

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in $NH_3 \frac{N}{10}$.

Il titolo dell' H_2O_2 si riferisce solo ai primi momenti, perchè a contatto degli elettrodi si decomponeva interamente nello spazio di 2 a 3 ore. La soluzione era inoltre $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl; si usò l'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 10'	— 0,236	— 0,236	— 0,222
• 40'	— 0,222	— 0,222	— 0,211
• 1 ^h ,30'	— 0,228	— 0,228	— 0,215

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in carbonato ammonico $\frac{N}{10}$.

Stesse osservazioni; la soluzione era $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 5'	— 0,380	— 0,393	— 0,464
• 10'	— 0,403	— 0,403	— 0,452
• 15'	— 0,413	— 0,408	— 0,467

In una seconda Nota discuteremo brevemente i risultati numerici qui riportati.

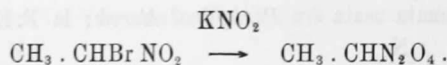
Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* (1). Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

I.

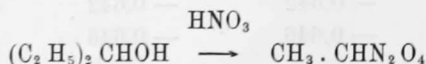
Parte teorica.

I metodi di preparazione finora conosciuti dei cosiddetti *dinitroidrocarburi primari* $R \cdot CHN_2O_4$ consistono:

1.° Nell'azione del nitrito potassico sui monobromonitroidrocarburi, per es.:

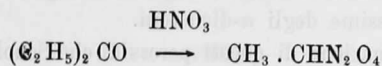


2.° Nell'azione dell'acido nitrico sugli alcoli secondari, p. es.:

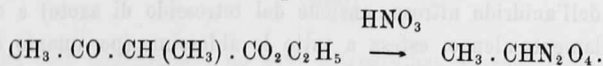


(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

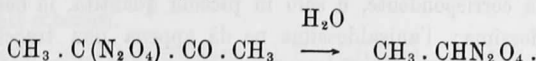
sui chetoni, p. es.:



e sugli eteri monoalchilacetacetici, p. es.:

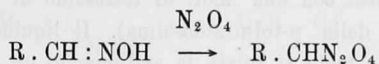


3.° Nell'azione dell'acqua (o meglio degli idrati alcalini) sugli acildinitroidrocarburi (i quali a loro volta si ottengono dagli isonitroschetoni per azione del tetrossido di azoto), p. es.:



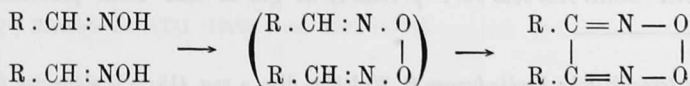
Queste reazioni servono però soltanto per preparare i dinitroidrocarburi della serie alifatica, salvo l'ultima, colla quale potrei ottenere, con un procedimento assai lungo (1), anche il fenildinitrometano $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$, che è l'unico dinitroidrocarburo primario solido conosciuto.

Espongo ora un metodo molto semplice e conveniente col quale si possono ottenere dinitroidrocarburi primari contenenti un radicale aromatico anche complesso e che sarebbe difficile od impossibile di preparare colle reazioni sopracitate. Esso consiste nell'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime in soluzione eterea:



e col suo impiego ho già potuto ottenere: dalla benzaldossima il fenildinitrometano $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$; dalla p-toluilaldossima il p-tolildinitrometano $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$; dall'anisaldossina l'anisildinitrometano $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ e dalla piperonalaldossima il piperonildinitrometano $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$.

I risultati delle esperienze che mi hanno condotto alla nuova reazione di cui sopra, mi permettono inoltre di rettificare quanto si trova riferito nella maggior parte dei trattati di chimica organica riguardo all'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime aromatiche. Si ammette infatti generalmente, che si formino i perossidi delle diossime, passandosi, come prodotto intermedio nei perossidi delle aldossime (2):



(1) Gazz. chim. 31, II, 133 (1901).

(2) Per es. nel *Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie, VII Band, von I. W. Brühl*, a pag. 1269 è detto: « come Beckmann e Scholl trovarono, le aldossime si trasformano per azione del tetrossido di azoto nei perossidi delle diossime »; e nel suo

ed anzi questa reazione è data come un metodo generale di preparazione dei perossidi delle diossime degli α -dichetoni.

Invece la formazione di questi perossidi che Scholl⁽¹⁾ credette di poter dedurre da esperienze fatte da Beckmann⁽²⁾ colla sola benzaldossima (e coll'impiego dell'anidride nitrosa, anzichè del tetrossido di azoto) e che fu poi, senza fondamento alcuno, estesa a tutte le aldossime (per quanto queste non siano mai state studiate e manchino quindi esperienze in proposito) *non è che una reazione secondaria la quale ha luogo soltanto in alcuni casi.*

Ed in realtà, delle aldossime che finora ho studiate, danno il perossido della diossima corrispondente, e solo in piccola quantità, la benzaldossima e la p-toluilaldossima; l'anisaldossima ne dà appena una traccia, mentre la piperonaldossima non ne dà affatto: *tutte, per contro, trattate con tetrossido di azoto in soluzione eterea, danno il dinitroidrocarburo primario corrispondente.*

Inoltre, se invece di far agire sulla benzaldossima e sulla p-toluilaldossima una sola molecola di tetrossido, se ne fanno agire due, si formano esclusivamente fenildinitrometano e p-tolildinitrometano e non risulta traccia di perossido.

Per ottenere i cosiddetti dinitroidrocarburi primari col mio metodo conviene operare nel seguente modo: si scioglie l'aldossima (una molecola) in etere anidro e si tratta con una mol. di tetrossido di azoto (due mol. nel caso della benzal- e della p-toluilaldossima). Il liquido si colora prima in bruno, poi in verde e tosto si inizia lo sviluppo di un gas incolore (protossido di azoto?). La reazione si modera all'inizio raffreddando in ghiaccio, poi prosegue regolare alla temperatura ordinaria. Dopo circa un'ora, cioè quando la soluzione ha assunto un colore giallognolo, la si lava con poca acqua, indi la si agita con una soluzione di idrato sodico al 5%. Il liquido alcalino, che contiene disciolto allo stato di sale sodico il dinitroidrocarburo, si lava ancora con etere, poi lo si priva di questo mediante una corrente di aria, quindi lo si raffredda in ghiaccio e lo si acidifica con acido solforico al 10%. Il dinitroidrocarburo si separa così senz'altro solido e quasi puro, e rappresenta il 70-75% dell'aldossima impiegata.

Riguardo alla costituzione dei composti $R \cdot CHN_2O_4$, che comunemente son detti *dinitroidrocarburi primari*, ho già in una Nota precedente⁽³⁾

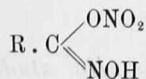
libro *Heterocyklische Verbindungen* E. Wedekind dice, a pag. 415: « le aldossime (2 mol.) sono trasformate dal tetrossido di azoto in perossidi di diossime, passando come prodotti intermedi per i perossidi delle aldossime stesse ».

(¹) Berichte, 22, 1588 (1889).

(²) Berichte, 23, 3496 (1890).

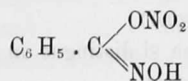
(³) Gazz. chim. 33, I, 412 (1903).

esposte le ragioni per le quali ritengo si debbano considerare come *acidi nitroidrossamici*:



e ciò perchè essi contengono: un solo nitrogruppo, un solo atomo di azoto legato direttamente al carbonio, un solo atomo di ossigeno unito direttamente al carbonio, ed un gruppo ossimico. Ed attualmente posso aggiungere: il colore perfettamente bianco dei derivati contenenti un radicale aromatico che finora non erano stati ottenuti.

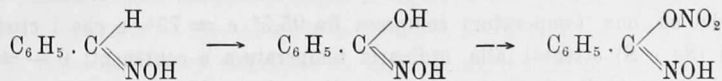
Il cosiddetto fenildinitrometano $C_6H_5 \cdot CHN_2O_4$ sarebbe quindi acido benzonitroidrossamico:



e la sua formazione dalla benzaldossima si potrebbe spiegare ammettendo che il tetrossido di azoto agisca su questa sostituendo l'atomo di idrogeno direttamente legato al carbonio col gruppo $O \cdot NO_2$:



ovvero trasformandola prima in acido benzydrossamico:



il quale fu effettivamente riscontrato da Bamberger ⁽¹⁾ fra i prodotti di ossidazione della benzaldossima col reattivo di Caro.

Mi riservo però di tornare su questo argomento non appena avrò finito alcune esperienze che ho in corso sul comportamento dei derivati della benzaldossima verso il tetrossido di azoto.

⁽¹⁾ Berichte 33, 1781 (1900) e 34, 2033 (1901).