

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

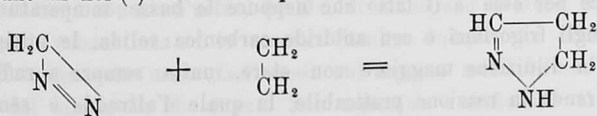
1907

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. I. Cianogeno.* (Parte teoretica). Nota del Corrispondente A. PERATONER e del dott. E. AZZARELLO.

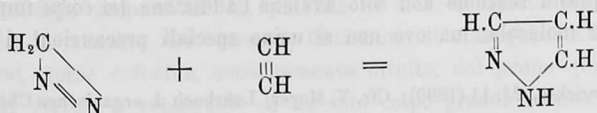
I primi risultati delle presenti ricerche furono resi di ragione pubblica già qualche tempo addietro⁽¹⁾, ma solamente ora ci è possibile di comunicare per esteso i dettagli; e ciò sia per le difficoltà che sorsero nel completamento delle nostre esperienze iniziali, sia perchè nel frattempo essendosi per questo lavoro delineato un piano più ampio, che usciva dai limiti dapprima posti, era più indicato di riunire tutto il materiale sperimentale come in oggi facciamo, sembrando inoltre anche opportuno di attendere l'esito di alcuni altri nuovi contributi (di imminente pubblicazione) che altri sperimentatori nel nostro istituto avevano divisato di arrecare alla chimica del cianogeno, guidati però da premesse affatto indipendenti e da concetti propri.

Mentre noi dunque nella presente Nota ci occupiamo solamente della reazione fra i diazo-composti grassi ed il *cianogeno gassoso*, le diverse Note che susseguono danno conto del comportamento del diazo-metano e del diazo-etano con alcuni derivati del cianogeno e permettono d'iniziare una discussione sulle regolarità da un canto e sulle divergenze dall'altro che si manifestano in queste varie reazioni.

I diazo-corpi della serie grassa si addizionano ai composti contenenti sia il legame doppio che quello triplo fra atomi di carbonio fornendo rispettivamente derivati pirazolinici e pirazolicci. Così, per dire dei casi più semplici, uno di noi⁽²⁾ ottenne la pirazolina da diazo-metano ed etilene:



ed H. v. Pechmann⁽³⁾ aveva preparato prima il pirazolo facendo reagire lo stesso diazo-idrocarburo con l'acetilene:



(1) Rendiconti della Società chimica di Roma, seduta del 10 aprile 1904.

(2) Azzarello, Questi Rendiconti, XIV. (5) 285 (1905).

(3) Berichte, 31, 2950 (1898).

Ora l'analogia che indubbiamente esiste fra gli aggruppamenti $\text{—C}\equiv\text{C—}$ $\text{—C}\equiv\text{N}$ e della quale con successo hanno fatto tesoro Hantzsch e Werner ⁽¹⁾ nella teoria della isomeria fra le ossime, ci faceva ritenere probabile che i composti contenenti legami multipli fra carbonio e azoto si fossero comportati di fronte ai diazo-idrocarburi alifatici in modo affatto analogo ai composti etilenici ed acetilenici.

I pochi fatti noti nella letteratura invero non darebbero ragione di questo assunto, dappoichè per l'isocianato di fenile, secondo esperienze di v. Pechmann ⁽²⁾ è assai dubbio se si addiziona con diazo-metano; e l'esperienza recente di Palazzo e Carapelle ⁽³⁾ con l'acido cianico libero, che risulta unicamente come acido iso-cianico $\text{OC}=\text{NH}$, dimostra che addizione del diazo-composto non ha luogo. Per quel che riguarda poi altri derivati del cianogeno, sempre a dire del Pechmann, che vi accenna appena, l'acido cianidrico ⁽⁴⁾ fornirebbe soltanto aceto-nitrile, venendo cioè semplicemente etericato, secondo lo schema:



che parlerebbe per la formula nitrilica dell'acido, ed il benzo-nitrile resta inalterato in contatto col detto reattivo.

Noi abbiamo innanzi tutto ripetuto le esperienze con benzo-nitrile ed aceto-nitrile, però impiegando invece il diazo-etano, che generalmente reagisce con maggiore energia del diazo-metano ⁽⁵⁾; abbiamo dovuto convincerci che neppure questa sostanza altera menomamente i nitrili.

Se invece si sperimenta allo stesso modo il cianogeno libero facendo reagire una soluzione eterea satura del gas con diazo-metano (o diazo-etano) in soluzione eterea della media concentrazione consigliata dal Pechmann (2.5 %), si hanno reazioni tanto violente da sembrare quasi esplosioni. Caratteristico per esse è il fatto che neppure le basse temperature, ottenute con miscugli frigoriferi o con anidride carbonica solida, le mitigano molto. Soltanto la diluizione maggiore con etere, unita sempre a raffreddamento energico rende la reazione praticabile, la quale d'altronde è sempre istantanea, come rivela l'immediato scoloramento della soluzione gialla del diazo-composto.

In questa reazione non solo avviene l'addizione dei corpi impiegati, molecola per molecola, ma ove non si usino speciali precauzioni, i diazo-com-

⁽¹⁾ Berichte, 23, 11 (1890); Cfr. V. Meyer, Lehrbuch d. organischen Chemie, II, Bd., pag. 502.

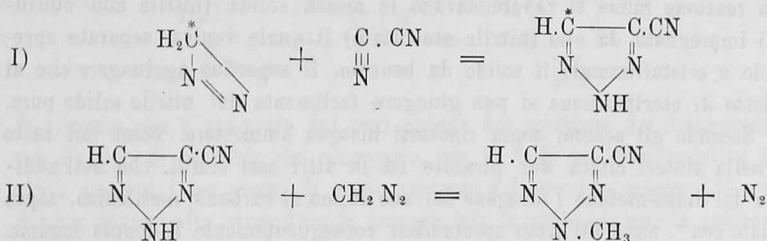
⁽²⁾ Berichte, 28, 861 (1895).

⁽³⁾ Gazz. chim. ital., 37, I, 184 (1907).

⁽⁴⁾ Berichte, 28, 857 (1895).

⁽⁵⁾ Peratoner e Azzarello, questi Rendiconti, XV, (5) 142 (1906).

posti eterificano di preferenza le piccole quantità di prodotto di addizione formatosi in un primo tempo, secondo le seguenti due equazioni:



Le sostanze ottenute, come mostrano questi schemi, sono da considerarsi come ciano-derivati dell'*oso-triazolo* descritto per la prima volta da v. Pechmann (1). Difatti si comportano come nitrili, dando nella saponificazione con potassa alcoolica, o meglio con acidi minerali diluiti, acidi osotriazol-carbonici o gli eteri corrispondenti con l'alchile legato all'azoto. Il nitrile preparato secondo l'equazione I si trasforma così nell'acido osotriazol-carbonico dal punto di fusione 211°, identico a quello ottenuto dal Pechmann (2), identità che anche meglio viene associata dallo studio di alcuni sali e dalla sua decomposizione in anidride carbonica e *oso-triazolo*.

La presenza degli alchili legati all'azoto nei prodotti eterificati venne poi dimostrata per mezzo di determinazioni quantitative di azo-alchile col metodo di Herzig e Meyer (3).

Questi prodotti di eterificazione furono dapprima gli unici che potemmo isolare nella cennata reazione. Essi si formano altresì e costituiscono l'unico prodotto di reazione quando si faccia gorgogliare cianogeno gassoso in soluzione eterea ben raffreddata di diazo-idrocarburo, od ugualmente quando, viceversa, si limiti la quantità di diazo-composto facendone gocciolare lentamente la soluzione sopra un'altra, fredda, di cianogeno in etere, per quanto quest'ultima sia concentrata ed in eccesso. Sembra dunque che diazo-metano e diazo-etano reagiscano meno facilmente sul legame multiplo tra l'azoto e il carbonio del cianogeno di quanto non agiscano eterificando il derivato osotriazolico una volta che questo sia già formato.

Per preparare quindi i nitrili non eterificati trovammo unico mezzo ridurre a minime proporzioni la quantità di diazo-composto mentre la si faceva venire a contatto con eccesso fortissimo di cianogeno. Adoperando cioè soluzioni eterie e fredde, estremamente diluite, del primo (circa 1 in 800-1000 di etere) e versandovi di un solo colpo grande eccesso di soluzione eterea concentrata di cianogeno, anch'essa ben raffreddata, restava molto

(1) Annalen der Chemie, 262, 320 (1891).

(2) Ibidem, pag. 317-9.

(3) Monatshefte, f. Ch., 15, 613 (1894).

limitato lo svolgimento di azoto indicante l'eterificazione del derivato triazolico, mentre contemporaneamente il liquido giallo si decolorava. I prodotti della reazione infine si rapprendevano in massa solida (nitrile non eterificato) impregnata da olio (nitrile eterificato) il quale veniva separato spremendo e cristallizzando il solido da benzolo. È superfluo aggiungere che al prodotto di eterificazione si può giungere facilmente dal nitrile solido puro.

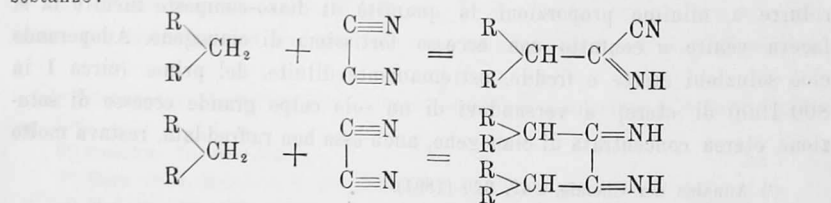
Secondo gli schemi sopra riportati bisogna ammettere, come del resto già nella sintesi citata del pirazolo ed in altri casi simili, che nell'addizione del diazo-metano l'idrogeno del suo atomo di carbonio metilenico, sopra segnato con *, passi all'azoto spostandosi conseguentemente il doppio legame. Nel caso poi che si adoperi diazo-etano, si ottengono composti omologhi a quelli dianzi cennati, in cui il metile è legato al carbonio segnato da asterisco.

Su due punti principali vogliamo ancora soffermarci brevemente, che riguardano l'uno il modo nel quale si legano gli atomi nella nostra reazione, l'altro, il differente comportamento dei due gruppi cianici del cianogeno. *A priori* non si sarebbe potuto prevedere quale dei due triazoli isomeri avesse preso origine da una reazione di addizione, cioè, se derivati dell'osotriazolo del Pechmann, o del pirro-diazolo di Bladin; questi ultimi secondo lo schema seguente in cui azoto del cianogeno unisce col carbonio del diazo-metano:



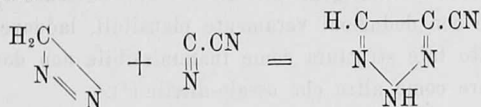
Però essendosi riscontrato come unico prodotto della reazione un osotriazolo in cui i tre atomi di azoto sono vicinali, siamo evidentemente di fronte ad una sintesi per unione diretta di atomi di azoto provenienti da prodotti diversi (Stickstoff-synthese).

È questo un caso di sintesi non molto frequente e, per quanto sappiamo, il primo che si osserva per il cianogeno libero; questo si addiziona è vero in varie reazioni con altri composti metilenici, ma l'unione avviene solamente fra l'atomo di carbonio metilenico e quello del cianogeno, mentre l'azoto del cianogeno non vi prende parte. Così per citare un interessante esempio descritto recentemente da W. Traube ⁽¹⁾ l'addizione avviene pure con composti metilenici del tipo dell'etere acetacetico ottenendosi due gruppi di sostanze:



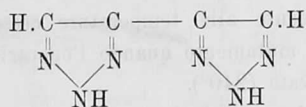
⁽¹⁾ Annalen der Chemie 332, 104 (1904).

La nostra reazione non è in disaccordo con queste esperienze dappoichè lo schema di essa



fa rilevare che è avvenuta del pari unione del metilene del diazo-composto con l'atomo di carbonio del cianogeno, ma vi è di più caratteristica la facilità con cui i tre atomi di azoto vengono a disporsi in catena. Ciò è senza dubbio dovuto alla straordinaria energia con la quale avviene la reazione ed alla stabilità del prodotto eterociclico cui si perviene.

Quanto ai due gruppi cianici del cianogeno gassoso è notevole che uno solo di essi prende parte alla reazione di addizione mentre per la formula comunemente attribuita a questo gas si sarebbe attesa la formazione di un composto a due nuclei triazolici saldati per atomi di carbonio:



Questo fatto, invero sorprendente, potrebbe per il primo momento far pensare ad una costituzione diversa dei due gruppi cianici uniti insieme, tanto più che non è isolato ma che con esso hanno riscontro esperienze analoghe: così ad esempio il cianogeno addiziona una sola molecola di alcool quando è trattato con cianuro di potassio acquoso-alcoolico (1) ed anche nella reazione di Grignard (2) il comportamento del cianogeno è analogo. Infatti il ioduro di magnesio-etile si addiziona ad un solo dei gruppi cianici fornendo un mono-chetone simmetrico in luogo di un α -dichetone.

Ma per giungere ad una diversa struttura dei due gruppi Cy bisognerebbe rievocare la formula indicata in via d'ipotesi dal Nef (3) come una delle possibili per uno dei tre tipi di cianogeno isomeri, cioè quella del ciano-isocianogeno contenente un atomo di carbonio tetravalente ed uno bivalente



La facilità con cui l'atomo di carbonio bivalente prende parte alle reazioni ed in specie è capace di aggiungere altri corpi, permetterebbe in allora di fare attribuire alla presenza di un tale atomo nel cianogeno la capacità di questo corpo di reagire solamente con una parte della molecola.

Però simile ipotesi di fronte a tutto il comportamento chimico del cianogeno gassoso non è in alcun modo sostenibile; ed anzi non può non arre-

(1) Annalen der Chemie 287, 280 (1895).

(2) Blaise, Compt. rend., 132, 40 (1901).

(3) Annalen der Chemie 287, 266 (1895).

care meraviglia che ancora in quest'anno ⁽¹⁾ viene data come unica possibile la formula di di-iso-cianogeno $C = N \text{ --- } N = C$ senza appoggio veruno di esperienze, nè con deduzioni veramente plausibili, laddove lo stesso Nef già aveva ritenuto tale struttura come inammissibile non dovendosi il cianogeno considerare come altro che ossalo-nitrile ⁽²⁾.

Anche uniformandosi all'opinione invalsa quasi generalmente che cioè i cianuri metallici sono da considerarsi come veri iso-cianuri, non bisogna dimenticare in quale modo il cianogeno da essi prende origine: le temperature cui bisogna giungere per decomporre ad es. il cianuro mercurico sono tanto elevate che necessariamente nelle molecole del gas che si sviluppa gli atomi devono prendere l'assestamento più stabile possibile, in cui viene a sparire quella speciale forma di energia latente dell'atomo di carbonio bivalente sicchè atomi di tal natura devono ad ogni modo passare a tetravalenti. Questo modo di vedere è confortato dall'esperienze note sulle carbilammine ⁽³⁾ le quali pel solo riscaldamento (a partire da 140°) si trasformano parzialmente in nitrili, proporzionatamente alle temperature crescenti a cui si opera e subiscono intiero questo mutamento quando l'operazione è eseguita direttamente a temperature elevate (240°).

Non abbiamo poi bisogno d'insistere molto sui numerosi fatti già ben noti che provano l'equivalenza dei due gruppi cianici nel cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio, per escludere la formula del ciano-isocianogeno o ciano-carbilammina: $N \equiv C \text{ --- } N:C$. Citeremo solamente esperienze che avvengono a basse temperature alle quali non si ammettono trasposizioni, come le saponificazioni in cui non si forma traccia di acido formico, ma unicamente acido ossalico; e poi le reazioni di addizione con l'idrogeno solforato ⁽⁴⁾, con le ammine aromatiche ⁽⁵⁾, con l'idrossilammina ⁽⁶⁾, con l'etilato sodico alcoolico ⁽⁷⁾ nelle quali costantemente intervengono due molecole del reattivo conducendo a derivati della serie ossalica.

A queste esperienze vengono ad aggiungersi quelle sopra da noi descritte e che come fu detto avvengono a temperature notevolmente inferiori a 0°. La formula normale del cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio son dimostrati dal fatto che mentre uno di questi atomi prende parte alla formazione del nucleo osotriazolico, l'altro rimane sotto forma di gruppo nitrilico legato a carbonio, come è in modo non dubbio assodato dalla susseguente saponificazione ad acido ozotriazol-3-carbonico.

⁽¹⁾ Obermiller, Journ. f. prakt. Ch. 75, 43 (1907).

⁽²⁾ L. c.

⁽³⁾ Guillemand, Bulletin 37, 1. (4) 269 (1907).

⁽⁴⁾ Annalen der Chemie 38, 315.

⁽⁵⁾ Annalen der Chemie 66, 129; Journ. f. prakt. Ch. 35, 513 (1887).

⁽⁶⁾ Berichte 22, 1931 (1889).

⁽⁷⁾ Annalen der Chemie 287, 280 (1895).

Al contrario si andrebbe incontro a serie difficoltà ove si volesse supporre nel cianogeno la presenza anche di un sol gruppo isocianico. Innanzi tutto invocandosi questo dovrebbero ammettere che l'addizione del diazo-idrocarburo avvenga in un primo tempo all'atomo di carbonio bivalente, ma non si saprebbe certo spiegare, anche con una trasposizione ed uno spostamento dei doppi legami, in qual modo da un tale prodotto di passaggio si possa giungere ad un osotriazolo che porta poi un gruppo nitrilico attaccato al carbonio del nucleo. E simili obiezioni potrebbero sempre farsi, in qualunque altro modo si voglia interpretare la reazione, supponendosi i due gruppi cianici non costituiti ugualmente.

Noi non ci saremmo davvero dilungato tanto su questo argomento se non ci fosse sembrato necessario di confutare col risultato di esperienze le recenti asserzioni di Obermiller sulla formula del cianogeno.

Resta tuttavia a chiarire perchè delle due parti simmetriche della molecola una sola addiziona il diazo-idrocarburo. Ora come all'esordio fu notato, i nitrili, acetonnitrile, benzonitrile, secondo le esperienze di v. Pechmann, da noi ripetute anche con diazo-etano, sono inerti di fronte al reattivo detto. Sembra che il gruppo cianico, quando rimane unito ad un radicale organico, abbia perduto la facoltà di reagire sul diazo-composto e tale comportamento non si limiterebbe ai soli nitrili in cui il legame fra il radicale ed il gruppo nitrilico è diretto, ma pare che si estenda anche a quei composti in cui questa unione del radicale avviene per un atomo di zolfo come intermediario. Esperienze che in proposito sono istituite dal dott. Palazzo, e che saranno quanto prima terminate, dimostrano chiaramente questo asserto.

Ora nel caso nostro è un nitrile precisamente il primo prodotto che dal cianogeno si forma, e come tutti gli altri derivati di questa classe esso non è ulteriormente alterato neppure da eccesso di diazo-metano o diazo-etano, se si fa astrazione dalla semplice eterificazione che subisce il gruppo imidico del nucleo osotriazolico.

I diazo-idrocarburi grassi sono del resto gli unici composti che producono la reazione tanto energica sopra descritta. Alcune esperienze con l'etere diazo-acetico ci hanno dimostrato che questa sostanza è completamente inerte, e ciò non solamente di fronte al cianogeno libero, ma anche con quei derivati del cianogeno che danno del resto prodotti di addizione con diazo-metano. Come si rileverà dalla Nota terza sono questi i derivati alogenati del cianogeno.