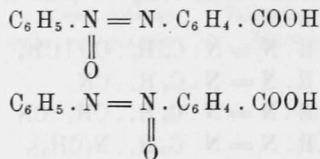
hanno fornito con tutta facilità le due coppie di azossicomposti



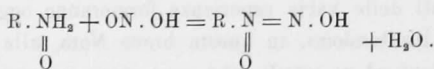
e, rispettivamente <sup>(1)</sup>,



La loro struttura venne determinata con tutta facilità, giacchè tutti vengono nettamente ossidati dal permanganato in soluzione alcalina; le catene laterali vengono trasformate in carbossili, ed in entrambi i casi si perviene agli acidi

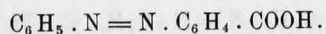


<sup>(1)</sup> In una recente pubblicazione il prof. Eugenio Bamberger (Berl. Berichte 48 (1915), 547] asserisce che la formazione delle cosiddette nitrosoidrossilammine, partendo da fenil-idrossilammina ed acido nitroso, si può meglio spiegare ammettendo che questa reagisca sotto forma di ossido:



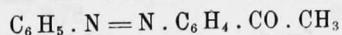
È però strano che il prof. Bamberger — che da quanto ha pubblicato, e da quanto ha scritto a me privatamente, dimostra di conoscere molto bene quel poco che io ho fatto in proposito — non rammenta, o fa di non ricordare, che queste stesse considerazioni le ho fatte io qualche anno prima di lui (Angeli, *Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen*, Stuttgart, 1913, pag. 26), quando appunto ho dimostrato che le formole da lui proposte più non possono reggere alla stregua dei nuovi fatti da me scoperti.

che si mostrarono identici a quelli che preparammo tempo addietro (1) per diretta ossidazione dell'azocido:



PARTE SPERIMENTALE.

L'azochetone



venne preparato per condensazione in soluzione acetica di quantità equimolecolari di nitrosobenzolo e p-amminoacetofenone. Purificato dall'alcool, si presenta in laminette rosse, splendenti, che fondono a 115°.

gr. 0,1832 diedero cc. 18.5 di azoto a 10°.3 e 755 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N	12,67	12,50

Con idrossilammina fornisce un'ossima



che, ricristallizzata da benzolo, fonde a 169°.

gr. 0.1498 diedero cc. 22 di azoto a 9°.4 e 753 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$
N	17,63	17,57

L'azochetone, ossidato in soluzione acetica con acqua ossigenata (peridrol Merck), si trasforma in un miscuglio di due *azossicomposti isomeri*, che si separano per la loro diversa solubilità in alcool. La forma meno solubile venne in seguito ricristallizzata da benzolo, e fonde a 132°.

gr. 0.1399 diedero cc. 14 di azoto a 11°. 5 e 764 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
N	11,98	11,66

L'azossiderivato isomero, purificato da ligroina, fonde a 92°.

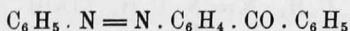
gr. 0.2435 diedero cc. 23.2 di azoto a 8°.3 e 760 mm.

	Trovato	Calcolato
N	11,50	11,66

(1) Angeli e Valori, in questi Rendiconti (1913), 1° sem., pag. 132.



In modo analogo, per condensazione del nitrosobenzolo con il p-amminobenzofenone, si prepara l'azochetone:



che, purificato dall'alcool, fonde a 106°.

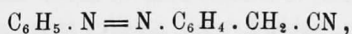
gr. 0.1834 diedero cc. 15,4 di azoto a 8°5 e 736 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N	9,78	9,77

Anche questo prodotto, per azione dell'acqua ossigenata, fornisce un azossicomposto che fonde a 72°. Data la piccola quantità di sostanza che avevamo a nostra disposizione, non ci fu possibile di fissarne la struttura. gr. 0.1453 diedero cc. 11.5 di azoto a 8° e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
N	9,40	9,27

L'azonitrile,

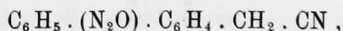


si prepara nello stesso modo condensando il nitrosobenzolo con il p-amminonitrile. Lamine rosso-aranciate che fondono a 127°.

gr. 0.2009 diedero cc. 32 di azoto a 9°3 e 751 mm.

	Trovato	Calcolato
N	18,93	19,00

Ossidato con acqua ossigenata, esso pure fornisce a sua volta due azossicomposti isomeri,



che vennero separati per successive ricristallizzazioni dal benzolo. La forma più solubile fonde a 94°.

gr. 0.2056 diedero cc. 30,6 di azoto a 10° e 759 mm.

	Trovato	Calcolato
N	17,81	17,72

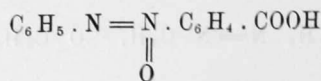
L'isomero meno solubile fonde a 132°.

gr. 0.1644 diedero cc. 24.2 di azoto a 10° e 766 mm.

	Trovato	Calcolato
N	17,78	17,72



L'azossinitrile che fonde a 132° per ossidazione con permanganato fornisce a sua volta l'acido:



e così rimane fissata anche la struttura di questi due isomeri.

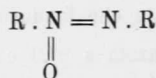
Ringrazio il dott. Pietro Saccardi per l'aiuto che mi ha prestato nella esecuzione di queste ricerche.

*Chimica. — Sopra l'ossidazione del dimetilamminoazobenzolo* (1). Nota del Socio A. ANGELI.

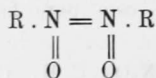
Come tutte le numerose esperienze finora eseguite hanno dimostrato, le sostanze che contengono un azogruppo,



per azione dell'acido peracetico assumono solamente un atomo di ossigeno per trasformarsi in azossicomposti:



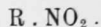
Operando in condizioni più energiche, sarà anche possibile di pervenire a prodotti di ossidazione più profonda; ma certamente non al derivato



perchè esso rappresenta la forma bimolecolare dei nitrosoderivati



i quali, come è noto, con tutta facilità, in presenza di ossidanti anche deboli, si trasformano nei corrispondenti nitroderivati:



Le cose procedono invece in modo diverso quando il prodotto azoico contenga un terzo atomo di azoto trivalente; se questo atomo si trova sotto forma di amminogruppo, esso subisce le solite trasformazioni degli ammino-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.