

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



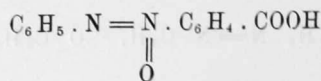
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

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.

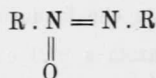
Ringrazio il dott. Pietro Saccardi per l'aiuto che mi ha prestato nella esecuzione di queste ricerche.

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

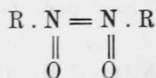
Come tutte le numerose esperienze finora eseguite hanno dimostrato, le sostanze che contengono un azogruppo,



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



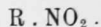
Operando in condizioni più energiche, sarà anche possibile di pervenire a prodotti di ossidazione più profonda; ma certamente non al derivato



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:

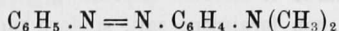


Le cose procedono invece in modo diverso quando il prodotto azoico contenga un terzo atomo di azoto trivalente; se questo atomo si trova sotto forma di amminogruppo, esso subisce le solite trasformazioni degli ammino-

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

derivati aromatici, e l'idrossilammina, che con tutta probabilità in una prima fase si forma, viene successivamente ossidata a nitroso- e nitroderivato ed in parte anche trasformata in sostanze che contengono nuovi azo- ed azossigruppi. Molto più semplice è il caso di una ammina bisostituita, giacchè l'atomo di azoto assume nettamente un atomo di ossigeno per dare il corrispondente ossido.

Per le mie esperienze ho scelto il *p*-dimetilamminoazobenzolo



che venne sospeso in acido acetico glaciale, ed al liquido, intensamente colorato in rosso venne aggiunto peridrol Merck, in eccesso. Riscaldando a b. m. la reazione procede molto rapida; ma in tal modo il rendimento non è soddisfacente, e perciò è preferibile di lasciare che l'ossidazione si compia a temperatura ordinaria. Dopo qualche giorno, quando il liquido è diventato giallo-bruno, si diluisce con acqua e poi si aggiunge acido solforico diluito; si separa così un abbondante precipitato costituito da laminette splendenti giallo-aranciato. Riscaldato a 156°, fonde decomponendosi; esso è il solfato della nuova base, per mettere in libertà la quale si stempra il prodotto in acqua e si aggiunge carbonato sodico in lieve eccesso. Si raccoglie quindi su filtro; poi si ricristallizza da acqua bollente. Per raffreddamento, si separano lamine dorate, che possiedono uno vivo splendore. È molto solubile nella maggior parte dei solventi, e per l'analisi venne ricristallizzato un'ultima volta da benzolo. Fonde a 127° con decomposizione:

gr. 0,1697 diedero cc. 23,8 di azoto a 17° e 748 mm.

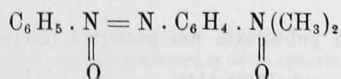
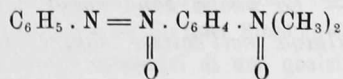
	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$
N	16,25	16,34

La soluzione acquosa viene ridotta a caldo dall'idrogeno solforato, e così si rigenera il dimetilamminoazobenzolo di partenza; la riduzione invece non si compie operando in soluzione acida. La soluzione acquosa viene ridotta a caldo anche dal cloridrato di idrossilammina, oppure dal solfato di idrazina. Con acido solforico diluito fornisce il solfato cui prima si è accennato.

gr. 0,1611 diedero cc. 19,2 di azoto a 16° 7 e 751 mm:

	Trovato	Calcolato per $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$
N	13,88	13,72

Il dimetilamminoazobenzolo, per azione dell'acqua ossigenata, ha quindi assunto due atomi di ossigeno; le possibilità sono due sole:



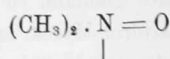
per decidere fra le quali il prodotto venne trattato con bromo, e successiva-

mente ridotto con stagno ed acido cloridrico. Si ottiene così una base che con cloruro di benzoile fornisce nettamente *p*-bromobenzanilide:

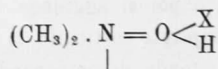


Al prodotto di ossidazione spetta quindi la struttura rappresentata dalla prima delle due formole.

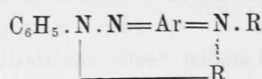
Per quanto riguarda il solfato, siccome gli ordinari azossicomposti, a parità di condizioni, non forniscono sali, si deve ammettere che l'acido sia legato al gruppo



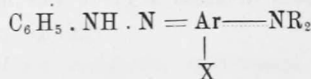
e che con molta probabilità si tratti di un *sale di ossonio*, come suppone anche Meisenheimer (1). Indicando l'acido con XH, il sale avrà la forma:



Come è noto, i dimetilamminoazobenzoli allo stato libero sono colorati in giallo, mentre invece i loro sali sono rossi; Hantzsch (2) attribuisce ai primi la struttura



e i sali considera invece come derivanti da isomeri di valenza:



I prodotti da me descritti invece, tanto allo stato libero, quanto sotto forma di sali, possiedono lo stesso colore: ciò si spiega quando si pensi che in essi l'atomo di azoto, legato ai due metili ed all'ossigeno, è pentavalente, e, perciò, più non sono possibili strutture analoghe a quelle ammesse da Hantzsch per i composti da lui presi in esame.

Anche il sale sodico dell'eliantina (metilorange) viene ossidato in modo analogo per azione dell'acido peracetico: si formano cristallini gialli che a 233° fondono con decomposizione; più non arrossano con gli acidi, ed il prodotto non venne ulteriormente studiato.

Astronomia. — *La nuova zona rossa coronale, fotografata dalla Missione italiana nell'eclisse solare del 1914.* Nota del Socio A. Riccò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Berliner Berichte, 46 (1913), 1149.

(2) ibid., 48 (1915), 174.