

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

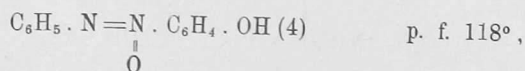
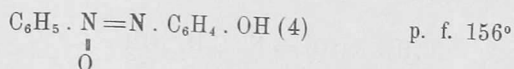
Seduta del 3 giugno 1922.

V. VOLTERRA, Vicepresidente.

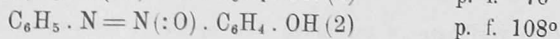
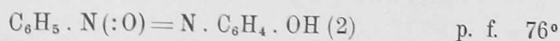
MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *Ricerche sopra gli azossifenoli.* Nota del Socio
A. ANGELI, DINO BIGIAVI e GINO CARRARA.

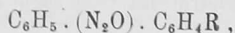
Come è stato dimostrato in precedenti lavori, anche gli azossifenoli, al pari degli azossiderivati in genere, possono presentarsi nelle due forme isomere ⁽¹⁾: nel caso particolare del para-azossifenolo si hanno i due termini:



il primo dei quali è identico a quello che E. Bamberger ottenne in piccolissima quantità per azione degli alcali sopra il nitrosobenzolo. Senza dubbio sono da considerarsi come isomeri e non già stereoisomeri, come dapprima supponeva Bamberger ⁽²⁾, anche i due derivati ortosostituiti:



Nel caso degli azossiderivati



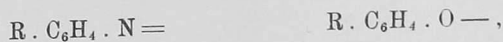
⁽¹⁾ R. A. L. 23 (1914), 1° sem., pag. 557; R. A. L., 23 (1914), 2° sem., pag. 30.

⁽²⁾ Berliner Berichte, 35 (1902), pag. 1614.

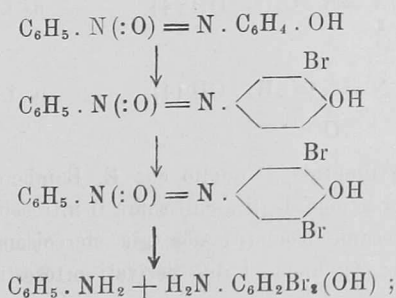
dove R rappresenta gruppi alcoolici od aromatici, alogeni, residuo nitrico, solfonico, carbossilico ecc., in generale riesce molto facile lo stabilire in modo rigoroso a quale dei due atomi di azoto è fissato l'atomo di ossigeno, studiando principalmente il loro comportamento rispetto al bromo oppure all'acido nitrico: a parità di condizioni, infatti, reagisce con questi reattivi, per dare prodotti di sostituzione, solamente l'anello aromatico congiunto all'azoto trivalente,



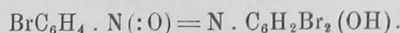
Ma nel caso degli azossifenoli e dei loro eteri questo metodo non si può applicare, giacchè, al pari dell'atomo di azoto trivalente, anche l'atomo di ossigeno, sotto forma di ossidrilie ovvero di ossietile:



può favorire per conto suo l'entrata dell'alogeno ovvero dei gruppi nitrici nell'anello aromatico al quale l'O — è immediatamente congiunto. Perciò, contrariamente a quanto si verifica per le altre coppie di azossicomposti isomeri, tutti e due i p-azossifenoli reagiscono con bromo; e lo stesso fanno anche i loro eteri etilici, che entrambi forniscono monobromoderivati, i quali per caso fondono quasi alla stessa temperatura. Solamente studiando i prodotti di demolizione dei derivati così ottenuti, è possibile anche in questi casi risalire alla struttura del composto di partenza, come p. es. venne fatto per il p-azossifenolo p. f. 156°:



abbiamo potuto verificare in tal modo che anche il tribromo-p-azossifenolo per riduzione fornisce lo stesso bibromoparaamminofenolo (assieme con p-bromoanilina) e perciò la sua struttura è la seguente:



Ma se per questo mezzo è sempre possibile fissare in modo sicuro la struttura degli azossifenoli, si deve anche riconoscere che il metodo è lungo,

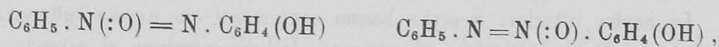
laborioso, e richiede nella maggior parte dei casi quantità di prodotti piuttosto rilevanti. Questa difficoltà viene accresciuta dal fatto che spesso riesce oltremodo difficile separare un isomero dall'altro: infatti, se torna agevole isolare per cristallizzazione dai solventi l'isomero meno solubile, alle volte è quasi impossibile ottenere allo stato di purezza l'isomero più solubile ed a più basso punto di fusione, che simultaneamente si forma; esso si separa sempre con quantità variabili del primo e, ripetendo le cristallizzazioni frazionate, non è raro il caso di pervenire nuovamente alla forma che fonde più alta, mentre l'isomero che si tenta di isolare finisce per rimanere in gran parte sciolto nelle acque madri. In alcuni casi ci fu possibile superare questa difficoltà trasformando gli azossifenoli nei corrispondenti derivati benzilici, che in generale cristallizzano bene e sono meno solubili dei prodotti di partenza. Infatti solamente in questo modo fu possibile isolare allo stato di purezza il p-azossifenolo p. f. 118°. Anche questo metodo però è molto laborioso e richiede del pari che si possa disporre di una certa quantità di prodotti.

Per tutte queste ragioni, allo scopo di poter isolare oppure di meglio caratterizzare entrambi gli isomeri in modo più sollecito, ed anche operando su piccole quantità di sostanza, abbiamo giudicato opportuno di intraprendere una ricerca sistematica sopra il comportamento, rispetto ad altri reattivi, di alcuni azossifenoli di costituzione ben definita.

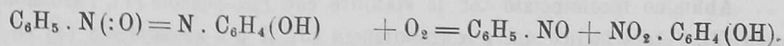
A tale scopo, ancora lo scorso anno ⁽¹⁾, venne studiata l'azione del permanganato sopra la soluzione alcalina dei due p-azossifenoli: nel mentre entrambi, per azione prolungata di questo reattivo, finiscono col trasformarsi in gran parte nel sale di isodiazobenzolo:



si è potuto osservare che essi differiscono in modo notevole rispetto alla resistenza che presentano all'ossidante. Dei due isomeri infatti:



solamente il primo (p. f. 156°) scolora immediatamente il permanganato e nello stesso tempo si avverte l'odore caratteristico del nitrosobenzolo e successivamente quello di nitrobenzolo. Ad ossidazione finita, nel liquido, di color giallo dorato, si riscontra isodiazobenzolo: il color giallo molto probabilmente è dovuto ad una reazione secondaria che procede nel seguente modo:



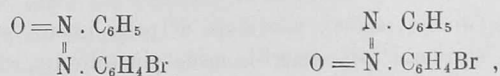
⁽¹⁾ G., 57 (1921), I, pag. 35.

Così si spiega la formazione di nitrosobenzolo, mentre la colorazione del liquido sarebbe dovuta a piccole quantità di p-nitrofenolo.

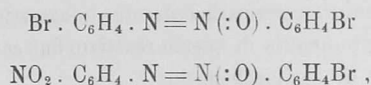
Il secondo isomero invece (p. f. 118°) presenta una grande resistenza all'azione del permanganato; l'ossidazione non è completa se non dopo alcune ore. Questo diverso comportamento presenta quindi un mezzo molto facile per avere allo stato puro l'isomero che fonde a 118°, la separazione del quale, come si è detto, si era potuta realizzare prima solamente per mezzo dei derivati benzoilici.

Naturalmente in questo modo si ha l'inconveniente di perdere, perchè viene distrutta dall'ossidante, una porzione non piccola dall'isomero p. f. 156°, mentre l'altra parte del medesimo si ottiene facilmente, perchè, essendo meno solubile, è il primo che ricristallizza dai solventi ed allo stato quasi puro.

Questa differenza di comportamento, rispetto agli ossidanti, degli azossifenoli isomeri rammenta le differenze, che a suo tempo vennero descritte, che gli isomeri monosostituiti presentano all'azione degli alogeni e dell'acido nitrico. Nel caso p. es. dei due derivati parasostituiti:



solamente il secondo fornisce con tutta facilità i corrispondenti prodotti del pari parasostituiti:

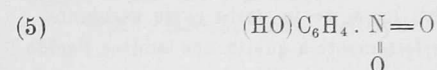
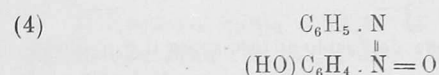
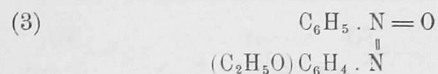
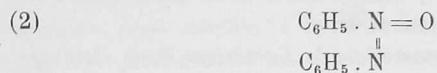


mentre il primo rimane inalterato. Ciò dimostra che l'atomo di ossigeno dell'azossigruppò, nel mentre protegge dall'azione degli alogeni e dell'acido nitrico l'anello aromatico unito allo stesso atomo di azoto, esercita altresì una azione protettiva sullo stesso anello rispetto all'azione del permanganato.

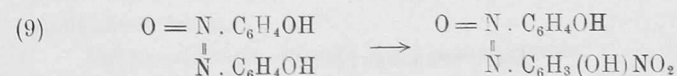
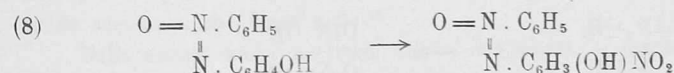
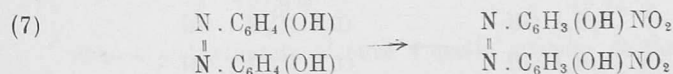
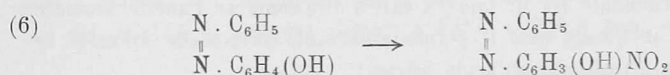
Le nostre ulteriori ricerche hanno confermato che questa influenza protettiva, esercitata dall'atomo di ossigeno dell'azossigruppò, si estende anche all'azione dell'acido nitroso, quando si operi a freddo e in soluzione diluita; in questo caso però si ha il vantaggio, che nel mentre uno degli azossifenoli isomeri si riottiene inalterato, l'altro, invece di esser distrutto, viene trasformato in un nitroderivato, che, in generale, si può facilmente caratterizzare: la reazione procede rapida e pochi decigrammi del prodotto di partenza sono per lo più sufficienti per fissarne senz'altro la struttura.

Abbiamo incominciato con lo stabilire che l'azobenzolo (1), l'azossiben-zolo (2), l'etere etilico del p- α -azossifenolo (3), il p- β -azossifenolo (4) ed il p-nitrofenolo (5) rimangono inalterati, quando alla loro soluzione in acido

acetico glaciale si aggiunge poco per volta e a freddo un eccesso di nitrito sodico:



Invece abbiamo potuto constatare che il p-ossiazobenzolo (6), il p-p'-diossiazobenzolo (7), il p- α -azossifenolo (8) ed il p-p'-diossiazossibenzolo (9), a parità di trattamento, forniscono con tutta facilità nitroderivati, nei quali i gruppi nitrici occupano sempre le posizioni orto rispetto all'ossidrile:



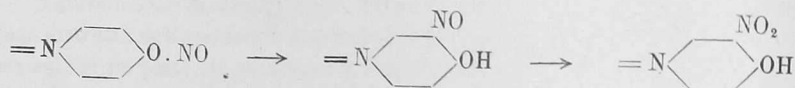
Ciò dimostra dunque che, *per reagire con l'acido nitroso, non è sufficiente che l'anello aromatico contenga un ossidrile, ma che invece è necessario che l'anello che porta l'ossidrile sia altresì congiunto ad un atomo di azoto trivalente:*



Si tratta dunque di una influenza concomitante del gruppo ossidrilico e dell'atomo di azoto situati in posizione para ad uno stesso anello aromatico.

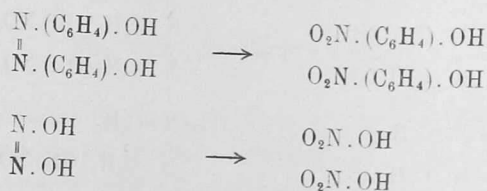
Diremo poi fino da ora che è poco probabile che in una prima fase si formi un nitrito all'azoto e che poi il residuo nitroso migri all'atomo di carbonio in posizione meta, perchè, come è noto, queste migrazioni si compiono sempre verso le posizioni orto oppure para: in questo caso il residuo nitroso potrebbe tutto al più portarsi prima all'ossidrile situato in para e da qui migrare successivamente alla posizione orto.

Molto più semplice è invece l'ammettere la formazione di un etere nitroso che poi passa a o-nitrosoderivato ed infine a nitrocomposto:



Accenneremo infine che, nell'azione dell'acido nitroso sopra il p-p'-diossiazobenzolo, assieme al dinitroderivato si forma anche del p-nitrofenolo e ciò dimostra che in questo caso il reattivo ha agito in parte come ossidante.

Questa ossidazione corrisponde perfettamente a quella che subisce l'acido iponitroso per azione del permanganato, operando prima in soluzione alcalina (formazione di nitrito), e successivamente in soluzione acida (formazione di nitrato); e procede in modo conforme anche alla regola stabilita da uno di noi, secondo la quale i due sostituenti situati in posizione para ovvero orto di un anello aromatico si comportano in alcune reazioni come se fossero congiunti direttamente fra di loro⁽¹⁾, vale a dire come se l'anello aromatico non esistesse: in questo caso il p-diossiazobenzolo corrisponde all'acido iponitroso ed il p-nitrofenolo all'acido nitrico:

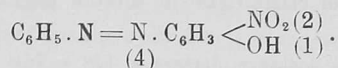


DATI SPERIMENTALI.

L'azocomposto oppure l'azossiderivato vennero sciolti a freddo nella sufficiente quantità di acido acetico glaciale e quindi trattati, a temperatura ordinaria, poco per volta con nitrito sodico in polvere: per ogni ossidrile contenuto nel composto di partenza, si presero circa due molecole di nitrito. Ad operazione finita, per aggiunta di acqua, si ottengono, a seconda dei casi, o il prodotto di partenza inalterato ovvero i prodotti di reazione, che facilmente si possono purificare ed identificare.

⁽¹⁾ R. A. L., 26 (1917), 1° sem., pp. 480 e segg.

Nitroazofenolo ottenuto dal p-azofenolo:



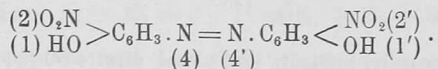
Solubile in alcali e riprecipabile con acido carbonico dalla soluzione alcalina; poco solubile in ligroina, molto in benzolo da cui cristallizza in pagliuzze giallo-chiare che fondono nettamente a 128°.

Gr. 0,0723 di sostanza dettero cc³. 10,6 di N, a 12°,5 e 749 mm.

Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ O ₃ N ₃
N 17,28 %	17,28 %

È identico a quello ottenuto da Nölting⁽¹⁾ per azione del cloruro di diazobenzolo sopra l'orto-nitrofenolo e da Hewitt⁽²⁾ per nitratura con acido nitrico a 40° del p-azofenolo.

Dinitrodiossiazobenzolo ottenuto dal p-p'-diossiazobenzolo:



Poco solubile in etere, alcool, benzolo. Cristallizza lentamente da acido acetico glaciale in aghetti giallo-verdastri lucenti che schiariscono disseccandosi e fondono con decomposizione a 236°, annerendo 3 gradi prima.

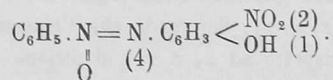
Gr. 0,1136 di sostanza dettero, a 13°,7 e 746,8 mm., cc³. 17,7 di N.

Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₈ O ₆ N ₄
N 18,26 %	18,42 %

Esso è probabilmente identico a quello ottenuto da Robertson⁽³⁾ per azione dell'acido nitrico concentrato sopra il p-p'-diossiazobenzolo sciolto in acido acetico, e che fonde a 240°.

Dalle acque madri acetiche, diluite con acqua, si estrae con etere il p-nitrofenolo, che dopo diverse cristallizzazioni da benzolo si ha in aghi giallo-chiari fondenti a 113°.

Nitroazossifenolo ottenuto dal p-α-azossifenolo:



Molto solubile in alcool e benzolo. Cristallizza da benzolo in cristallini tabulari romboedrici giallo-verdastri trasparenti, che danno una polvere

(1) Berliner Berichte. 20. 2997.

(2) Soc., 77, pag. 99.

(3) Soc., 103, pag. 1473.

giallo-chiara. Dall'alcool cristallizza in minute pagliuzze verdastre. Fonde nettamente a 125°.

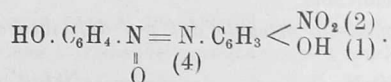
I. Gr. 0,1127 di sostanza dettero, a 11° e 758 mm., cc³. 15,3' di N.

II. Gr. 0,0608 di sostanza dettero, a 11°,5 e 750 mm., cc³. 8,3 di N.

III. Gr. 0,1572 di sostanza dettero gr. 0,0528 di H₂O e gr. 0,3223 di CO₂.

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per C ₁₂ H ₉ O ₄ N ₃
C	—	—	55,93 %	55,58 %
H	—	—	3,75 %	3,5 %
N	16,26 %	16,19 %	—	16,22 %

Nitrodiossiazossibenzolo ottenuto dal p-p'-diossiazossibenzolo:



Aghi giallo-rossastri brillanti dall'alcool diluito 60 %, minute pagliuzze rossastre dall'alcool concentrato, che danno una polvere aranciata. Fonde, con forte decomposizione, a 193°.

Gr. 0,1376 di sostanza dettero, a 12° e 745,5 mm., cc³. 17,92 di N.

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ O ₅ N ₃
N	15,30 %	15,27 %

Continueremo lo studio di queste reazioni.

Geometria. — Sui complessi covarianti di tre complessi lineari a due a due in involuzione. Nota II del Corrispond. LUIGI BERZOLARI.

6. Consideriamo una generatrice del regolo S', e tra le sue equazioni (4) e la (6) eliminiamo x₁ e x₃. Scrivendo che l'equazione risultante è identicamente soddisfatta rispetto ad x₂ e x₄, si ottiene per λ l'unica equazione quadratica

$$(10) \quad p_{31}(p_{12} - p_{34})\lambda^2 - (p_{31}^2 - p_{24}^2)\lambda - p_{24}(p_{12} - p_{34}) = 0,$$

il cui discriminante, eguagliato a zero, dà

$$(11) \quad (p_{31}^2 - p_{24}^2)^2 + 4p_{31}p_{24}(p_{12} - p_{34})^2 = 0,$$

ossia

$$(11') \quad \Theta \equiv K_2^2 K_3^2 + K_3^2 K_1^2 + K_1^2 K_2^2 = 0.$$