

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

essendo

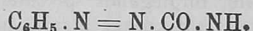
$$(V_1) = \frac{100}{M_1 + M_2} V_1 \quad \text{e} \quad (V_2) = \frac{100}{M_1 + M_2} V_2;$$

perchè il componente in predominanza deve esercitare maggiore compressione sull'altro, che questo su quello.

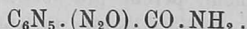
In questo senso sarebbero corrette le tabelle dei pesi specifici di Gossner — per i componenti allo stato legato — ed i pesi specifici dei cristalli misti calcolati da Retgers.

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

Nella Nota precedente, sopra gli acidi azocarbonici, pubblicata nei Rendiconti dello scorso mese, ho accennato che l'ammide di Oscar Widman (2):



per ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica, addiziona nettamente un atomo di ossigeno, come fanno tutti gli azoderivati, per dare un prodotto che probabilmente si doveva considerare come uno dei due azossicomposti corrispondenti alla forma:



Le ulteriori esperienze che ho eseguite hanno dimostrato che la mia previsione era esatta.

Per preparare il nuovo prodotto, che rappresenta il primo derivato di un acido azossicarbonico:



che finora si conosca, si sciolgono a caldo 8 gr. dell'ammide di Widman in 30 cc. di acido acetico ed alla soluzione così ottenuta si aggiungono 10 cc. di acqua ossigenata al 30 % (peridrol Merck). Il liquido, intensamente colorato in rosso bruno, viene tenuto per circa una settimana alla temperatura di 40-45°, riscaldando il bagno dalle 8 del mattino alle 7 della sera. Dopo questo tempo la colorazione del liquido, che presenta ancora le reazioni dell'acido peracetico, ha diminuito notevolmente di intensità ed appare rosso aranciata. Per ricavare il prodotto che si è formato, si può versare il liquido in grandi vetri da orologio che si pongono nel vuoto, a

(1) Lavoro eseguito nel R. Laboratorio per le sostanze esplosive in Roma.

(2) Berliner Berichte, 28 (1895), 1927.

temperatura ordinaria, sopra calce: il solvente si evapora e rimane indietro una massa cristallina giallognola.

Oppure si può versare il liquido in circa 200 cc. di acqua; si separa una massa cristallina arauciata, semisolida che viene raccolta su filtro e seccata nel vuoto; il liquido acquoso si estrae con etere e lo strato eterico si lava con carbonato sodico allo scopo di togliere la maggior parte dell'acido acetico. Non bisogna però impiegare eccesso di carbonato, perchè questo può decomporre il prodotto che sta sciolto. Per evaporazione del solvente si ottiene una nuova quantità di sostanza che si riunisce alla prima. Per la purificazione, il prodotto secco nel vuoto, viene bollito un paio di volte con poco benzolo, nel quale anche a caldo è poco solubile. In tal modo rimane sciolta nel benzolo una piccola quantità di un olio giallo, che ha odore di nitrobenzolo, che poi si rapprende in una massa cristallina che non ho ancora esaminato. Non è improbabile che sia costituito del secondo isomero preveduto dalla teoria. Il prodotto rimasto insolubile in benzolo a freddo, si può ricristallizzare da acqua bollente, nella quale è abbastanza solubile, impiegando piccola quantità di nero animale, allo scopo di eliminare una traccia di resina che trattiene. Dopo un paio di ricristallizzazioni si ottengono magnifici aghi splendenti, lunghi qualche centimetro, lievemente colorati in bianco giallognolo. Fondono nettamente a 151°, con debole sviluppo gassoso. Il prodotto si può anche purificare da molto benzolo bollente; anche in questo caso si separa sotto forma di aghi che appaiono quasi bianchi, perchè più sottili, e che fondono alla stessa temperatura. Il prodotto è molto solubile in alcool ed acetone; poco solubile in etere a freddo.

La sostanza seccata nel vuoto diede all'analisi i seguenti numeri:  
gr. 0,1135 di sostanza fornirono cc. 24,3 di azoto a 11° e 759 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_7N_2O_2$
N	25,70	25,45

La combustione deve venire eseguita con molta cautela perchè la sostanza cede con grande facilità la maggior parte del suo azoto quando le fiamme sono ancora molto lontane.

Il prodotto bollito con acido solforico al 25 % passa prima in soluzione e poi si decompone con forte sviluppo di azoto; nello stesso tempo si forma fenolo.

Evidentemente per tale trattamento l'ammide viene dapprima saponificata e l'acido fenilazossicarbonico che si forma:



a caldo, perde anidride carbonica per dare solfato di fenildiazonio, che suc-



cessivamente si decompone nel solito modo. All'acido solforico più diluito e bollente, presenta una maggiore resistenza, tanto che anche dopo riscaldamento prolungato di alcuni minuti, per raffreddamento ricristallizza in gran parte inalterata. Nell'acido solforico concentrato a freddo si scioglie con colorazione giallo bruna, ma senza sviluppo gassoso. Dopo qualche tempo, per aggiunta di acqua, il liquido presenta le reazioni dei sali di fenildiazonio.

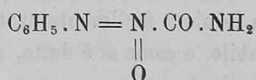
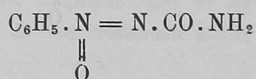
La fenilazossicarbonammide è invece molto sensibile all'azione degli alcali ed anche dei carbonati alcalini.

La soluzione acquosa, per ebollizione con  $\beta$ -naftolo, si mantiene incolore; ma se si aggiunge qualche goccia di carbonato sodico al liquido bollente, esso si colora immediatamente in rosso scarlatta, in seguito a formazione di benzolazonaftolo. Lo stesso si verifica per azione degli idrati alcalini. Aggiungendo all'ammide qualche goccia di potassa essa passa in soluzione; riscaldando il liquido si svolge ammoniacca (1).

Dopo raffreddamento, la soluzione per trattamento con  $\beta$ -naftolo fornisce immediatamente benzolazonaftolo purissimo. Versando sopra l'ammide potassa metilica, essa passa del pari in soluzione con lieve sviluppo gassoso; aggiungendo etere si separano cristalli gialli che con  $\beta$ -naftolo si comportano nell'identico modo.

Che veramente si tratti dell'azossicomposto corrispondente all'ammide di Widman, viene provato dal fatto che per moderata riduzione il primo si può nuovamente trasformare nella seconda, come si dirà più avanti.

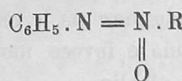
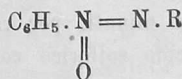
Siccome la fenilazocarbonammide di partenza rappresenta un azoderivato asimmetrico, come ho dimostrato nei precedenti lavori, ad essa corrispondono due azossicomposti isomeri:



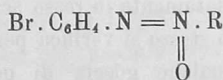
e per decidere quale delle due forme spetta al derivato da me ottenuto, sono ricorso al metodo che ho impiegato con buon successo in tutti i casi finora studiati e che consiste nello studiare il comportamento della sostanza,

(1) È noto che anche l'ammide di Widman  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  può dare sali; perciò è molto probabile che per azione della potassa a freddo anche l'azossiammide possa in una prima fase fornire un sale potassico:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHK}$ , tanto che acidificando il liquido si riottiene l'ammide di partenza. Solamente per ulteriore azione dell'alcali, questa viene saponificata con formazione del sale dell'azossiacido.

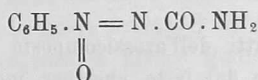
rispetto all'azione del bromo; come risulta infatti da tutte le esperienze eseguite, dei due isomeri:



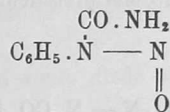
solamente il secondo per azione di questo metalloide, fornisce il *p*-bromo-derivato:



mentre invece il primo rimane inalterato. Ora, l'azossiammide da me preparata, trattata con bromo, senza impiego di solvente, a temperatura ordinaria, rimane indifferente all'azione dell'alogeno e perciò, delle due possibili, ad essa spetta la forma:



Il composto, come si vede, è anche isomero con la nitrosammide della fenilurea:

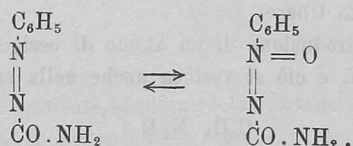


preparata da Walther e Wlodkowski (1); questa fonde a 95°, è molto alterabile e bollita con acqua fornisce facilmente azoto e fenolo. La fenilazossicarbonammide è molto stabile, e come si è detto, si purifica benissimo ricristallizzandola dall'acqua bollente.

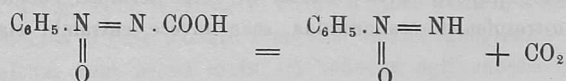
Per trasformare l'azossiammide nel prodotto di partenza, vale a dire nella fenilazocarbonammide di Widman, la si scioglie a freddo in etere; è necessario impiegare molto solvente data la sua piccola solubilità ed il liquido si versa sopra un po' di amalgama di alluminio. Si nota un lieve sviluppo d'idrogeno e quando la riduzione è compiuta, a temperatura ordinaria, si filtra il liquido incolore nel quale si aggiunge poco per volta ossido di mercurio preparato di recente e secco. Le prime porzioni dell'os-

(1) Journal f. pr. Chemie, (2), 59, 282.

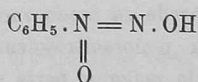
sido vengono prontamente ridotte e quando il giallo dell'ossido rimane persistente si filtra di nuovo e si evapora la soluzione che da incolore è diventata gialla. Rimane indietro una massa cristallina, di colore aranciato, che purificata dall'acqua bollente fonde nettamente a 114° e che possiede tutti i caratteri dell'ammidide di Widman. Per riduzione dunque l'azossiderivato ha perduto nettamente l'atomo di ossigeno che si era addizionato per azione dell'acqua ossigenata all'ammidide; questo fatto, che porta una nuova conferma alla formula di struttura da me assegnata alla sostanza, dimostra anche che la trasformazione è invertibile, nel senso rappresentato dallo schema:



Per quanto riguarda la struttura dell'idrato del diazocomposto che in una prima fase si forma dall'azossiacido, in seguito a perdita di anidride carbonica, siccome la reazione non avviene di mezzo acido (e perciò in questo caso è da escludersi la formazione intermedia di un sale di fenildiazonio) ma bensì in soluzione alcalina, è naturale che una volta stabilita la costituzione dell'azossiderivato di partenza, si debba pensare alla forma di un imminonitrobenzolo:

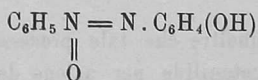


perfettamente corrispondente a quella che io ho assegnata alla cosiddetta nitrosifenilidrossilammina, da me ottenuta anche per azione dell'idrossilammina sul nitrobenzolo:



Ed è pure noto che un sale dell'idrato di diazobenzolo è stato preparato da Bamberger facendo reagire la sodioammide sul nitrobenzolo.

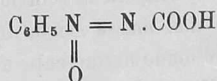
Ad una tale formola per un idrato di diazobenzolo ha accennato per la prima volta Kekule ed in seguito anche Eug. Bamberger, ed essa è resa probabile anche dallo studio dei prodotti di ossidazione dell'azossifenolo:



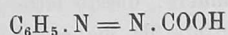
ed ai quali accennerò in una prossima pubblicazione.



Fin da ora dirò che i sali dell'acido:

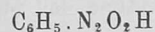
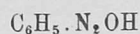
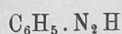


sono molto più stabili di quelli del corrispondente azoacido:



e che l'azossiacido stesso, sebbene molto alterabile, può esistere per qualche tempo anche allo stato libero.

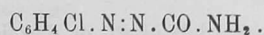
Si vede che l'introduzione di un atomo di ossigeno aumenta la stabilità di questi prodotti, e ciò si verifica anche nella serie:



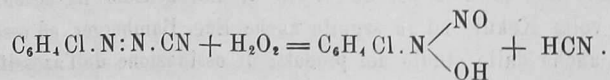
la stabilità dei cui termini cresce con l'aumentare del numero degli atomi di ossigeno. Il primo si scinde immediatamente in benzolo ed azoto, come ha trovato Widman; gli idrati dei diazocomposti, come ha trovato Hantzsch, possono esistere allo stato libero, almeno per qualche tempo, in soluzione acquosa; i due composti corrispondenti al terzo termine, l'acido diazobenzolico e la nitrosifenilidrossilammina, sono invece entrambi stabili e ben definiti.

Le reazioni descritte in queste Note permettono anche di chiarire alcune altre trasformazioni osservate da Eugenio Bamberger <sup>(1)</sup> e che egli non è riuscito a spiegare in modo soddisfacente.

Egli ha trovato infatti che l'ossidazione del cianuro di p clorodiazobenzolo con acqua ossigenata procede *in modo inaspettato* perchè invece della clorofenilnitrammina si forma p-cloronitrosifenilidrossilammina, sebbene in non grande quantità, perchè la maggior parte si trasforma nell'ammide:



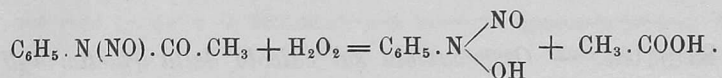
Questa ossidazione corrisponde, secondo Bamberger, all'eguaglianza:



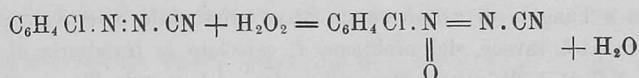
Bamberger aggiunge inoltre che tale processo ricorda l'ossidazione che subisce anche la nitrosoacetanilide per azione dell'acqua ossigenata e che

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte. 45 (1912), 2054.

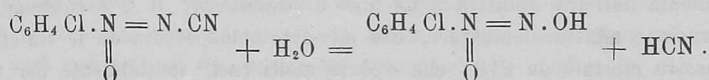
conduce del pari alla corrispondente nitrosoidrossilammina:



Si comprende subito che anche in questo caso Bamberger non ha veduto chiaro, e che invece le reazioni si spiegano nel miglior modo ammettendo che dal cianuro si formi in una prima fase l'azossicomposto:



il quale viene successivamente idrolizzato con formazione di nitrosifenilidrossilammina alla quale, anche per questa ragione, si deve assegnare la formola di struttura da me stabilita:



Il Bamberger, senza tenere conto dei fatti sperimentali, preferisce a secondo che gli garba, l'una o l'altra forma per la nitrosifenilidrossilammina; così p. es. a pag. 2055 dello stesso lavoro si giova della mia formola quando riporta, tentando di farle passare come sue, alcune eguaglianze che io aveva stabilite alcuni anni prima di lui (<sup>1</sup>), sebbene egli sapesse perfettamente che sono mie, perchè più volte egli mi ha scritto in proposito.

Che poi non si debba ammettere che in una prima fase possa formarsi l'idrato del diazocomposto, lo si comprende dal fatto che in questo caso dovrebbe formarsi il corrispondente acido diazobenzolico.

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. XIV (1905), 2° sem., pag. 658.

**Biologia.** — *Esistono diverse razze di fillossera della vite?*  
Nota di B. GRASSI e M. TOPI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.