

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

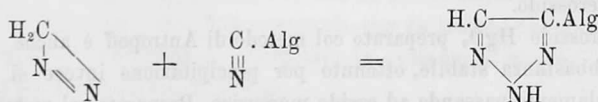
Il comportamento del perossido di mercurio rispetto a quelli di magnesio, zinco e cadmio è in relazione colla disposizione degli elementi nel sistema periodico. La stabilità assai limitata del perossido di mercurio è in relazione col carattere debolmente positivo dell'elemento.

I perossidi si formano coi seguenti metodi: lenta combustione (autossidazione) alla temperatura ordinaria; azione dell'ossigeno a temperatura elevata; azione dell'ozono; e soprattutto azione dell'acqua ossigenata. Si può ritenere sufficientemente provato che il perossido di mercurio si possa ottenere anche per azione dell'ozono sul mercurio metallico, come risulta dalle recenti esperienze di Manchot e W. Kampschulte (1). Questi autori studiando il comportamento dell'ozono sul mercurio a diverse temperature hanno osservato sulla superficie del metallo a 238° un fuggevole straterello di una sostanza giallo-bruna. Verosimilmente si tratta della formazione di perossido di mercurio, che sebbene sia instabilissimo tuttavia può formarsi anche ad elevata temperatura, come diversi altri esempi lo dimostrano.

Infine faccio osservare come il nuovo nome di « perossidati » introdotto da Bredig (2) per differenziare i perossidi ottenuti per azione dell'acqua ossigenata, dai perossidi MnO_2 , PbO_2 , non sia, a parer mio, necessaria. I nomi di antozonidi, di olossidi, di molossidi, di perossidati, vogliono tutti significare la stessa classe di corpi, quelli che con Mendelejef si chiamano perossidi ed hanno metodi di formazione e comportamento chimico ben distinte dagli ossidi superiori del piombo e del manganese.

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. III. Composti alogenati* (3). Nota di A. TAMBURELLO ed A. MILAZZO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Al pari del cianogeno gassoso i suoi derivati alogenati reagiscono abbastanza vivacemente coi diazo-idrocarburi grassi, in soluzione eterea alquanto concentrata, fornendo prodotti di reazione che per la loro genesi corrispondono perfettamente ai due tipi di nitrili di cui fu parola nelle Note precedenti. Avviene cioè in primo luogo un'addizione del derivato alogenato con il diazo-idrocarburo, molecola per molecola, secondo lo schema

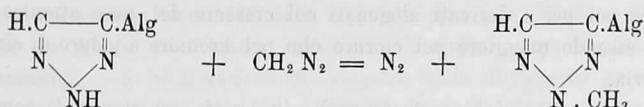


(1) Berichte, 40, 2891 (1907).

(2) Loco citato.

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

Ma il prodotto ottenuto in seno alla soluzione di diazo-composto lascia eterificare assai facilmente l'idrogeno immidico, fornendo gli eteri N-alchilici:



Sostanze di questo secondo tipo sono quelle che di preferenza si ricavano. Tuttavia fu possibile, in un solo caso, isolare anche il prodotto intermedio risultante dalla semplice addizione non seguita da ulteriore eterificazione, e fu questo nella reazione fra diazo-etano e cloruro di cianogeno, operandosi in soluzione eterea estremamente diluita, analogamente a quanto da Peratoner ed Azzarello fu fatto rilevare nelle Note precedenti. Generalmente però tali prodotti di semplice addizione sono in quantità talmente esigua da rendersene impossibile la separazione, quand'anche si usino tutte le precauzioni indicate pel cianogeno gassoso.

Noi crediamo di potere spiegare tali piccole divergenze tra il comportamento del cianogeno e quello dei suoi derivati alogenati, tenendo presente l'osservazione che la vivacità con cui questi ultimi reagiscono coi diazidocarburi è affievolita, certamente per la presenza dell'alogeno nella molecola. Ciò si arguisce dal diverso sviluppo di calore, dal movimento che si produce nel solvente e dalla durata della reazione che richiede talvolta varie ore acciocchè sia completa, finchè sia sparito cioè il colore giallo del diazo-composto. Nel caso del cianogeno, invece, tutte le reazioni avvenivano quasi istantaneamente, qualunque fosse la diluizione a cui si operava. Riteniamo poi che i nostri derivati di addizione semplice, essendo di natura più acida di quelli non alogenati, più facilmente subiscono l'azione eterificante ulteriore del diazo-composto.

Quantunque non abbiamo dimostrato per altra via la costituzione dei nostri composti alogenati, pure non ci sembra in alcun modo dubbio che essi siano da considerarsi come derivati del nucleo osotriazolico, e ciò asseriamo data la perfetta analogia fra le esperienze attuali e quelle prima eseguite col cianogeno gassoso, il quale può ben ritenersi, agli effetti di questa reazione, come cianuro di cianogeno.

Per altro i composti in parola sono, a somiglianza dei derivati osotriazolici, sostanze molto stabili, che a pressione ridotta distillano del tutto inalterate. La difficoltà con cui cedono l'alogeno nelle determinazioni secondo Carius indica poi chiaramente che esso non è unito all'azoto bensì al carbonio.

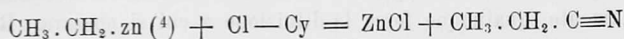
I migliori rendimenti si ebbero col cloruro, mentre scemavano nella reazione col bromuro per lieve resinificazione dei prodotti. Dallo ioduro non

ci fu possibile ricavare alcun composto definito. La reazione col diazoidrocarburo è bensì sufficientemente viva, però dopo eliminazione del solvente (etere) rimangono solamente sostanze resinose. La vivacità della reazione diminuisce poi per i derivati alogenati col crescere del peso atomico dell'alogeno, essendo maggiore pel cloruro che pel bromuro e joduro di cianogeno, e così via.

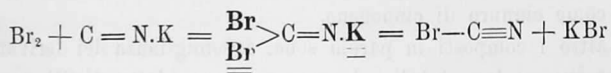
Il diazo-etano si è mostrato anche in queste esperienze ⁽¹⁾ come reattivo più energico del corrispondente derivato del metano, il cui impiego ha costantemente richiesto un tempo alquanto più lungo per il completamento della reazione.

Per l'identità delle presenti reazioni con quelle che si verificano col cianogeno gassoso siamo infine condotti a riconfermare che il gruppo cianogeno dei derivati alogenici deve contenere, come il cianogeno stesso, triplo legame fra carbonio e azoto. Solamente le formule $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$ sono in accordo con le nostre esperienze di sintesi di osotriazoli le quali scartano le altre tutt'oggi considerate, con atomi di carbonio bivalente essendo atomi di tale natura indifferenti all'azione dei diazo-idrocarburi grassi ⁽²⁾.

La caratteristica dei diazo-composti grassi come reattivi è appunto quella che avvenendo le reazioni a temperatura anche molto bassa, non possono a buona ragione verificarsi trasposizioni molecolari, e che perciò la dimostrazione di strutture e di legami è notevolmente facilitata. D'altronde noi veniamo così a confortare l'esperienza di H. Gal ⁽³⁾ il quale nella reazione dello zinco-etile sul cloruro di cianogeno ricavò soltanto propionitrile:



Nè può aver peso l'osservazione che questi derivati alogenati si ricavano da alogeno libero e cianuri metallici, questi ultimi ormai indubbiamente riconosciuti per iso-cianuri. Nef ha già fatto vedere in qual modo si comporta in simili casi l'atomo di carbonio bivalente; ed a questa stregua nessuna difficoltà s'incontra a derivare p. es. il bromuro di cianogeno dall'isocianuro di potassio:



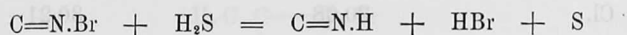
⁽¹⁾ Vedi le Note precedenti di Peratoner ed Azzarello.

⁽²⁾ Vedi le Note precedenti di Peratoner ed Azzarello e quelle susseguenti di Peratoner e Palazzo sull'acido prussico.

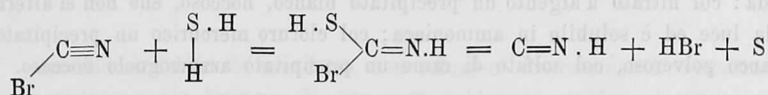
⁽³⁾ Comp. rend., 66, 48 (1868).

⁽⁴⁾ $\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$.

F. D. Chattaway e J. M. Wadmore (1) considerando i derivati alogenati del cianogeno come composti alogeno-immidici $C=N$. Alg si basano, in questa interpretazione, semplicemente sulla facilità con la quale l'alogeno viene dai vari reattivi eliminato dalla molecola. Ora è da obiettare in primo luogo che di fronte alle nostre esperienze di sintesi, semplici reazioni a doppio scambio, con eliminazione di alogeno, nulla di rigoroso provano. E d'altro canto composti così semplici, costituiti da pochi atomi, quali appunto questi alogenidi, sono dotati di eminente potere additivo, come del resto le stesse nostre ricerche dimostrano. Non può quindi escludersi la possibilità che le reazioni scritte dai succitati autori, ad es.

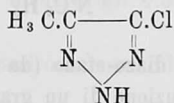


siano da interpretarsi secondo schemi come il seguente od altri simili



Il problema a nostro avviso non era risolvibile se non mediante sintesi assai blanda, e noi crediamo di averne fornito la dimostrazione.

3-cloro-4-metil-osotriazolo.



Versandosi una soluzione eterea (all'1%) di cloruro di cianogeno in una soluzione ben raffreddata di diazo-etano (da 3 cmc. di nitroso-etil-uretano e 40 cmc. di etere assoluto) diluita con 300 cmc. di etere assoluto, non si osserva alcun svolgimento gassoso, però dopo circa 4 ore l'intera massa è già decolorata. Per eliminazione del solvente si ottiene un liquido quasi incolore che non tarda a condensarsi in una massa di cristalli tabulari duri, incolori; questi cristalli spremuti fra carta per eliminare le tracce d'olio che li inquinano, si cristallizzano ripetute volte dal benzolo anidro e si ottengono in tal modo sotto forma di aghetti bianchi, splendenti, leggeri, con p. f. 77-78°.

All'analisi:

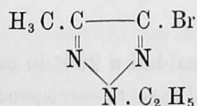
Gr. 0,2614 di sostanza fornirono gr. 0,2980 di anidride carbonica e gr. 0,0897 di acqua.

(1) Journ. Chem. Soc., 81, 191 (1902).

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_8N_3Cl$
C	40,89	41,23
H	5,78	5,49
N	28,62	28,86
Cl.	23,77 24,14	24,39

N-etil-3-bromo-4-metil-osotriazolo.



Operandosi nel modo anzidetto, con soluzioni discretamente concentrate di diazo-etano e con bromuro di cianogeno sublimato, anidro, si ottiene un liquido di odore grato il quale alla pressione di 30 mm. distilla incolore a 84-85°.

All'analisi:

Gr. 0,2636 di sostanza diedero gr. 0,3100 di anidride carbonica e gr. 0,1040 di acqua.

Gr. 0,1856 di sostanza fornirono cmc. 36,8 di azoto misurati a 24° ed a 759 mm.

Gr. 0,2249 di sostanza riscaldati a 270° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2225 di bromuro di argento corrispondenti a gr. 0,0947 di bromo.

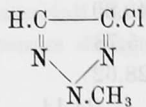
Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_8N_3Br$
C	32,07	31,57
H	4,38	4,21
N	22,20	22,10
Br	42,10	42,10

Il liquido in parola è insolubile in acqua e in soluzione acquoso-alcolica si comporta in modo affatto analogo al composto clorurato descritto precedentemente.

Il prodotto non eterificato si ottiene in questo caso in quantità irrisoria. Soluzioni eterie diluite dei due corpi (diazo-etano e bromuro di cianogeno) messe a reagire non si scolorano che lentamente.

N-metil-3-cloro-osotriazolo.



Con soluzioni discretamente concentrate e fredde di diazo-metano e di cloruro di cianogeno si ottiene, a reazione completa, e dopo eliminazione del solvente, un liquido di odore grato che alla pressione di 39 mm. distilla incolore fra 62-65°.

All'analisi:

Gr. 0,2028 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2400 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0593 di cloro.

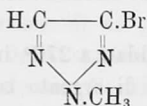
Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₃ H ₄ N ₃ Cl
Cl	29,24	30,21

Nelle varie determinazioni di alogeno eseguite su questa sostanza non abbiamo potuto avere numeri migliori di questi ora riferiti, essendosi costantemente verificate sopra 260° violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* anche qui si ottiene in quantità trascurabile.

N-metil-3-bromo-osotriazolo.



Operandosi nel modo anzidetto si ottiene un liquido volatile, di odore pungente, che provoca la lagrimazione; alla pressione di 22 mm. esso distilla incolore fra 62-65°.

Gr. 0,2355 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2653 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,1129 di bromo.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₃ H ₄ N ₃ Br
Br	47,94	49,38

Per il riscaldamento sopra 260° si verificarono anche in questo caso violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* si ottiene anch'esso, ma in quantità non isolabile.