

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

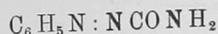
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

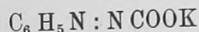
Chimica. — *Azossiammidi e diazocomposti*. Nota di ANTONIO PIERONI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(1)</sup>.

La fenilazocarbonammide fu ottenuta la prima volta da O. Widman <sup>(2)</sup> per spontanea trasformazione del nitrosifenilsemicarbazide ed in seguito per ossidazione del fenilsemicarbazide con permanganato in presenza di acido solforico. Più tardi Thiele <sup>(3)</sup> consigliò di eseguire l'ossidazione con permanganato in ambiente neutro, cioè in presenza di solfato di magnesio e quindi di portare in soluzione il biossido di manganese e l'idrato di magnesio formatosi con anidride solforosa.

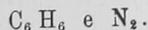
Io ò creduto opportuno di sostituire con l'acido ossalico l'anidride solforosa, che durante la reazione viene in parte ossidata ad acido solforico, il quale decompone l'ammide formatasi. Soltanto pochi anni or sono Angeli <sup>(4)</sup> riprese lo studio di detta ammide:



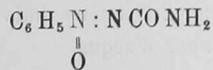
e dimostrò che questa si decompone in presenza di potassa caustica per dare in un primo tempo:



sale molto instabile che a sua volta reagisce con l'alcali libero per dare carbonato di potassio e fenildimide;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N H} \rightarrow$  e quindi



Dimostrò inoltre che allo stesso modo di tutti gli azoderivati l'ammide di Widman, trattata con acqua ossigenata, in soluzione di acido acetico glaciale dà l'azossiderivato corrispondente:



Composto di grande interesse poichè à stretta analogia con i derivati del diazobenzolo; in ambiente alcalino esso reagisce anche più prontamente e nettamente degli stessi composti diazoici, così con il  $\beta$  naftolo dà l'azoderivato corrispondente dal caratteristico colore rosso scarlatto.

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 5 settembre 1921.

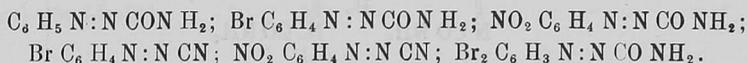
<sup>(2)</sup> B. 28, 1925.

<sup>(3)</sup> l. c. 2599.

<sup>(4)</sup> R. A. L., 26, I, sem. 207 (1917).

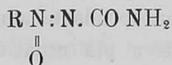
Allo scopo di generalizzare le interessanti reazioni accennate e di portare un certo contributo alla tanto dibattuta questione riguardante la struttura ed il comportamento dell'idrato di diazobenzolo, è creduto opportuno intraprendere lo studio di altre ammidi e di alcuni nitrili.

Qui mi limito ad esporre brevemente i risultati ottenuti con le seguenti sostanze:

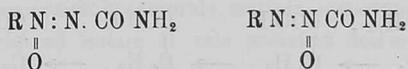


La bi- la mono bromo e la nitroazocarbonammide vennero da me preparate con metodi differenti da quello seguito da Widman per la sua ammidi, metodi che verranno descritti in altra parte.

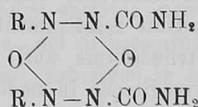
Ad eccezione della bibromofenilazocarbonammide tutte le altre più o meno facilmente per azione dell'acqua ossigenata in acido acetico glaciale, diedero l'azossiderivato corrispondente alla formula generale



Per quello che si sa dopo i lavori di Angeli sulla costituzione degli azossi composti (1) devono esistere le due forme isomere:



ma poichè le ricerche dirette nel senso di ottenerle finora non condussero al voluto risultato e nel dubbio che gli azossiderivati ottenuti corrispondessero a sostanze più complesse esprimibili p. es. con la formula

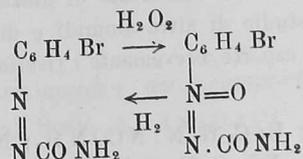


o con altre simili è voluto determinare il peso molecolare della fenilazossicarbonammide il quale risultò di 160, mentre il calcolato per  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OCONH}_2$  è 165.

La costituzione della p.bromofenilazossiammide è stata anche riconfermata dalla facilità con la quale si lascia ridurre. La sua soluzione acquosa alcoolica trattata con polvere di zinco ed acido acetico si decolora immediatamente; se al liquido filtrato si aggiunge permanganato di potassio in quantità sufficiente si depono la p. bromofenilazocarbonammide cristallizzata in sottili aghi di colore giallo aranciato.

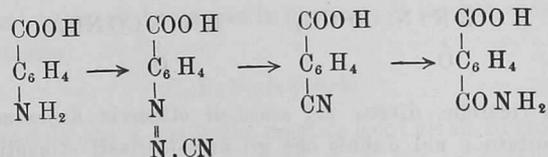
(1) G. Ch. XLVI, II, pag. 67.

Dunque la trasformazione dell'una sostanza nell'altra si ottiene con relativa facilità nel senso rappresentato dallo schema:



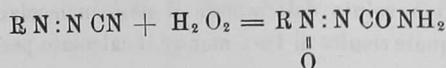
Devo ancora aggiungere a proposito di questa azossiammide che essa reagisce in soluzione acquosa con ipobromito di potassio senza sviluppo gassoso, il prodotto della reazione con  $\beta$  naftolo si colora in bruno, successivamente dà un leggero sviluppo gassoso e formazione di bromofenilazo $\beta$ -naftolo. Mi riservo di studiare ulteriormente questa reazione.

La p. nitrozossicarbonammide, che si ottiene al solito modo per azione dell'acqua ossigenata sull'amide corrispondente sciolta in acido acetico glaciale è meno stabile della corrispondente amide bromurata. Ciò è dovuto al gruppo  $\text{NO}_2$  che più stabile e più negativo dell'azossigruppato tende ad eliminarlo; per una ragione analoga gli acidi p. e m. aminobenzoici, trattati opportunamente con nitrito di sodio e cianuro di potassio, anche se si opera a  $-7^\circ$ , danno luogo spontaneamente alle trasformazioni seguenti:

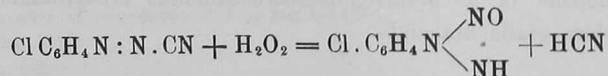


mentre la p. nitro e la p. bromoanilina trattate allo stesso modo a  $0^\circ$ , danno il diazonitrile corrispondente relativamente stabile.

Il p. nitro e p. bromonitrile (forme anti) sciolti in acido acetico e trattati con acqua ossigenata reagiscono in modo analogo secondo la reazione seguente:

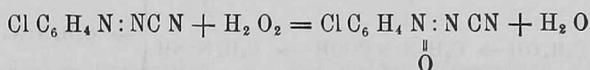


Bamberger e O. Baudisch <sup>(1)</sup> trattarono in ambiente neutro con acqua ossigenata il p. clordiazobenzolo, ottennero per la massima parte la p. cloroazocarbeneammide e piccole quantità di nitrosifenilidrossilammide la cui formazione fu dai citati autori spiegata con l'equazione seguente:

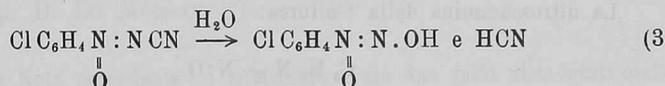


<sup>(1)</sup> B. 45, 2154.

ma per i fatti da me stabiliti questa interpretazione non è esatta; più conforme alla realtà è quella data da Angeli (1). Egli prevede che si doveva formare prima l'azossinitrile



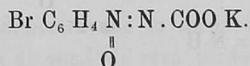
da cui per idrolisi



La 2 — 4 bibromofenilazocarbonammide nelle ordinarie condizioni di esperienze non dà l'azossiderivato corrispondente; evidentemente il carattere, il numero, e la posizione dei sostituenti nel gruppo benzenico esercitano una grande influenza sulla capacità del diazogruppo ad aggiungere stabilmente un atomo d'ossigeno.

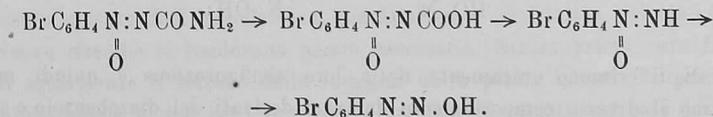
Tutte le azossiammidi qui descritte, mostrano una grande analogia coi diazocomposti; oltre reagire con il  $\beta$  naftolo reagiscono come questi col pirrolo e derivati, compreso l'indolo, coi fenoli, con l'etere acetacetico, col nitroetano, ma di queste reazioni mi occupo particolarmente in altra Nota.

Della p. bromoazossicarbonammide trattata opportunamente con potassa caustica, sono riuscito ad isolare il sale potassico dell'acido corrispondente

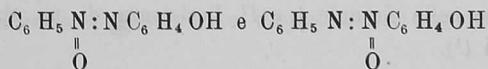


che è il sale del primo azossiacido noto.

Questo con gli acidi svolge anidride carbonica, con il  $\beta$  naftolo manifesta intensamente la reazione dei diazocomposti; così resta dimostrato che le azossiammidi con gli alcali, subiscono le seguenti trasformazioni:



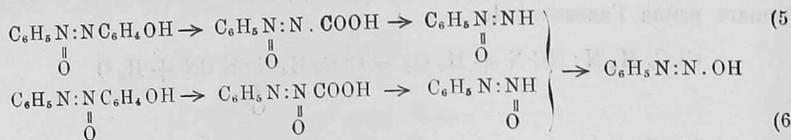
È noto che i due isomeri



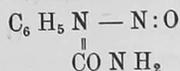
per ossidazione danno entrambi  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:NOH}$ .

(1) R. A. L. LXXVI, 1° sem., pag. 212.

A cui si deve arrivare attraverso le trasformazioni:

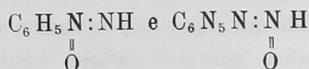


La nitrosoammina della fonilurea:



in ambiente alcalino con  $\beta$  naftolo dà, come i diazoderivati e le azossiammidi il fenilazonaftolo.

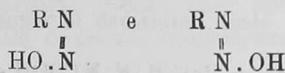
Tutto dunque induce a credere che possano esistere i due isomeri:



Cosicchè, come già ammise Angeli, i diazotati normali sarebbero rappresentati dalle formule generali



Hantzsch ammette invece che ai diazotati normali ed agli iso corrispondano rispettivamente le formule:



le quali differiscono unicamente dalla loro configurazione e quindi male spiegano il diverso comportamento dei vari derivati del diazobenzolo e specialmente la grande facilità con cui diazotati normali prendono parte a molte reazioni. Questa invece è resa più comprensibile se si ammette nei diazotati, come è espresso nelle formule I e II l'esistenza di un sistema di doppi legami gemelli (1).

(1) La presente Nota coi relativi dati sperimentali verrà pubblicata per esteso in altro periodico.