

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

tali, argomenti a favore dei complessi; secondo questo autore infatti la conducibilità di un miscuglio equimolecolare di solfato di uranile e solfato sodico è inferiore del 16,6 % alla somma delle conducibilità dei componenti <sup>(1)</sup>, mentre d'altra parte lo stesso autore giudica dovute alla formazione di ioni complessi le diminuzioni dal 18,6 al 14,9 % che si osservano nelle conducibilità di miscugli analoghi di acetati. E d'altra parte non può neppure suppersi che la diminuzione di conducibilità nel caso del solfato sia essenzialmente dovuta a una causa diversa (p. es., la retrocessione della ionizzazione per l'eccesso di anioni  $\bar{SO}_4$ ), poichè l'andamento della conducibilità alle diluizioni considerate è lo stesso per ambedue i sali.

Del resto io do le interpretazioni sopra riportate solo come preliminari, e con riserva, pel fatto che i dati sperimentali sin qui raccolti, (i quali tendono, come abbiamo notato, ad un altro scopo, la determinazione cioè delle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio) le rendono bensì assai verosimili, ma non sono ancora sufficienti per appoggiarle in tutte le loro parti.

Chimica. — *Sulla mesoidria* <sup>(2)</sup>. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Ho dimostrato recentemente <sup>(3)</sup> che i 5-azoeugenoli non sono azofenoli nè chinonidrazoni. La necessità d'immaginarne un'altra formola mi ha condotto ad una nuova ipotesi strutturalistica, di carattere generale, che modifica alquanto le idee attualmente in uso sul concatenamento degli atomi, ed alla quale dò il nome di mesoidria (da μέσος = medio e ιδρ = idrogeno) per il concetto che l'informa.

Io parto dall'ammettere che un atomo d'idrogeno, trovandosi vicino a due elementi polivalenti, possa dividere tra essi la sua valenza, assumendo posizione di equilibrio stabile mediana; e rappresento questa valenza che si sdoppia — come una risultante di forze in due componenti — biforcando ad un'estremità il solito simbolo rettilineo <.

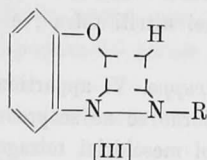
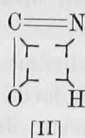
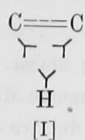
La condizione perchè ciò possa avvenire è che tra questi due atomi polivalenti esista un doppio o triplo legame che li unisca direttamente, o per mezzo di uno o più altri atomi: sdoppiandosi una valenza di ciascuno

<sup>(1)</sup> Zeit. phys. ch., 29, 474-476.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

<sup>(3)</sup> In collaborazione con E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. (1906), II, 1.

di questi elementi <sup>(1)</sup> che è in rapporto con l'idrogeno ne risultano formole come queste:



delle quali [I] rappresenta l'acido cianidrico, [II] l'acido cianico e [III] gli o-ossiazio, corpi tutti che presentano l'interessante fenomeno, del quale molto e da lungo tempo s'è cercato invano di trovare una spiegazione, di fornire due serie di derivati diversi (al C ed all'N [I], ed all'O e all'N [II] e [III]), mentre si ritorna sempre alla medesima sostanza d'origine.

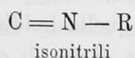
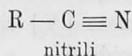
Ammettendo questa ipotesi, troviamo modo d'interpretare con formole analoghe la costituzione di tutte le sostanze descritte finora come pseudo-mere, tautomere o allelotropiche (che presentano cioè il fenomeno detto sopra) ed il comportamento della maggior parte di esse come pseudoacidi, capaci cioè di dar sali soltanto in seguito a trasposizione; acquistiamo un concetto ben definito sulla natura e limite di tali trasposizioni <sup>(2)</sup>; ed arriviamo per la prima volta a spiegare il comportamento chimico-fisico degli acidi organici e di quelli inorganici ossigenati, così diverso da quello degli idracidi degli alogeni.

Procederò con quest'ordine nell'esposizione.

#### A. — SOSTANZE COSÌ DETTE TAUTOMERE.

Le dividerò nei tre gruppi, dei quali ho riportato sopra gli esempi, cioè con due, tre o più di tre atomi polivalenti.

*I Gruppo.* Il caso meglio definito è appunto quello dell'acido cianidrico, che è tra i più noti e classici. La formola [I], a differenza delle altre proposte finora, spiega la sua natura indifferente; difatti in soluzione acquosa anche diluita conduce l'elettricità « wenig besser als reines Wasser » <sup>(3)</sup>; e c'indica in qual modo dia origine alle due note serie di eteri:



<sup>(1)</sup> Per l'ipotesi della « Partialvalenz » emessa da Thiele per ispiegare il comportamento di due doppi legami coniugati, essenzialmente diversa da questa, si vedano le Memorie in cui è esposta: *Annalen*, 306, 142, 145, 171, 176, 197, 201, 225, 241 e 247 (1899); 311, 241 (1900); 319, 129, 144, 155, 180, 196, 211, 226; e si veda inoltre Ciamician, *Gazz. chim. ital.*, 1905, II.

<sup>(2)</sup> L'ipotesi di Claus sulle valenze dirette verso un centro comune (*Journ. prakt. Ch.* 51, 338 (1895) nella sua indeterminatezza non lascia invece in alcun modo prevedere i composti che possono derivare dalla sostanza d'origine.

<sup>(3)</sup> Ostwald, *Lehrbuch allg. Chemie*, II, 849 (1887).

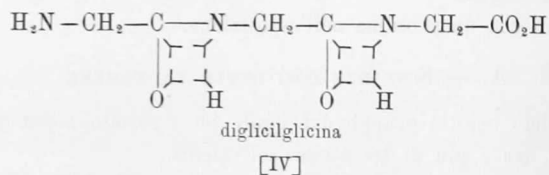
Questo gruppo è caratterizzato dalla variabilità della valenza di uno degli elementi: nell'acido cianidrico, composto mediano, il carbonio è trivalente; nei nitrili tetra-; e negl'isonitrili bivalente.

*II Gruppo.* Vi appartiene un grandissimo numero di classi di corpi, ed ogni giorno se ne scoprono nuovi casi, dovuti alla formazione di moltissimi nuclei mesoidrici tetragonali col variare della natura dei tre elementi polivalenti, che ivi si trovano. Ne piglierò in esame soltanto alcuni.

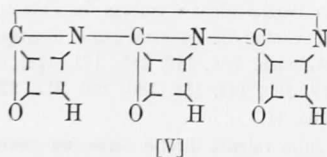
1. Il nucleo mesoidrico [II] dell'acido cianico lo troviamo in molte molecole organiche acicliche e cicliche a costituire in generale quella supposta tautomeria, che veniva limitata tra le due formole:



Tra i composti a catena aperta basterà citare i polipeptidi: E. Fischer nelle sue numerose ricerche (1) è riuscito sempre ad isolarne una sola forma cristallizzata, anche quando nelle molecole si trovassero assieme parecchi di quei gruppi, come più spesso avviene, i quali potevano far prevedere l'esistenza di diverse forme isomere. Questo fatto trova spiegazione ammettendo per tutti come stabile una forma costante, la mesoidrica [IV]. Esempio:



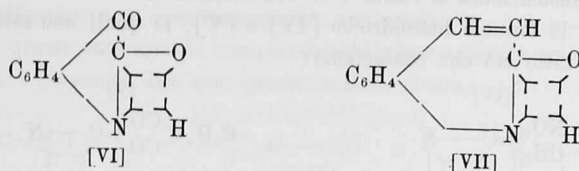
Tra i composti ciclici rammenterò anzitutto l'acido cianurico, trimero del cianico, di cui da parecchio tempo si conoscevano pure due serie di derivati (all'O e all'N), e che un recente lavoro di Hantzsch (2) ha dimostrato pseudoacido, ciò che non troverebbe spiegazione nè con la struttura ossidrilica, nè con quella imidica. La sua formola [V] risulta dall'unione in catena esagonale di tre di quei nuclei mesoidrici:



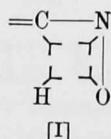
(1) Berichte XXXIX, 530, Vortrag (1906).

(2) Berichte XXXIX, 137 (1906).

E mi limiterò a citare ancora il caso classico dell'isatina [VI], che diede origine all'ipotesi della pseudomeria di Baeyer (1), ed il carbostirile [VII], il cui comportamento chimico, com'è facile capire, viene completamente interpretato col solito meccanismo dell'apertura del nucleo mesoidrico all' N o all' O:



2. Se nel nucleo mesoidrico esaminato si pone in mezzo l'azoto tra gli altri due elementi polivalenti, ne risulta quest'altro [I]:

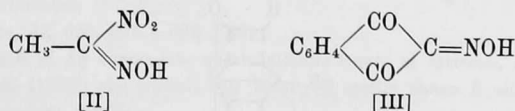


Noi non possiamo ancora dire se allo stato libero esso rappresenti l'acido fulminico, a causa delle scarse conoscenze su questo corpo: s'ignora difatti se questo sia un pseudoacido e se possa dare o no le due serie di derivati:



I casi di mesoidria si presentano saturando le due valenze residuali del carbonio con radicali diversi. Essi sono dei più interessanti, perchè mostrano ad evidenza la necessità d'una nuova ipotesi, adatta a modificare le rigide nozioni strutturistiche attuali.

Difatti è avvenuto ad Hantzsch (2) che, dopo aver dimostrato pseudoacidi sia l'acido etilnitrolico [II] che l'isonitrosodichetoidrindene [III], perchè allo stato libero hanno una costante d'affinità molto minore di quella dell'acido acetico (trecento volte il primo e dieci volte il secondo), mentre i loro sali sono meno idrolizzati dell'acetato sodico, non potè costruire per mezzo della teoria strutturistica che una sola formola per ciascun corpo, e questa attribuì alla sostanza d'origine:



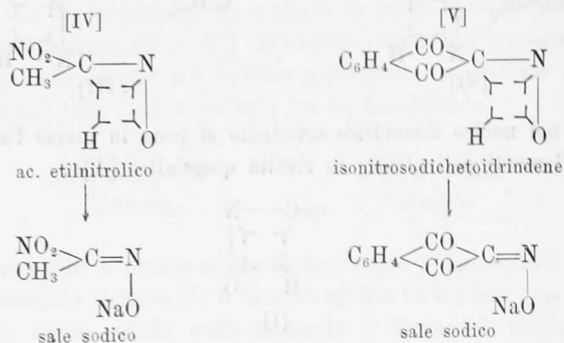
pur essendo costretto ad ammettere che il gruppo isonitroso, di carattere

(1) Berichte XVI, 2188 (1883).

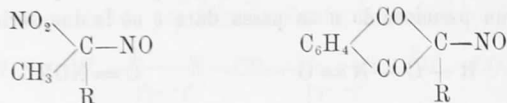
(2) Con Barth ed altri. Berichte, 35, 210-226 (1902).

acido, per la vicinanza di radicali così fortemente negativi come — NO<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < CO > C= tenda a diventare indifferente; e non ha trovato alcun modo per rappresentare la costituzione dei sali.

Quest'insufficienza di teoria e la contraddizione evidente con i fatti spariscono con le formole mesoidriche [IV] e [V], le quali non solo spiegano fedelmente tutto ciò che conosciamo:

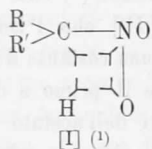


ma lasciano prevedere la possibilità della formazione dell'altra serie di derivati:

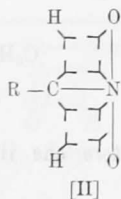


con l'apertura del nucleo mesoidrico dalla parte dell'ossigeno nella sostituzione dell'H con R; e quindi per es. del passaggio dai nitroli ai pseudonitroli.

3. Dal medesimo nucleo mesoidrico si possono far derivare i nitrocomposti alifatici [I], con la differenza che l'azoto vi è pentavalente:



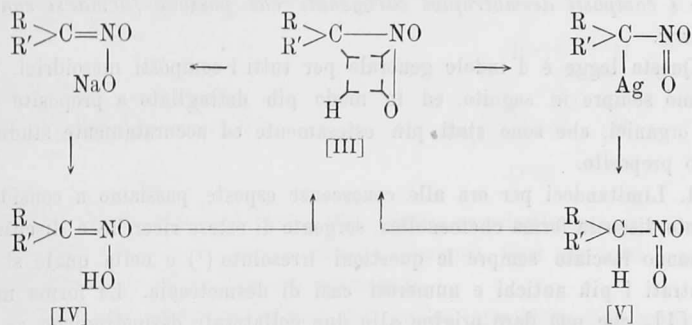
(1) Per i nitrocomposti primari meriterebbe d'esser presa pure in considerazione la formola bimesoidrica [II]:



che interpreta, tra le altre cose, più completamente la formazione di tutti i prodotti di

È stato dimostrato che allo stato libero sono tutti pseudoacidi (1) e danno due serie di sali (all'O con i metalli alcalini ed al C con l'Ag (2)); le cui soluzioni trattate con la quantità equivalente d'acido cloridrico, a differenza di quelle recenti dei prodotti d'origine, appena ottenute hanno reazione fortemente acida e conducono bene l'elettricità, perchè i nitrocomposti si sono trasformati negl'isonitrocomposti, veri acidi (3).

Tutto questo interessante comportamento viene spiegato con la formola mesoidrica, e possiamo dire con questa soltanto finora :



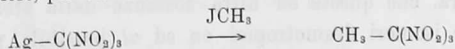
I composti idrogenati del tipo [III] rappresentano le sostanze prime indifferenti; quelli [IV] gl'isonitrocomposti; e finalmente la probabilità dell'esistenza degli altri della formola [V], pure a funzione acida e capace di dar sali, come ho notato, a me pare risulti dalla differenza delle costanti d'affinità riscontrata a caso da Hantzsch e Veit (4) nelle due soluzioni preparate, nel modo sudetto, una dal sale potassico e l'altra da quello d'argento del dinitrometano. Per confermare però quest'ultima parte occorre estendere molto lo studio di confronto sulle proprietà di tali due differenti soluzioni, che sinora era capitato soltanto per caso.

La formola mesoidrica inoltre spiega la stabilità diversa degli isonitrocomposti, quale è stata riscontrata sperimentalmente. Difatti Hantzsch e Veit hanno dimostrato che l'isonitrometano è poco stabile; lo è di più l'isoni-

decomposizione, cui danno origine (Berichte, 32, 613 (1899). Me ne occuperò in uno speciale lavoro sperimentale

(1) Berichte, 32, 600, 607 e 628 (1899).

(2) Che i sali di Ag contengano questo metallo legato al carbonio, risulta dal fatto (Berichte, 32, 636 (1899)) che trattati con ioduro di metile danno il nitrocomposto dell'idrocarburo superiore, per es.:



(3) Hollemaun, Rec. Trav. Chim., 15, 365 e 16, 162 e Hantzsch, loc. cit.

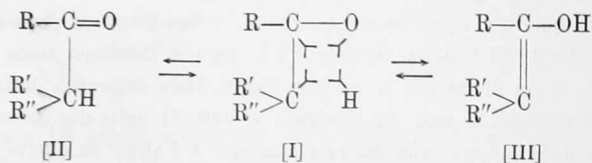
(4) Loc. cit., 625-626.

troetane; ma l'uno e l'altro esistono soltanto in soluzione e fugacemente; mentre sono ancora più stabili il fenilnitrometano ed i suoi prodotti di sostituzione con Br e —NO<sub>2</sub> nel fenile, tanto che si riesce perfino ad ottenerli anidri; però anch'essi hanno tendenza marcata a trasformarsi nel nitrocomposto indifferente d'origine.

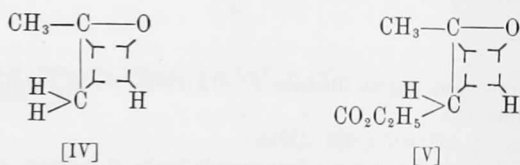
Si può quindi asserire: *Quanto più complesso è il radicale R, tanto maggiore è l'influenza ch'esso esercita sul nucleo mesoidrico per farlo aprire, e quindi più facilmente si ottengono e sono più stabili uno o tutti e due i composti desmotropici idrogenati che possono formarsi con tale apertura.*

Questa legge è d'indole generale per tutti i composti mesoidrici, come vedremo sempre in seguito, ed in modo più dettagliato a proposito degli acidi organici, che sono stati più estesamente ed accuratamente studiati a questo proposito.

4. Limitandoci per ora alle conoscenze esposte, passiamo a considerare la tanto discussa forma chetoenolica, sorgente di estese ricerche e discussioni, che hanno lasciato sempre le questioni irrisolte (1) e nella quale si sono riscontrati i più antichi e numerosi casi di desmotropia. La forma mesoidrica [I], che può dare origine alle due collaterali desmotropiche *on* [II] ed *ol* [III]:



ce ne spiega il comportamento: essa risente nella sua stabilità dell'influenza dei tre radicali R, R' e R''; e perciò, analogamente che nei nitrocomposti, il nucleo mesoidrico resta stabile e si ha quindi una sola sostanza idrogenata con due serie di derivati diversi se i radicali sono semplici, come nell'acetone [IV] e nell'etere acetoacetico [V]:

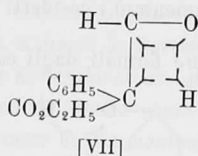
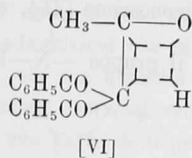


e cade così il concetto gravemente erroneo, al quale tuttavia si è dovuto prestar fede finora, che queste ed altre sostanze della stessa natura siano miscugli dei due isomeri desmotropici *on* ed *ol* possibili, pur avendo pro-

(1) Gazz. chim. ital. 34, II, 208 (1904).

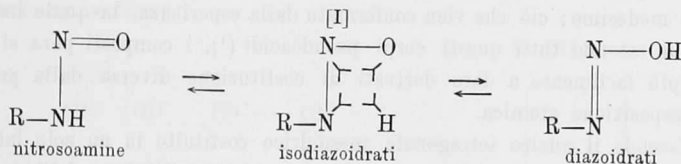


prietà fisiche costanti (1). Tenderà invece ad aprirsi se i radicali diventano più complessi, e più facilmente col crescere della complessità di essi, dando così origine a composti desmotropici aventi tutte le gradazioni di stabilità, da quella scarsissima per cui il nuovo composto appena messo in libertà si trasforma nell'isomero meso stabile (pseudomeria), a quella in cui i due isomeri allo stato libero, meso e desmotropico, hanno stabilità quasi uguale, tanto che basta variare il solvente o la temperatura per trasformare l'uno nell'altro e viceversa (vera desmotropia (2)). Esempi il dibenzoilacetone [VI] e l'etere formilfenilacetico [VII] (3):



che esistono allo stato libero sotto due forme, verosimilmente meso ed *ol*, mentre della forma *on* si hanno soltanto i derivati. Così per tutti i casi di desmotropia che si riscontrano in letteratura.

5. Fra i due atomi polivalenti del nucleo mesoidrico può mancare il carbonio, come per es. [I]:



ed alla stregua dei nuclei contemplati riuscirà facile al lettore prevedere tutti gli altri nuclei mesoidrici possibili ed il loro comportamento. In questa rassegna chi volesse avere una certa guida, potrebbe avvalersi delle triadi di elementi polivalenti contemplate da Laar (4) a proposito della sua ipotesi delle oscillazioni, nelle quali basterà introdurre i miei due concetti fondamentali delle valenze sdoppiabili e l'idrogeno in mezzo.

In generale, concludendo su questo gruppo, dirò che i nuclei mesoidrici tetragonali sono caratterizzati dal fatto che, a differenza di quelli triangolari del I gruppo, la valenza degli elementi che li costituiscono non muta con l'apertura di essi; ed a differenza di quelli del III gruppo possono dare

(1) Butlerow, *Annalen* 189, 77 (1876); Laar, *Berichte* 18, 648 (1885) e 19, 730 (1886); Knorr, *Annalen* 303, 133 (1898) e 306, 350 (1899).

(2) Knorr, loc. cit.

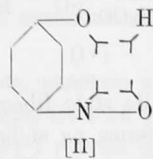
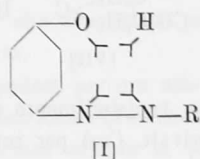
(3) *Berichte* 25, 1785 e 27, 114; 20, 2933 e 28, 767; *Annalen* 277, 184 e 291, 147; *Zeits. phys. Ch.* 34, 46:

(4) *Berichte* 19, 790 (1886).

soltanto due serie di derivati, desmotropici o di sostituzione che siano, di struttura che si può prevedere, per cui le ricerche che si possono eseguire in questo campo restano ben determinate.

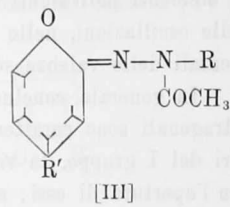
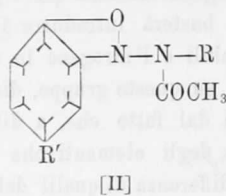
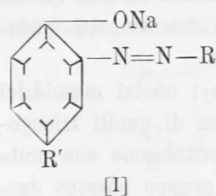
*III Gruppo.* Lo possiamo riferire al II, con formazione cioè d'un nucleo tetragonale mesoidrico, nel quale però due soltanto dei tre atomi polivalenti che lo costituiscono sono legati tra loro direttamente per valenza intera, oltre che per la mezza valenza.

Oltre l'esempio dato avanti degli ossiazocomposti, siano essi o-, m-, o p- [I] rammenterò i cosiddetti nitrosofenoli o chinossime [II], che si possono intendere formati dagli ossiazo sostituendo il gruppo  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$  con  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \end{array}$



Evidentemente negli isomeri o-, m-, o p- la distanza maggiore dei tre elementi polivalenti del nucleo mesoidrico renderà sempre meno stabile il nucleo medesimo; ciò che vien confermato dalla esperienza, la quale insegna che, pur essendo tutti questi corpi pseudoacidi (<sup>1</sup>), i composti para si prestano più facilmente a dare derivati di costituzione diversa dalla propria per trasposizione atomica.

Essendo il nucleo tetragonale mesoidrico costituito in un solo lato da valenza intera, l'apertura di esso per desmotropia o sostituzione dell'idrogeno può avvenire facilmente negli altri tre lati costituiti da mezze valenze; e perciò si possono formare, invece di due, tre serie di derivati diversi, come per es. nel caso degli ossiazo:



Lo stesso è da ripetere per i nitrosofenoli.

Ho riportato i doppi legami dell'esagono benzenico pure con valenze sdoppiate, perchè così si può comprendere più facilmente il meccanismo della

(<sup>1</sup>) Berichte 32, 3089-3109 (1899); Gazz. chim. ital., loc. cit.

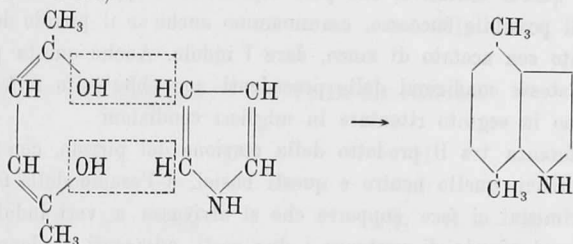
trasposizione, quando ad essa partecipa anche il nucleo aromatico, come nei derivati [III] (1).

È chiaro che di queste tre serie possibili di derivati nei singoli casi qualcuna può mancare, per difficoltà maggiore di formazione.

**Chimica.** — *Sopra alcuni prodotti di condensazione dei pirroli* (2). Nota di G. PLANCHER e R. CIUSA, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

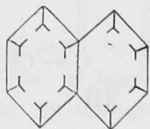
Alcuni anni or sono uno di noi (3), con diversi collaboratori, ha studiato le condensazioni che si hanno coi pirroli, a mezzo dell'acetato di zinco, sia da soli, sia con quantità equimolecolari di acetone, ed è arrivato alla conclusione che quei corpi si comportavano nel modo come se, preventivamente, una parte delle molecole si idrolizzasse in ammoniacca e nel corrispondente  $\gamma$ -dichetone o  $\gamma$ -chetoaldeide, e che in seguito questi ultimi reagissero alla loro volta sulle molecole di pirroli rimaste inalterate dando luogo ai prodotti finali della reazione.

Pei quali prodotti, a dir vero, solo in parte si potè arrivare ad accertare la costituzione. Così ad esempio, si potè esattamente stabilire che l'acetone reagisce sul pirrolo in questo modo: (assumendo in primo luogo la sua forma enolica).



venendo così a formare il Bz-4,7-dimetilindolo.

(1) Questa formola che io così propongo per l'esagono benzenico, ne spiega elegantemente e semplicemente il comportamento ancora meglio di quella data da Thiele (l. c.). Basterà dire per ora, per es., che rappresentando allo stesso modo la naftalina con la formola:



si capisce molto meglio che con qualunque altra formola data finora, perchè uno soltanto dei due nuclei mostri carattere più prettamente aromatico; e così, tra le altre cose, perchè per riduzione con l'interessante metodo di contatto descritto da Sabatier si ottenga soltanto la tetraidronaftalina.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.

(3) G. Plancher (con F. Cattadori ed E. Tornani). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2606;