

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

col nome di ossalato di cerio greggio, ad un prezzo relativamente molto basso.

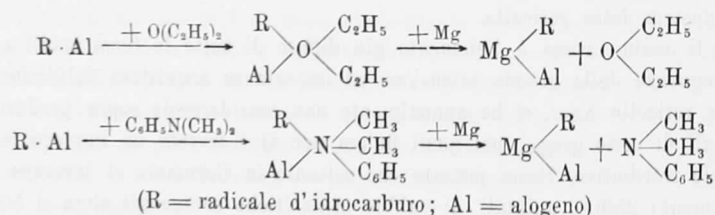
Ho voluto sperimentare con questo materiale di basso costo. All'uopo l'ossalato di cerio greggio venne calcinato per trasformare il cerio trivalente in tetravalente e gli ossidi risultanti vennero trasformati opportunamente in solfati.

La soluzione acquosa rosso ranciata dei solfati così ottenuta, mostra un potere conciante fortissimo in relazione col suo contenuto in cerio cerico. Bastano delle concentrazioni del 3% in ossido cerico per ottenere in poche ore una concia stabile e completa.

Adunque, anche sotto il punto di vista dell'applicazione pratica e industriale, le esperienze descritte in questa Nota meritano di esser prese in considerazione, giacchè l'utilizzazione dei secondi prodotti dell'industria delle reticelle a incandescenza è ancora uno dei problemi non risolti della chimica tecnologica inorganica.

**Chimica.** — *Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arilici nelle basi piridiche e chinoleiche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti* (1). Nota preliminare di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1904 mentre io (2) e poco tempo appresso Fr. e L. Sachs (3) descrivevamo dei prodotti d'addizione che i composti organo-magnesiaci misti danno con le basi piridiche e chinoleiche, di cui ho interpretato la natura nella Memoria precedente, W. Tschelinzeff (4) avendo trovato che bastano tracce di etere per determinare la formazione dei composti di Grignard in solventi neutri diversi, dimostrava che la medesima reazione catalitica possono esercitare le aniline bialchilate, e specialmente la dimetilanilina, ed interpretava questa analogia di comportamento con le trasformazioni analoghe:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(2) Atti R. Acc. Lincei (5), 13, II, 100; Gazz. chim. it. 34, II, 420.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3088.

(4) Berichte 37, 4534 (1904).

Volendo estendere lo studio di questa reazione ad altre basi terziarie e tentare la preparazione in unico tempo di quei miei composti della piridina e chinolina con le combinazioni organo-magnesiache miste, ho ottenuto dei risultati che hanno superato le mie previsioni e mi permettono di definire la costituzione di tutti i composti organo-magnesiaci trovati finora, a partire da quelli più noti di Grignard.

Io ho trovato anzitutto che mettendo insieme magnesio, un ioduro, bromuro o cloruro alcoolico e tracce di piridina o chinolina, usando come solventi il toluene o la benzina o l'etere di petrolio, s'inizia per alcuni termini anche a freddo, una reazione; ma si arresta subito ed il magnesio resta in massima parte inalterato, anche aggiungendo un granellino di iodio e riscaldando a lungo a ricadere. La piridina e la chinolina non si prestano quindi ad agire cataliticamente come la dimetilanilina; ma la reazione va unicamente finchè esiste dell'ioduro d'ammonio sostituito libero. E che ciò sia vero lo dimostra che se si aggiunge l'una o l'altra base in rapporti equimolecolari all'ioduro alcoolico, tutto il magnesio si consuma e la reazione si compie in pochi minuti.

Questo comportamento è generale per tutti gli eteri alogenati. Infatti ho potuto accertare che avviene sensibilmente nelle stesse condizioni sia per l'ioduro di metile che d'etile, il cloruro di etile, l'ioduro di propile, d'isopropile, di butile e la bromobenzina. Avviene ugualmente con l'ioduro di allile, a differenza del metodo di Grignard<sup>(1)</sup> in cui pare che si formi un composto della formola:



dove cioè al posto della molecola di etere di costituzione si trova una molecola di ioduro allilico, mentre del magnesio rimane inalterato.

Usando come solvente l'etere ho osservato che la medesima reazione si produce solo quando questo si trova in piccola quantità.

Ho osservato inoltre che mentre per i composti alogenati alifatici la reazione si svolge quasi ugualmente in presenza di toluene, di benzina o di etere di petrolio; con quelli della serie aromatica è necessario che il solvente raggiunga un punto di ebollizione vicino agli 80°; a meno che, come per il caso dell'etere, si trovino in piccola quantità, ciò che conduce alla medesima condizione di temperatura.

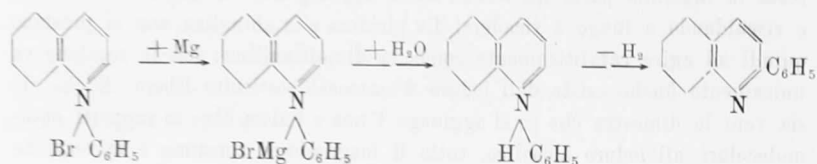
Mettendo poi dell'etere alogenato con del magnesio solamente in presenza di un eccesso di piridina o chinolina, s'inizia subito una reazione talmente energica, che molto difficilmente si riesce a mitigare, per cui parte del prodotto si carbonizza.

I composti organo-magnesiaci che così si formano si presentano o sotto forma di polvere fina o di magma cristallina. Alcuni di essi sono solubili

(<sup>1</sup>) Ann. Phys. Chim. 27. 1902.

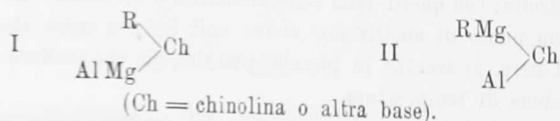
a caldo nel solvente impiegato e col raffreddamento cristallizzano. Così, ad esempio, l'iodopropilato di magnesio piridico è solubile nel toluene; e l'iodometilato di magnesio piridico è anch'esso solubile a caldo nella benzina. Sembrerebbe quindi che si dovessero ottenere dei corpi facilmente analizzabili. Ho osservato invece che i prodotti che si separano si alterano con estrema rapidità, molto di più di quelli descritti nella Nota precedente.

Ma il fatto più interessante è che trattando con acqua non danno come quelli l'idrocarburo corrispondente all'alchile e la base libera; ma invece la base medesima alchilata nel nucleo. Così da bromobenzina, chinolina e magnesio in soluzione nel toluene si ricava  $\alpha$ . fenilchinolina:



Il medesimo risultato si ottiene se si tenta di preparare il composto misto di piridina e chinolina col bromuro di magnesio-fenile, aggiungendo assieme una molecola di ciascuna base ad una molecola del composto organo-metallico preparato col metodo di Grignard: in questo caso, ed in questo soltanto finora cioè dell'azione simultanea di due basi, si ottiene un prodotto molto alterabile, che perciò non si riesce ad isolare, il quale per azione dell'acqua fornisce assieme a notevole quantità di piridina, scarsa quantità di chinolina ed in sua vece  $\alpha$ . fenilchinolina.

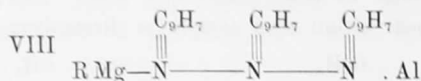
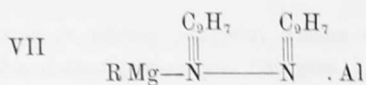
Tale differenza di comportamento tra i composti che danno isolatamente la piridina e la chinolina con le combinazioni organo-magnesiache di Grignard, che ho descritto nelle due Note precedenti, e quelli ora ottenuti sia col metodo diretto che col miscuglio delle due basi, deve attribuirsi evidentemente a differenza di posizione delle basi rispetto agli alchili nei composti organo-magnesiachi che si formano:



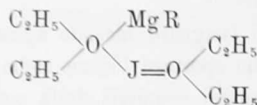
Quando cioè l'alchile si trova originariamente legato al nucleo della base, come nel caso del metodo diretto in cui la reazione incomincia con la formazione del sale d'ammonio quaternario, vi resta sia nell'azione del magnesio che in quella successiva dell'acqua; soltanto dall'azoto passa al carbonio secondo la nota trasposizione di Hoffmann (formola I). Se invece i composti magnesiachi con le basi trattati con acqua danno l'idrocarburo e la base li-



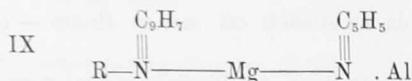
analogamente a quelli polichinoleici da me ottenuti:



mentre l'Autore vi aveva attribuito la formola strana:



Finalmente al composto piridico chinoleico pure da me ottenuto, il quale per decomposizione con acqua dà  $\alpha$ . fenilchinolina:



Riassumendo quindi possiamo concludere che conosciamo finora le seguenti classi di composti organo-magnesiaci:

I. A tipo ossonio:

- a) Composti monoeterei di Grignard (form. III);
- b) Composto bietereo di Tschelinzeff (form. VI).

II. A tipo ammonio, corrispondenti ai precedenti nella formola come nel comportamento chimico:

- a) Composto monodimetilanilिनico di Tschelinzeff (form. II) <sup>(1)</sup>;
- b) Composto monochinoleico di Fr. e L. Sachs (form. II);
- c) Composti polichinoleici di B. Oddo (form. VII e VIII).

III. A tipo misto ossonio-ammonio o viceversa:

Composti piridici-eterei di B. Oddo (form. V).

Tutte queste classi trattate con acqua danno l'idrocarburo corrispondente all'alchile del composto alogenato usato.

IV. A tipo ammonio isomero del precedente II:

- a) Composti di B. Oddo ottenuti nell'azione diretta (form. I);
- b) Composto di B. Oddo ottenuto nell'azione simultanea della piri-

dina e chinolina sui composti di Grignard (form. IX).

<sup>(1)</sup> Vedi Blaise, Bull. Soc. chim. 1906.

Queste due ultime interessanti classi di corpi trattate con acqua danno le basi alchilate.

Di tutti questi composti organo-magnesiaci da me scoperti, del loro comportamento come delle loro applicazioni, mi riservo di continuare lo studio; e così pure l'applicazione del metodo diretto per l'introduzione degli alchili o arili nel nucleo degli alcaloidi naturali con azoto terziario.

PARTE SPERIMENTALE.

*Metodo generale.* — Alla mescolanza di etere alogenato, magnesio, piridina (o chinolina) ed il solvente (toluene, benzina o etere di petrolio), si aggiunge un granellino di iodio e si riscalda fino a che il magnesio raggrumandosi incominci a reagire con l'ioduro d'ammonio sostituito di già formatosi.

Allora si mette da parte il bagno e si lascia continuare a sè la reazione, agitando od eventualmente raffreddando. In poco più di cinque minuti i  $\frac{3}{5}$  del magnesio hanno reagito e basta ordinariamente riscaldare ancora una volta per circa mezz'ora perchè la reazione si completi.



In un pallone di circa 500 cc. a refrigerante ascendente vengono messi insieme gr. 6 (1 at.) di Mg; gr. 32 (1 mol.) di chinolina; gr. 40 (1 mol.) di  $C_6H_5Br$  e cc. 50 di toluene anidro, e si riscalda a bagno d'olio fino a  $140^\circ$ . Raggiunta questa temperatura si allontana il pallone dal bagno, si libera dall'olio aderente alle pareti ed infine staccandolo in fretta dal refrigerante vi s'introduce un granellino di iodio, avendo cura di non agitare la mescolanza. Si determina subito una reazione con formazione di fiocchi giallognoli che diventano subito giallo-bruni, mentre il magnesio va scomparendo ed il toluene si colora in bruno. La reazione, poco viva da principio, diventa sempre più energica; allora si regola tuffando il pallone in una vaschetta contenente dell'acqua. Dopo circa mezz'ora cessa quasi del tutto. Si riscalda ancora a bagno d'olio, allontanando di nuovo il pallone qualora la reazione ridiventi troppo energica. Si continua così per un'ora: si ottiene infine lo strato di toluene intensamente colorato in bruno e della materia vischiosa nera. Si lascia raffreddare e vi si aggiunge a piccole riprese dell'acqua: la massa nel disaggregarsi dà dei fiocchi giallastri, ma rimane sempre un po' di materia vischiosa nera. Decantato il tutto in un imbuto a rubinetto si aggiunge, agitando di tanto in tanto, dell'acido cloridrico diluito, fino ad ottenere soluzione quasi completa della magnesia, non tenendo conto della parte vischiosa, che non si scioglie completamente anche in presenza di un eccesso di acido.

Si separa lo strato di toluene, che ha conservato il suo colorito bruno, dallo strato acquoso e dopo averlo asciugato su solfato di sodio anidro si distilla.

Passato il toluene il mercurio sale quasi ininterrottamente a 300°, lasciando passare solo poco bromobenzina, chinolina e difenile. A questo punto o si continua la distillazione a pressione ridotta, raccogliendo la porzione fra 240-260° a 3 cm. di Hg, costituita quasi essenzialmente da  $\alpha$ . fenilchinolina, sotto forma di liquido denso, che non tarda a rapprendersi in bei cristalli; o si tratta il tutto con acido cloridrico diluito e si riprecipita poi con un alcali.

Nell' un caso o nell'altro resta una discreta quantità di sostanza solida, insolubile negli acidi, non distillabile a vapor d'acqua, che non sono riuscito ancora a studiare per la difficoltà che presenta alla purificazione.

L' $\alpha$ . fenilchinolina ottenuta in uno dei modi descritti, cristallizzata dall'etere di petrolio, fonde bene a 83° e all'analisi diede i risultati seguenti:

sostanza impiegata gr. 0,3052:CO<sub>2</sub> gr. 0,9810; H<sub>2</sub>O gr. 0,1570  
 " " " 0,2858:N cc. 17,22 a 17° di temperatura e 762mm.  
 di pressione.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N
C	87,66	87,80
H	5,71	5,37
N	7,01	6,83

Lo strato acquoso, reso alcalino per potassa ed estratto con etere, dà un'altra piccola porzione di  $\alpha$ . fenilchinolina.

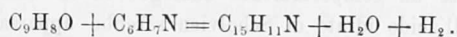
*Azione simultanea della piridina e chinolina sul bromuro di magnesio-fenile.*

A gr. 18 (1 mol.) di bromuro di magnesio-fenile, preparato col solito metodo in soluzione nell'etere, si aggiunge a poco a poco e agitando gr. 12,9 (1 mol.) di chinolina e gr. 7,9 (1 mol.) di piridina, mescolati insieme e disciolti nel doppio volume di etere anidro. Ogni goccia produce un torbido bianco che si discioglie ben presto in un olio bruno (caratteristico della chinolina quando viene aggiunta sul bromuro di magnesio-fenile) mentre precipita subito dopo una polvere bianco-giallastra, un po' vischiosa. Cessata l'aggiunta del miscuglio si riscalda a ricadere a b. m. per due ore: la polverina si raggruma e si colora in rosso mattone, l'etere in giallo. Si lascia raffreddare e vi si aggiunge a piccole riprese dell'acqua: precipita la magnesia, mentre l'etere si colora più intensamente in giallo. Si decanta il tutto in un imbuto a rubinetto, vi si aggiunge, agitando di tanto in tanto, dell'acido cloridrico diluito fino ad ottenere soluzione quasi completa della magnesia ed indi separato lo strato di etere si distilla.

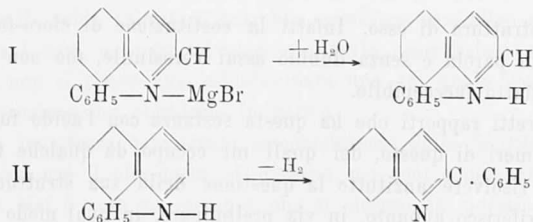


Passato l'etere si raccoglie una porzione fra 110° e 117° costituita da piridina, poi successivamente fra 230 e 245° un'altra piccola porzione costituita da chinolina. Da 245° il mercurio sale quasi ininterrottamente fino a 300° lasciando passare un po' di difenile, che si rapprende nella canna del refrigerante. Allora si sospende il riscaldamento, ed il residuo che si solidifica subito col raffreddamento, si tratta con acido cloridrico diluito. Si scioglie la maggior parte e resta indisciolta un po' di sostanza che ho riconosciuto essere difenile. Il soluto cloridrico trattato con soluzione d'idrato sodico fino a reazione nettamente alcalina dà un precipitato bianco che raccolto e cristallizzato dall'etere di petrolio ho riconosciuto essere  $\alpha$ . fenilchinolina a p. di fusione 83°, identico al prodotto descritto nella reazione precedente.

Sulla formazione dell' $\alpha$ . fenilchinolina rammenterò che O. Doebner e W. v. Miller l'hanno preparato riscaldando per due ore intorno ai 200-220° aldeide cinnammica, anilina e acido cloridrico concentrato secondo l'equazione:



Io mi stò occupando di ricavare anche la biidrofenilchinolina che teoricamente deve formarsi in prima fase di reazione:



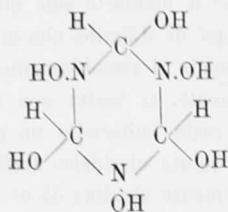
Chimica. — *Sopra una rimarchevole reazione di addizione dell'acido fulminico* (1). Nota preliminare di F. CARLO PALAZZO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Diversi mesi fa, nel riferire con A. Tamburello *Sopra alcuni derivati dell'acido fulminico* (2), ci riserbammo di estendere le ricerche anche alla cloro-formossima di Nef,  $\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{N.OH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ .

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo (prof. A. Peratoner).

(2) Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo, XXVI, 71-113; Gazzetta chimica italiana 37, I, 1; Zentralblatt, 1907, 26.

Dando per l'acido meta-fulminurico di Scholvien  $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$  <sup>(1)</sup> la costituzione di acido formo-idrossimico polimero,



noi supponevamo infatti una certa analogia di tale acido con la cloro-formossima di Nef; restava dunque da assodare se questa supposizione fosse in realtà giustificata. E poichè l'acido meta-fulminurico idrato abbandona gli elementi dell'acqua già nell'eterificazione col diazo-metano, così mi proponevo di esaminare, se anche il cennato cloruro di Nef mostrasse con lo stesso mezzo eterificante un comportamento analogo: in tal caso la struttura da noi assegnata all'acido idrato di Scholvien sarebbe apparsa tanto probabile quanto quella attribuita da Nef al cloridrato di acido fulminico (CNOH). (HCl).

Nel caso poi che questo cloridrato avesse fornito invece l'etere metilico  $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} > \text{C} = \text{N.OCH}_3$  <sup>(2)</sup>, si sarebbe avuta in ciò la prima dimostrazione rigorosa della struttura di esso. Infatti la costituzione di cloro-formossima per il cloruro in parola è senza dubbio assai verosimile, ma non può dirsi però che sia affatto ineccepibile.

Per gli stretti rapporti che ha questa sostanza con l'acido fulminico e con alcuni polimeri di questo, dei quali mi occupo da qualche tempo, ho dovuto intanto risolvere anzitutto la questione della sua struttura e nella presente Nota riferisco appunto, in via preliminare, in qual modo sono riuscito a chiarirla definitivamente.

All'attendibilità della formula di carbil-ossima per l'acido fulminico è stata mossa da recente qualche obbiezione dal sig. M. Z. Jovitschitsch <sup>(3)</sup>. Quest'autore fa rilevare anzitutto che il classico lavoro di Nef su tale argomento contiene, seppure magistralmente dissimulato, un circolo vizioso: infatti - per dimostrare che l'acido fulminico ha la struttura di carbil-ossima  $\text{C} = \text{N.OH}$ , Nef considera il prodotto da lui ottenuto, dal fulminato di

<sup>(1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 30, 90 (1884); 32, 461 (1885).

<sup>(2)</sup> Un etere di questa struttura è stato ottenuto da Biddle (Am. Chem. Journ. 33, 65 (1905)) per azione del pentacloruro di fosforo sull'etere metilico dell'acido formidrossimico e forma un liquido incolore, molto stabile, bollente senza decomposizione a 68°, che, a differenza della cloroformossima di Nef, non si dissocia in  $\text{HCl} + \text{C} = \text{N.OCH}_3$ .

<sup>(3)</sup> Annalen der Chemie 347, 233 (1906).

« argento e acido cloridrico, come un prodotto di addizione di acido fulminico e acido cloridrico e lo chiama « Formylchloridoxim », attribuendogli la costituzione  $\begin{matrix} H \\ \text{Cl} \end{matrix} > C = N.OH$ . Ma in tal modo ciò che dovevasi dimostrare si chiarisce in realtà con qualche cosa che vuol essere invece dimostrata essa stessa, per conto proprio ». Conseguentemente, anche la struttura di cloro-formossima (per il cloridrato di acido fulminico) viene posta in dubbio da Jovitschitsch, ed a questo proposito anzi l'autore non si limita all'osservazione pregiudiziale ora riferita, ma muove altresì degli appunti che entrano nel merito della questione, mostrandosi infine convinto che la formula di carbil-ossima per quanto probabile non è tuttavia « ineccepibile » e che la costituzione del cloridrato di acido fulminico « rimane pur sempre irrisolta ».

È da osservarsi ora che la critica di Jovitschitsch, possa pure sembrare esatta in qualche punto, perde ogni apparenza di validità, perciò che riguarda l'acido fulminico, allorchè non si trascura che quest'acido possiede la formula semplice HCNO<sup>(1)</sup>. Infatti non stanno più a nostra scelta la formula di Steiner o le altre formole — sempre complesse — a cui si riferisce Jovitschitsch, epperò la costituzione dell'acido fulminico ben difficilmente può differire da quella di carbil-ossima  $C = N.OH$  indicata da Nef. In conseguenza di ciò anche la struttura di cloro-formossima attribuita da quest'autore al cloridrato di acido fulminico potrebbe sembrare senz'altro accettabile. Tuttavia non è così, e, indipendentemente dalle osservazioni stesse di Jovitschitsch, non si riesce anzi ad eliminare una tal quale incertezza riguardo alla costituzione del cloridrato in parola.

Tale incertezza è motivata essenzialmente dalla facilità, davvero eccezionale, con cui il cloridrato si dissocia nei suoi componenti. Dallo stesso lavoro di Nef è noto ad esempio che il cloruro in questione possiede una « straordinaria tendenza a scindersi in idracido e carbil-ossima » sia in soluzione acquosa rispetto al nitrato d'argento, sia da solo, per il soggiorno di alcuni minuti alla temperatura ambiente (di pochi gradi sopra zero) o, istantaneamente, per il solo calore della mano (Annalen 280, 309). Ma vi ha di più. Da esperienze che ho appositamente istituito, mi è risultato che se anche in soluzione nell'etere anidro la sostanza è del tutto indecomposta, pur tuttavia rispetto al diazo-metano in soluzione eterea essa non si comporta.

(1) L'importante dato di fatto, che risulta da esperienze crioscopiche di L. Wöhler sul fulminato sodico (Berichte 38, 1351 (1905)), sfuggì purtroppo a Jovitschitsch, e ciò è manifesto infatti dal tentativo di questo autore diretto ad assodare l'identità dell'acido fulminico con il perossido della gliossima  $H_2C_2N_2O_2$ . In occasione del VI Congresso internazionale di Chimica applicata in Roma, io ebbi l'opportunità di richiamare l'attenzione del suddodato autore sulle cennate esperienze di Wöhler ed infatti Jovitschitsch ha riconosciuto subito dopo (Annalen 350, 390 (1906)) che tali esperienze sono decisive per la formula di carbil-ossima.

all'eterificazione <sup>(1)</sup>, come una cloro-formossima autentica ed invero non fornisce affatto l'etere metilico  $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{N}.\text{OCH}_3$ , ma invece un etere fulminico polimero il quale sta a testimoniare la dissociazione del cloruro nei suoi componenti <sup>(2)</sup>. Questo cloruro mostra dunque un comportamento quale dovremmo attenderci non già da una costituzione di cloro-formossima in cui il cloro aderisce a carbonio, bensì da una sostanza costituita a un dipresso in modo analogo ai cloridrati di ossime ( $\text{R}=\text{N}.\text{OH}.$ ). $\text{HCl}$ . E del resto, si consideri l'acido fulminico come l'ossima dell'ossido di carbonio  $\text{C}=\text{N}.\text{OH}$ , o come una carbil-ammina molto semplice  $\begin{array}{c} \text{O.H} \\ \text{N:C} \end{array}$ , si prevede sempre in esso la facoltà di aggiungere gl'idracidi.

Per essere anche più sicuro del risultato avuto nell'esperienza ora esposta, ho stimato opportuno prepararmi anzitutto qualche sostanza costituita analogamente al cloruro, ma possibilmente meno instabile di questo, e ciò, sia perchè il clima mite di Palermo non è, nemmeno d'inverno, abbastanza propizio al lavoro con il cloruro solido, sia perchè la notevole azione fisiologica di tale sostanza rende questo lavoro assai ingrato. Oltre a ciò, disponendosi ad es. di un composto bromurato o jodurato e facendovisi reagire diazo-etano si potrebbe dimostrare anche più completamente l'eliminazione dell'idracido, caratterizzandosi questo agevolmente (in presenza di diazo-etano) sotto forma di bromuro o di joduro di etile.

Ho agito allora sul fulminato sodico anzitutto con l'acido bromidrico concentrato, attenendomi alle modalità indicate da Scholl <sup>(3)</sup> per la preparazione della cloro-formossima, ed ho ottenuto infatti il corrispondente *bromidrato di carbil-ossima*. Lo studio di questo composto non presenta tuttavia un sensibile vantaggio su quello della cloro-formossima di Nef: la sua volatilità e la sua azione fisiologica irritante sono sempre notevoli, nè d'altronde, in compenso, il composto è molto più stabile del cloruro. Un composto di costituzione analoga, il quale possiede i requisiti da me cercati, lo si ha invece nel *jodidrato di carbilossima*. Questa sostanza si ottiene pure in modo analogo, cioè con l'acido jodidrico concentrato, e la sua preparazione anzi viene essenzialmente semplificata dal fatto che il composto, meno solubile in acqua del bromidrato, ed ancora meno del cloridrato, non deve venire estratto con etere, ma si precipita in massima parte, già cristallizzato, dal liquido fortemente acido per HJ.

<sup>(1)</sup> La reazione è stata eseguita entro limiti di temperatura (0-8°) nei quali il cloruro può mantenersi (in soluzione eterea anidra) inalterato anche per alcune settimane (cfr. Scholl, Berichte 27, 2816 (1894)).

<sup>(2)</sup> Si è già rilevato che un composto della costituzione indicata  $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{N}.\text{OCH}_3$  è molto stabile e non elimina HCl.

<sup>(3)</sup> Loc. cit.

Il jodidrato di carbil-ossima, allo stato di purezza, è una splendida sostanza bianca, che, a differenza dei corrispondenti composti col cloro e col bromo, non mostra un'esagerata tensione di vapore e possiede un grado di stabilità relativamente notevole (1) e un punto di fusione (con leggera esplosione) marcatamente più elevato (65°).

Ciononostante, la maniera con cui si ottiene e tutte le altre proprietà del prodotto jodurato confermano in modo non dubbio la sua analogia con i composti (CNOH).HBr, (CNOH).HCl. Così p. es. trattato in soluzione eterea con anilina, esso fornisce, analogamente al cloruro, la fenil-isuretina (2) e trattato in soluzione acquosa con nitrato di argento fornisce all'istante, e in misura quantitativa, joduro e fulminato di argento. Del resto anche sotto il punto di vista della stabilità il jodidrato in parola non differisce essenzialmente dai corrispondenti composti col cloro e col bromo: come questi esso si dissocia ugualmente in idracido e carbil-ossima ed anzi in tal caso il processo può venire osservato con singolare nettezza, giacchè, man mano che si elimina idracido, si pone in libertà jodio (3). Ciò ch'è diverso nei tre composti alogenati è solo il *punto di dissociazione*, nel che si ha peraltro una bella conferma delle idee svolte a questo proposito da Nef.

Si aggiunga a ciò che la reazione della soluzione acquosa, anche preparata di recente e con prodotto purissimo, è fortemente acida: il metilorange viene arrossato, i carbonati sono decomposti, e senza dubbio il prodotto esisterà in essa completamente (o quasi) dissociato (*idrolizzato*) giacchè una reazione acida tanto forte non può aspettarsi da un'ossima, contenga pure questa nella sua molecola un elemento elettronegativo qual'è il jodio.

Ora l'insieme di tutti questi fatti ribadisce naturalmente il sospetto che nei composti in parola gl' idracidi non aderiscano al carbonio, o dovremmo almeno immaginare un'addizione tutta *sui generis*, che si discosta notevolmente da quelle usuali. Per chiarire la natura delle addizioni, analoghe a questa, che si osservano pei composti del carbonio bivalente, Nef le ha paragonate a quelle che si conoscono da più lungo tempo pei composti dell'azoto trivalente, epperò egli assimila in certo modo i composti del carbonio tetravalente, saturo, ai composti, *ammonici*, dell'azoto pentavalente. Senonchè nel caso che ci occupa, dei vari alogenidi dell'acido fulminico, il raffronto non sarebbe adeguato; infatti gl' idracidi mostrano di essere addizionati in modo tanto saldo (o, se più vuoi, debole) quanto lo sono p. es. al fosforo nei composti di *fosfonio*.

E poichè la chimica del carbonio non offre esempi di addizioni tanto

(1) Alla temperatura ambiente di 15° si mantiene inalterato per alcuni giorni, specialmente se è tenuto nel vuoto, al riparo dalla luce.

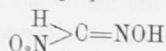
(2) Ann. d. Ch. 280, 318 (1894).

(3) L'acido jodidrico viene ossidato tosto, sia dall'ossigeno atmosferico, sia dalla carbil-ossima stessa la quale si riduce per ciò ad acido cianidrico.

singolari ad uno stesso atomo, così, invece di accettare incondizionatamente l'interpretazione di Nef, si potrebbe pensare di fornire all'ipotesi la base sperimentale di cui finora difetta. Dico subito che nella ricerca di questo contributo sperimentale ho ricevuto l'indirizzo dal fatto stesso di avere isolato un bromidrato e un jodidrato di carbil-ossima tanto analoghi nelle loro proprietà alla cloro-formossima di Nef. Dal momento che l'acido fulminico è tanto proclive ad aggiungere acidi minerali, e d'altronde tale addizione ha luogo sempre con uno stesso meccanismo (1), non è difficile escogitare una sanzione sperimentale alla struttura indicata da Nef: basterebbe giungere a sostanze di costituzione già chiarita, partendosi dall'acido fulminico e seguendo una via affatto analoga a quella con cui si ottengono i tre alogenidi di quest'acido.

Tali sostanze dovrebbero poi ricercarsi in ogni caso, fra i *derivati dell'ossima formica*, giacchè soltanto derivati di questo tipo,  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{X} \end{matrix} > \text{C} = \text{N.OH}$ , possono prendere origine se l'addizione degli elementi dell'acido HX, si verifica in realtà al carbonio (2).

Ora di questi derivati sostituiti, di costituzione non dubbia, noi abbiamo un rappresentante nell'*acido metil-nitrolico*. Quest'acido è da considerarsi come una nitro-formossima vera e propria



e se ne dovrebbe dunque poter conseguire la sintesi partendosi dall'acido fulminico e dall'acido nitroso. In verità alcune osservazioni da me fatte nella preparazione dei vari alogenidi della carbilossima non indurrebbero a fondare grande speranza su tale reazione. Queste sostanze in soluzione nell'acqua sono notevolmente dissociate (*idrolizzate*), e se ciò nonostante la loro sintesi può effettuarsi pur in presenza d'acqua, egli è perchè la loro formazione è governata evidentemente da un'azione di massa: in tutte queste reazioni è sempre presente un eccesso dell'acido (concentrato) di cui si vogliono aggiungere gli elementi, ed in esse sono da vedersi dunque altrettanti casi di equilibrio. Ora nel caso in cui gli elementi da aggiungere siano quelli dell'acido nitroso, è altresì ovvio che la concentrazione richiesta non può raggiungersi con pari facilità. Oltre a ciò possono temersi nell'impiego dell'acido nitroso altri svantaggi inerenti alla sua natura ossidante.

(1) Ciò risulta dalla perfetta analogia che mostrano i prodotti di addizione.

(2) Fondamentalmente questo criterio non differisce molto da quello adoperato da Nef per assodare pel cloridrato di acido fulminico la costituzione di cloro-formossima; infatti l'autore tentò di passare da esso, per azione di ammoniaca, all'ammido-formossima  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} > \text{C} = \text{N.OH}$  (isuretina). Ma purtroppo il risultato non corrispose all'attesa. Infatti Nef ne ricava un acido ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{aq.}$ ) la cui costituzione non viene dimostrata per conto proprio, bensì chiarita con un meccanismo complicato che presuppone nel cloridrato di acido fulminico la costituzione di cloro formossima.

Ad onta di ciò l'esperienza mi ha mostrato che *nell'azione dell'acido nitroso sull'acido fulminico uno dei prodotti è altresì l'acido metil-nitrolico, la nitro-formossima.*

Allorchè una soluzione alcalina di fulminato sodico, quale si ottiene dal fulminato mercurico e amalgama di sodio in presenza d'acqua, si aggiunge di nitrito sodico e poi, con precauzione (da un imbuto a rubinetto e raffreddandosi sotto 0°), di acido solforico diluito, tosto si manifesta nel liquido un'intensa colorazione rosso-sangue che fa subito pensare alle soluzioni alcaline degli acidi nitrolici. L'intensa colorazione è dovuta probabilmente a più di un prodotto ed appunto per ciò l'isolamento dell'acido metil-nitrolico, dal liquido di reazione, offre difficoltà non lievi.

Non potendo entrare, per brevità, a descrivere i dettagli del procedimento, mi limiterò qui ad accennare che sono arrivato all'intento estraendo il liquido di reazione, acido per  $H_2SO_4$ , con etere e ricavando dall'estratto eterico concentrato, l'acido nitrolico per cauta aggiunta di potassa alcoolica. L'eritrosale così ottenuto rappresenta in questo procedimento un termine di passaggio per potere realizzare in certo qual modo l'isolamento dell'acido nitrolico dagli altri prodotti (oleosi) di reazione; infatti dall'eritrosale ripreso *toslo* con acqua mi è stato facile isolare un acido il cui punto di fusione, 60-61°, differisce solo di pochi gradi da quello indicato nella letteratura per l'acido metil-nitrolico (1). Dal prodotto così ricavato si può poi riprodurre a piacere l'eritrosale, e da questo nuovamente l'acido incolore, come appunto è caratteristico degli acidi nitrolici. Anche sulla lamina di platino il comportamento del prodotto fusibile a 60-61° è essenzialmente quello stesso dell'acido metil-nitrolico, per cui non esito menomamente a considerarlo tale.

In conseguenza di questo risultato sono indotto ad attribuire agli alogenidi dell'acido fulminico la costituzione di altrettante formossime sostituite e ad ulteriore conferma di ciò posso aggiungere anche l'osservazione che la forma cristallina dell'acido metil-nitrolico (appositamente preparato, per confronto, dal nitrometano) mostra la maggiore rassomiglianza con quella dei tre alogenidi. La stabilità stessa dell'acido metil-nitrolico non è superiore a quella del jodidrato di carbil-ossima (2) per cui anche questo composto è da considerarsi come una vera e propria formossima sostituita.

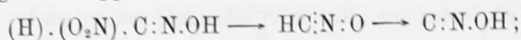
Da ultimo mi resta da aggiungere che il risultato della presente ricerca chiarisce altresì la formazione di fulminati nella scissione dell'acido metil-nitrolico in presenza di nitrato di argento o di mercurio. H. Wieland (3),

(1) Berichte 40, 418 (1907).

(2) 64° secondo Tscherniak (Annalen 180, 168 (1875)); 68° secondo Ponzio (Gazzetta chimica italiana 33, I, 510 (1903)).

(3) Infatti, secondo osservazioni concordi di vari autori l'acido metil-nitrolico *non si mantiene inalterato più di un giorno*. Cfr. Tscherniak, Annalen 180, 168 (1885) e Meyer e Constam, ibidem 214, 336 (1882).

che ha trovato di recente tale reazione, sembra inclinato a supporre che i fulminati prendano origine ivi dalla trasposizione di un « nitriloyd », instabile, che si genera dapprima:



nondimeno, per l'indiscutibile analogia ora assodata fra l'acido metil-nitrolico e la jodo-formossima, mi sembra che la reazione in parola debba chiarirsi di preferenza invocandosi un processo di dissociazione del tutto analogo a quello che fu supposto da Nef per la sua cloro-formossima.

**Chimica.** — *Sulla miristicina.* — *Il Fencone in ebullioscopia.*  
Note di E. RIMINI e F. OLIVARI, presentate dal Socio PATERNÒ.

**Mineralogia.** — *Giacimento di minerali di tungsteno a Genna Gurè ai limiti fra Nurri ed Orroli (Cagliari).* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Petrografia.** — *Le rocce vulcaniche del territorio di Sassari e di Porto Torres (Sardegna)* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nello studio delle rocce vulcaniche della Sardegna e specialmente di quelle che il Lamarmora comprendeva sotto la denominazione di *trachytes anciennes*, molto resta da fare: intere regioni, specialmente al nord e al nord-ovest, mancano di qualsiasi osservazione in proposito. Per questa ragione, e perchè d'altra parte sono convinto che gli studi petrografici devono essere minuziosi e che l'esame microscopico deve essere accompagnato dal completo riconoscimento geognostico sul terreno e da un sufficiente numero di analisi chimiche, mi sono limitato per ora allo studio di quel territorio, che è più facilmente e prontamente accessibile con ripetute escursioni dalla mia abituale residenza. Avendo quasi ultimato lo studio dei territori di Sassari e di Porto Torres, che rappresentano l'estremo punto nord-ovest, dove si trovano dette rocce vulcaniche, premetto in questa Nota preliminare alcuni dei più importanti risultati ottenuti, mentre nella Memoria relativa, che sto compilando, lo studio da me fatto sarà esposto in tutti i suoi particolari.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.