

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

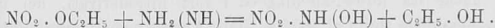
Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1905.

*Chimica.* — *Sopra la nitrurazione delle ammine.* Nota del  
Corrispondente ANGELO ANGELI e di GIUSEPPE MARAGLIANO.

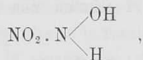
Alcuni anni addietro uno di noi ha dimostrato che facendo reagire il nitrato di etile sopra l'idrossilammina, in presenza di etilato sodico oppure di sodio metallico, facilmente si ottiene il sale di un nuovo acido dell'azoto al quale con tutta probabilità spetta la formola:



e la cui formazione si potrebbe rappresentare, nella maniera più semplice, per mezzo dell'eguaglianza:



In tal modo il sale sarebbe da considerarsi come derivato della *nitro-idrossilammina*:

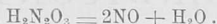


ma lo studio delle sue trasformazioni ha reso molto probabile che esso possieda la costituzione:



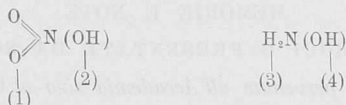
secondo cui esso dovrebbe venir riguardato come l'*ossima dell'acido nitrico*.

Esso rappresenta un idrato del biossido di azoto bimolecolare:



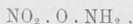
Allo scopo di chiarire il meccanismo secondo cui si forma questa interessante sostanza, e non potendo far reagire direttamente l'acido nitrico sopra l'idrossilammina (giacchè in tal modo non si ottengono che i suoi prodotti di decomposizione), noi abbiamo intrapreso lo studio di altre reazioni le quali, come era da prevedersi, dovevano procedere in modo analogo.

Nella reazione fra l'acido nitrico (sotto forma di etere) ed idrossilammina:



l'eliminazione di una molecola di acqua, come subito si comprende, può compiersi in differenti maniere.

a) L'eliminazione dell'acqua può avvenire fra l'ossidril nitrico (2) e l'ossidril dell'ossiammoniacca (4) ed in questo caso si arriverebbe ad una anidride della forma:

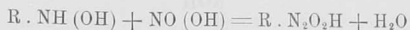


nella quale figura ancora intatto il residuo amminico; ma questa ipotesi è in contraddizione col comportamento della sostanza e con tutte le reazioni finora studiate. D'altra parte questa possibilità, come si vedrà più avanti, è stata esclusa anche in modo diretto.

b) Una molecola di acqua può eliminarsi fra l'ossidril nitrico (2) e l'idrogeno amminico (3). In tal modo sarebbe necessaria la presenza del gruppo ossietilico, la qual cosa non è conforme alla verità giacchè la reazione si può compiere anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, nei quali non figura più l'ossidril unito al residuo  $\text{NO}_2$ . Ancora a suo tempo infatti, venne studiata l'azione dell'idrossilammina sopra il nitrobenzolo e si è potuto constatare che anche in questo caso i due atomi di azoto si uniscono direttamente fra di loro; invece di alcool si elimina una molecola di acqua con formazione di sali degli acidi (1):



che sono identici ai composti preparati da Eugenio Bamberger facendo reagire l'acido nitroso sopra le idrossilammine (2):



(1) Angeli, Berliner Berichte 29, pag. 1884.

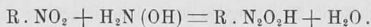
(2) Bamberger, ibid. 27, pag. 1518.

e perciò costituiti come gli acidi bisnitrosilici di A. von Baeyer e le isonitrammine di W. Traube.

Questi sali differiscono da quelli dell'acido nitroidrossilamminico perchè al posto di un ossidrile contengono il residuo R:



e la loro formazione, per analogia, si può rappresentare per mezzo della equazione:



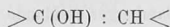
Ciò dimostra che non è necessaria la presenza dell'ossidrile nitrico. Per brevità nei casi (a) e (b) si è trascurata la possibilità che l'idrossilammina



possa assumere la forma di un ossido



le quali starebbero fra di loro come le forme enolica



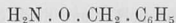
e chetonica



secondo le quali possono reagire alcuni composti del carbonio.

c) Finalmente l'anidificazione potrà compiersi fra un atomo di ossigeno del residuo nitrico (1) e l'idrogeno amminico (3).

Per verificare sperimentalmente tale possibilità noi abbiamo dapprima preso in esame gli eteri dell'idrossilammina e precisamente la benzilidrossilammina:



dove manca l'ossidrile e perciò l'atomo di ossigeno non può più assumere la forma di ossido. Le esperienze eseguite in proposito ancora non ci condussero a risultati definitivi perchè tali sostanze, che si possono riguardare anche come ammine, reagiscono in maniera oltremodo lenta sopra gli eteri dell'acido nitrico. Perciò, allo scopo di stabilire se la reazione fra l'ossigeno (1) e l'idrogeno (3) può compiersi anche in assenza del residuo ossidrilico, caratteristico dell'idrossilammina e dei suoi derivati, noi siamo ricorsi ad una ammina qualunque, l'anilina:



che trattammo con nitrato di etile:



L'esperienza è oltremodo semplice e procede netta.

Alla soluzione, in etere assoluto, di quantità equimolecolari di anilina e nitrato di etile venne aggiunto sodio ridotto in fili. Il sodio va lentamente sciogliendosi con lieve sviluppo gassoso e dopo qualche tempo si forma una polvere bianca che venne lavata con etere ed asciugata nel vuoto.

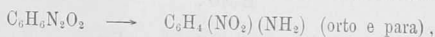
Per riscaldamento esplose. È molto solubile nell'acqua e la soluzione per trattamento con cloruro di bario dà un precipitato bianco che venne purificato dall'acqua bollente. In tal modo, per raffreddamento, si separa il sale di bario in grandi lamine splendenti che venne decomposto con acido cloridrico, raffreddando con ghiaccio. Si ottengono così cristalli incolori che fondono a 46° e che alla luce facilmente imbruniscono.

Gr. 0,1240 di sostanza diedero cc. 22,7 di azoto a 28° e 740<sup>m</sup> (corretta).

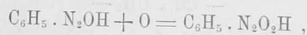
In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|---|---------|---|
| N | 20,30   | 20,29   |

Per azione degli acidi si trasforma facilmente nelle nitroaniline isomere



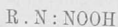
ed è identica con l'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) che per la prima volta è stata preparata da Bamberger ossidando l'idrato di diazobenzolo con permanganato ovvero con ferricianuro di potassio (1):



ed in seguito ottenuta anche facendo reagire sopra l'anilina l'acido nitrico in differenti condizioni, in presenza di anidride acetica, ovvero sotto forma di cloruro di nitrile o di anidride nitrica.

L'unione degli atomi di azoto può dunque avvenire anche in assenza dell'ossidrile ossimico (4).

Questo fatto dimostra che nell'azione degli eteri nitrici (in presenza di sodio) sopra le ammine (2) si ottengono i sali sodici degli acidi nitramminici:

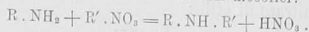


che rappresentano la forma tautomera delle nitroammine:



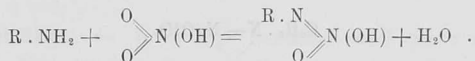
(1) Berliner Berichte 27, pag. 2606 e seg.

(2) È interessante far notare come parecchi anni addietro gli eteri nitrici venivano anche impiegati per introdurre nelle ammine i residui alcoolici:



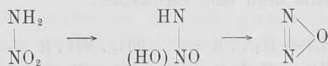
Il metodo venne però in seguito abbandonato in causa delle esplosioni che talora si sono verificate.

e che l'eliminazione di acqua avviene indubbiamente fra un atomo di ossigeno del gruppo nitrico e l'idrogeno amminico:



In tal guisa rimane perfettamente chiarito il modo secondo cui la reazione si compie.

È superfluo far notare che la nitratura diretta per mezzo dell'acido nitrico, prima d'ora esclusivamente seguita, che ha permesso di ottenere la maggior parte delle nitrammine finora conosciute, non è applicabile al caso particolare dell'idrossilammina nella stessa maniera che difficilmente, per azione degli eteri nitrici sopra la sodioammide sarà possibile di poter preparare la nitrammide di I. Thiele. Questa sostanza infatti, come è noto, viene facilmente scissa dai mezzi alcalini in acqua e protossido di azoto, molto probabilmente perchè nella sua configurazione (sotto forma di sale) l'idrogeno si trova prossimo all'ossidrile:



L'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) ottenuto per mezzo della nuova reazione è isomero con la nitrosifenilidrossilammina, alla quale, come uno di noi ha dimostrato, si possono attribuire le due forme:

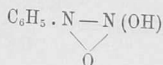


Questo fatto toglie ogni possibilità di poter realizzare l'ultima delle reazioni che ancora manca per completare la serie di trasformazioni che conducono alla nitrosifenilidrossilammina (ossima del nitrobenzolo):

- (1)  $C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2N(OH) = C_6H_5 \cdot N_2O_2H + H_2O$  (Angeli)
- (2)  $C_6H_5 \cdot NO + HN(OH)_2 = \quad \quad \quad + \quad \quad \quad$  (Angeli e Angelico)
- (3)  $C_6H_5 \cdot NH(OH) + NO_2H = \quad \quad \quad + \quad \quad \quad$  (Bamberger)
- (4)  $C_6H_5 \cdot NH_2 + NO_3H = \quad \quad \quad + \quad \quad \quad -$

Infatti nelle prime tre si parte da derivati aromatici, il nitrobenzolo, nitrosobenzolo e la fenilidrossilammina, nei quali all'atomo di azoto è unito un atomo di ossigeno che tale si mantiene anche nel prodotto finale. La sola anilina non soddisfa a questa condizione e quindi l'acido nitrico, in qualunque modo si operi, sotto qualsiasi condizione si impieghi, sia allo stato libero che sotto forma di eteri in presenza di sodio, conduce ad una sostanza nella quale i due atomi di ossigeno sono uniti ad uno stesso atomo di azoto.

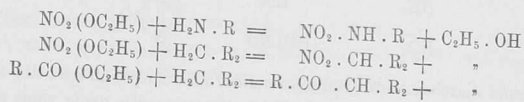
Ciò conduce subito anche ad escludere la formola che taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico:



giacchè, per quanto si è detto, la stessa struttura sarebbe egualmente giustificata anche per la nitrosifenilidrossilammina che dal primo è completamente diversa.

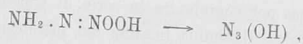
In tal modo resta dimostrato che *la formazione dell'acido nitroidrossilamminico segue un processo di nitrizzazione normale* ed una volta di più rimane confermata la costituzione che a questa sostanza venne assegnata per mezzo dello studio dei suoi prodotti di scissione, l'acido nitroso e la biosiammoniaca (1).

Le nuove reazioni, che permettono di unire azoto ad azoto, oppure azoto a carbonio (formazione di nitroderivati), procedono quindi in modo perfettamente analogo a quella degli eteri carbossilici:



e come quest'ultima si possono considerare di impiego generale.

Accenneremo infine che abbiamo già intrapreso lo studio dell'azione del nitrato di etile, in presenza di sodio, sopra l'idrazina libera; è prevedibile che in tal modo si potrà arrivare alla nitroidrazina o più probabilmente ad una sostanza che contiene una molecola di acqua in meno:



analogo all'acido azotidrico scoperto da Curtius.

(1) Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.