

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

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 ottobre 1907.*

*Chimica. — Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. V. Acido prussico (Costituzione). Nota del Corrispondente A. PERATONER e del dott. F. CARLO PALAZZO.*

A proposito della struttura dell'acido prussico noi abbiamo precedentemente asserito che ben si potrebbe adottare la formula iso-cianidrica di Nef,  $C = N.H$ , se l'esperienza di eterificazione più volte citata, di v. Pechmann, non costituisse invece un argomento decisivo per la struttura nitrilica. Quale interpretazione dovremmo dare allora alle esperienze sopra descritte, nelle quali prendono origine tanto la metil-carbilammina, quanto l'aceto-nitrile?

Sin dalle prime pagine della precedente Nota abbiamo manifestato anticipatamente la convinzione che i risultati inattesi della nostra ricerca debbano riferirsi ad una struttura dell'acido prussico che non può essere la normale, e le ragioni di questo convincimento, per quanto accennate di sfuggita, non han potuto restare inosservate. Tuttavia la costante presenza dell'aceto-nitrile nel prodotto di reazione ci obbliga a giustificare più da vicino la nostra conclusione, tanto più che i fautori dell'ipotesi della tautomeria potrebbero scorgere nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute.

Ma prima di iniziare questa discussione, ed anzi coll'intento di facilitarla, non ci sembra inopportuno delineare con un rapido esame critico lo stato attuale della questione sulla struttura dell'acido prussico; difatti, benchè le nostre esperienze su tale acido siano state intraprese da un punto di vista

che non era quello d'indagarne la struttura, purnondimeno si collegano a tale quistione assai intimamente e vi portano un contributo che potrà meglio valutarsi allorchè si conosca esattamente fino a qual punto la quistione stessa può dirsi risolta. Forse qualcuno si meraviglierà di sentire che ancora oggi si discute della struttura dell'acido prussico, senonchè la sorpresa può dipendere in tal caso solo dal fatto che alla struttura di questa sostanza si riannodano importanti concetti teoretici e metodi di ricerca speciali (bivalenza del carbonio, teoria delle addizioni, salificazione dei pseudo-acidi, tautomeria, metodi fisico-chimici di ricerca); allora si comprende subito come i fautori di tali concetti e di tali metodi, preoccupati più che altro di vederne allargate le basi sperimentali, si sorprendano di non trovare adottate senz'altro la struttura (o le strutture) che è più consona con le proprie vedute.

Non è difficile perciò, dando uno sguardo critico alla letteratura, mettere in evidenza il disaccordo veramente notevole che si trova a questo riguardo negli autori.

#### SGUARDO CRITICO ALLA LETTERATURA.

Gautier che per il primo ottenne l'acido prussico anidro in tale stato di purezza da essere conservabile, ed a cui dobbiamo uno studio assai accurato delle sue proprietà fisiche, adottò 38 anni or sono la formula nitrilica  $H-C\equiv N$  e considerò l'acido in parola come il capolista della serie dei nitrili (1). Ciò non gl'impedì per altro di riguardare i cianuri come sali dell'acido isocianidrico non conosciuto. In seguito non sono mancati, come osserva R. Kieseritzky (2), dei dati di fatto che contraddicono la struttura di formo-nitrile lasciando supporre l'unione dell'idrogeno all'azoto, ed anzi, secondo questo autore, le proprietà dell'idrogeno immidico nell'acido prussico *saltano agli occhi senz'altro*.

Osserviamo però a questo riguardo che in favore della forma isocianica, ancora prima delle proprietà immidiche dell'idrogeno, va preso in considerazione un altro fatto più interessante, che risulta in modo netto e tanto originale dai lavori di Nef (3), la bivalenza dell'atomo di carbonio. Nef non ha fornito solo una dimostrazione ineccepibile della forma isocianica dei prussati  $Me.N=C$ , ma studiando l'acido prussico stesso sotto punti di vista analoghi, egli ottenne un'intera serie di risultati che « si possono spiegare solo con la formula iso-cianidrica ».

Non per ciò la struttura di formo-nitrile perdette i suoi fautori, chè anzi nelle nostre scuole essa viene generalmente adottata, e di questa ten-

(1) Ann. chim. phys. (4) 17, 112-122 (1869).

(2) Zeitschrift f. phys. Ch., 28, 385 (1899).

(3) Annalen der Chemie, 287, 265 (1895).

denza, diremo così conservatrice, possiamo vedere oggi un chiaro interprete in Wade (1).

Sorprendente è però la diversità del concetto che si formano i vari autori del debolissimo grado di acidità posseduto dall'acido prussico in confronto con un acido che abbia la struttura da loro scartata; in fondo questo debolissimo grado di acidità viene, da parti diverse, messo in buon rapporto ora con l'una ed ora con l'altra delle due formule.

Così Ostwald (2), dati i valori estremamente bassi avuti per la conduttività elettrica, rimase indeciso fra le due strutture, pur avendo ritenuto in base ad essi che la costituzione di immide dovesse apparire più evidente che non quella di « azoto-metano »  $H-C\equiv N$ . Difatti, in quest'ultimo caso, non si comprenderebbe come l'acidità dell'idrogeno solforato  $H-S-H$  possa venire esaltata al notevole valore che si osserva sull'acido tio-cianico  $H.S-CN$  se l'influenza acidificante del gruppo  $-CN$  fosse tanto piccola; epperò la notevolissima differenza fra le costanti d'affinità dei due acidi, prussico e tio-cianico, sarebbe piuttosto da mettersi in rapporto con una struttura isocianidrica del primo,  $C=N.H$ .

D'altra parte Wade asserisce di recente che la dimostrazione (d'indole fisica) più importante in favore della struttura nitrilica dell'acido prussico sia precisamente quella ora cennata, da cui tuttavia Ostwald aveva dedotto che questo « non può contenere il radicale cianogeno normale fortemente negativo » (3).

Secondo questo autore la notevole differenza rilevata da Ostwald non dipenderebbe infatti dall'assenza del gruppo  $CN$  nell'acido prussico, ma invece dalla natura del radicale a cui esso è unito nell'acido tio-cianico, ed osserva però a questo proposito che il radicale tricloro-metile è infatti molto più negativo del ciano-gruppo e tuttavia, mentre introdotto nell'acido formico accresce enormemente l'acidità di questo ( $K$  per l'ac. formico = 0.0214,  $K$  per l'ac. tricloro-acetico = 120), non genera punto un acido allorchè si unisce ad un atomo d'idrogeno.

Ora l'argomento è a parer nostro ritorecibile: esso può valere solo nel caso in cui si consideri l'unione di uno stesso radicale con atomi o gruppi atomici diversi e indica allora che la presenza di un dato radicale nelle diverse molecole (p. es. il  $CN$  nell' $HCN$  e nell' $HS.CN$ ) influenza in modo diverso l'acidità di essa, secondo la natura degli altri atomi o gruppi ato-

(1) Journ. of the Chem. Soc., 81, 1596 (1902).

(2) Lehrbuch der allgem. Ch. 1887, 849.

(3) Con queste parole l'autore travisa un poco la conclusione di Ostwald il quale si era espresso solo in questi termini: « Seine Konstitution ist zur Zeit noch zweifelhaft; nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die Auffassung dieses Körpers als « Kohlenstoffimid,  $CNH$ , näherliegend zu sein, als die als Stickstoffmethan,  $HCN$ , doch « steht eine Entscheidung noch aus ».

mici con cui viene ad unirsi. Ma se conveniamo nella premessa, ovvia del resto, che il radicale tricloro-metile è molto più negativo del ciano-gruppo, si dovrebbe a nostro avviso venire piuttosto alla conseguenza opposta, e cioè: tanto meno può generarsi un acido dall'unione del ciano-gruppo con l'idrogeno, se già il tricloro-metile, molto più negativo, fornisce in tal caso un composto neutro!

Non è più soddisfacente poi l'accordo fra i vari autori circa l'importanza da attribuirsi a talune altre costanti fisiche, valori che vengono utilizzati indifferentemente dai fautori della forma iso-cianica e dai sostenitori della forma normale con ragionamenti non sempre rigorosi. Così Brühl <sup>(1)</sup> in base alle sue ricerche spettrometriche aveva concluso che l'acido è di struttura normale, avendo trovato infatti che il valore della rifrazione molecolare coincide con quello di un nitrile, mentre è molto più basso di quello che si calcola per un iso-cianuro della stessa composizione.

Alcuni anni dopo R. Kieseritzky <sup>(2)</sup>, avendo eseguito delle misure di forza elettromotrice, avendo determinato cioè la tensione dei joni di mercurio in una soluzione (titolata) di cianuro mercurico, è venuto alla conclusione che si tratti indiscutibilmente di un derivato immidico e conforta questa conclusione col fatto che l'acido prussico acquoso, nonostante sia un acido debole, scioglie assai rapidamente, e con un notevole sviluppo di calore, l'ossido giallo di mercurio. Sorprendente è però che mentre l'autore inneggia quasi ai metodi fisici per determinare la costituzione di alcuni composti, li getta d'altronde in un certo discredito, mostrandoci, senza volerlo, con quanta facilità gli stessi valori di alcune costanti fisiche potrebbero servire, se non utilizzati con prudenza, a confortare strutture fondamentalmente diverse, seppure non a sconvolgere talune delle nostre conoscenze meglio fondate. Infatti discutendo la conclusione sopra riferita di Brühl, egli osserva che qualora l'acido prussico sia veramente il capolista della serie nitrilica, quella conclusione è valida solo nel caso che ai nitrili spetti in realtà la struttura  $R-C\equiv N$ , chè « viceversa si può partire dall'acido prussico, e poichè « il suo comportamento col mercurio mostra che si ha da fare con un composto immidico, se ne può concludere che i nitrili non posseggono questa « formula (normale), ma, a somiglianza degli iso-nitrili, hanno essi pure « l'alchile legato all'azoto ».

Nei risultati dell'indagine fisico-chimica noi non troviamo dunque minore incertezza di quella che possono offrire i metodi puramente chimici, nè del resto il caso che ci occupa, dell'acido prussico, rimane isolato <sup>(3)</sup>,

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch., 16, 512 (1895).

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

<sup>(3)</sup> Così ad es. Kieseritzky (Zeitschr. f. phys. Ch., 28, 422), avendo determinato la tensione dei joni di mercurio nelle soluzioni di nitrito mercurico, viene alla conclusione



ma, come sopra fu osservato, è appunto ciò che permette ai vari autori la interpretazione più consona alle proprie vedute, mentre non dovrebbero sembrare fuori luogo delle riserve. Così Wade, a cui è sfuggito forse il lavoro citato di Kieseritzky, accetta invece senz'altro le conclusioni di Brühl ed anzi, restando nel campo delle costanti fisiche dell'acido prussico, i cui valori dimostrano secondo lui, in modo decisivo, la struttura normale, fa rilevare che anche la costante dielettrica dell'acido, determinata da Schlundt, è tanto elevata quanto si aspetterebbe dai valori che essa assume nei primi termini della serie nitrilica, e che è similmente molto elevato il potere jonnizzante dell'acido per il joduro di potassio.

Finalmente noi potremmo osservare a Kieseritzky, in nome di Wade, che i risultati delle misure elettrometriche eseguite sul cianuro di mercurio hanno un valore indiscutibile per ciò che riguarda la costituzione di questo sale, ma non si possono, senza un certo arbitrio, estendere anche all'acido libero, dappoichè la forma iso-cianidrica dei cianuri non implica necessariamente una struttura analoga dell'acido prussico.

Ma potremmo d'altronde contrapporre alle costanti fisiche utilizzate da Wade, i risultati avuti recentemente da P. Lemoult <sup>(1)</sup> nello studio termico delle carbilammine, da cui risulterebbe senz'altro per l'acido prussico la struttura isocianidrica; e se ciò non facciamo è perchè dubitiamo noi stessi dell'importanza che si può concedere ai valori delle costanti fisiche allorchè si tratta di primi termini di serie omologhe. Non possiamo tacere cioè, a questo riguardo, i nostri dubbî sull'attendibilità dei valori che vengono calcolati per le costanti fisiche degli acidi cianidrico  $H-C\equiv N$  e isocianidrico  $C=N.H$  da quelle dei nitrili e delle carbilammine. È vero che i composti  $H-C\equiv N$  e  $C=N.H$  non differiscono dai cosidetti omologhi  $H.CH_2.C\equiv N$  e  $C=N.CH_2.H$  se non per quello stesso gruppo  $CH_2$  per cui l'aceto-nitrile e la carbilammina differiscono dal propio-nitrile  $H.CH_2.CH_2.C\equiv N$  e dall'etil-carbilammina  $C=N.CH_2.CH_2.H$ ; tuttavia, allorchè si retrocede dall'aceto-nitrile al formo-nitrile, e dalla metil-carbilammina all'acido iso-cianidrico, una condizione di legami essenzialmente diversa viene a realizzarsi: nel formo-nitrile manca infatti quella *catena di atomi di carbonio* che è contenuta nei suoi omologhi, a partire dallo stesso aceto-nitrile, e così pure manca nell'acido iso-cianidrico  $C=N.H$  quel *legame (semplice) fra azoto e carbonio* che pur sussiste nel passaggio dalla carbilammina etilica a quella metilica, con un  $CH_2$  di meno. L'esperienza stessa giustifica peraltro

---

che il metallo è attaccato all'azoto  $O_2N-hg$ ; H. Ley e H. Kissel (Berichte, 32, 1357) avendo determinato d'altra parte la conduttività elettrica dello stesso sale, vengono invece alla conclusione perfettamente opposta che devesi escludere un legame fra il mercurio e l'azoto e dichiarano di non poter essere d'accordo con Kieseritzky.

(1) Compt. rend., 143, 903 (1906).

i dubbî da noi espressi inquantochè è un fatto d'indole generale che *i primi termini di serie omologa mostrano notevoli divergenze dalla legge delle differenze costanti*. Anche Kieseritzky, riferendosi ai risultati di Eykman <sup>(1)</sup>, fa un'osservazione analoga a proposito della costante spettrometrica dell'acido prussico, e da questo punto di vista la sua critica alla conclusione di Brühl è certamente più felice che altrove, dappoichè per le considerazioni ora svolte è chiaro che la divergenza del valore avuto da Brühl da quello che si calcola teoricamente per un acido iso-cianidrico potrebbe attribuirsi soltanto al fatto che quest'ultimo valore è stato calcolato con un certo arbitrio.

Per una ragione quasi analoga si potrebbe forse attaccare nel concetto basilare anche il metodo col quale Wade ha creduto di risolvere il quesito della struttura dell'acido libero e che si fonda in buona parte sul confronto delle reazioni dell'acido prussico con quelle dei suoi alchil-derivati. A questo riguardo l'autore ripone la prova più decisiva contro la costituzione iso-cianica nel comportamento dell'acido col cianuro di argento, rilevando che esso, a differenza delle carbilammine, non scioglie affatto questo sale ed in ciò somiglia perfettamente ai nitrili che sono sprovvisti di questa attitudine. L'autore fa rilevare inoltre che « la stabilità dell'acido prussico rispetto all'ipoclorito d'etile ed al cloro, a  $-15^{\circ}$ , è in aperto contrasto con l'attività che mostra l'etilcarbilammina con gli stessi agenti alla stessa temperatura ».

Si può infatti osservare che le reazioni testè cennate, caratteristiche degli iso-nitrili, sono da attribuirsi al potere di addizione *eccezionalmente esaltato* del loro atomo di carbonio bivalente; quindi il solo fatto che esse mancano nell'acido prussico non può autorizzare ad escludere in esso la presenza di tale atomo. Se vi sono poi, d'altronde, ed in buon numero, altre reazioni nelle quali l'atomo di carbonio dell'acido prussico libero manifesta la sua bivalenza, come appunto Nef ha dimostrato <sup>(2)</sup>, le esperienze negative invocate da Wade in favore della formula nitrilica, non costituiscono più una obiezione alla formula iso-cianica, chè anzi tutta la chimica dell'acido prussico messa in rapporto con quella degli iso-nitrili, riconferma allora quel dato di fatto che Nef trovò d'indole generalissima nelle sue geniali ricerche sul carbonio bivalente, e cioè che « un composto non saturo (con carbonio bivalente) forma tanto più facilmente dei prodotti di addizione, quanto più è positiva la molecola » <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Rec. trav. chim., 12, 157, 268.

<sup>(2)</sup> Citiamo ad es. i risultati avuti da questo autore nell'azione dell'acido cloridrico sull'acido prussico ed alcool (in soluzione eterea), nonchè il comportamento dell'acido prussico con le aldeidi e coi chetoni: Ann. d. Ch., 287, 331, 350.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Ch., 270, 262 (1892); 287, 272 (1895).

Dal rapido esame critico che precede noi veniamo dunque alla conclusione che la formula iso-cianidrica dell'acido prussico può riuscire incolume dalle numerose obiezioni che le furon mosse da recente, astrazion fatta solo dal risultato riferito da v. Pechmann e che Wade non manca peraltro d'invocare in favore della formula nitrilica. Ma non perciò, come già si disse, i chimici cessano di prediligere o di ritenere dimostrata l'una formula piuttosto che l'altra; e così, mentre i fautori dell'ipotesi della tautomeria s'interessano appena alla quistione, oppure, scorgendovi un caso speciale, ritengono vani i tentativi diretti a risolverla in un solo senso, — coloro che negano come un'assurdità il fenomeno tautomerico si pronunziano recisamente per l'una o per l'altra, giudicando di poca importanza o tacendo affatto le ragioni avversarie. Così Brühl in base a una semplice determinazione spettrometrica verrebbe a togliere ogni valore al considerevole contributo sperimentale apportato da Nef in favore della forma iso-cianidrica, senza entrare a discutere il merito di esso: d'altra parte tanto Nef che Kieseritzky tacciono dell'esperienza di v. Pechmann e Wade infine tace anche lui dell'esperienza di Kieseritzky.

#### CENNO SULLA TAUTOMERIA AMMESSA NELL'ACIDO PRUSSICO.

Il fatto che nelle nostre esperienze si ricava pure aceto-nitrile non rimette la quistione negli stessi termini in cui essa sorgeva dalla letteratura quando si riteneva esatto il risultato di v. Pechmann; giacchè nelle nostre esperienze noi abbiamo avuto costantemente accanto all'aceto nitrile, ed in quantità preponderante, la metil-carbilammina. Si potrebbe essere indotti perciò a scorgere in questo fatto una buona dimostrazione dei fenomeni di tautomeria, anzi esso potrebbe costituire a prima vista un'argomento eccezionalmente favorevole alle vedute su questi fenomeni. Ma, come subito diremo, tale ipotesi merita appena, nel nostro caso, di esser presa in considerazione.

Non è nostro intendimento entrare in una discussione esauriente sopra un soggetto tanto irto di difficoltà qual'è quello della tautomeria, però non possiamo astenerci a tal riguardo dall'osservare con Nef<sup>(1)</sup> e con Kieseritzky<sup>(2)</sup> che questa ipotesi è in vera contraddizione con la chimica dei composti a struttura definita. Se non è lecito farsi delle molecole il concetto di sistemi rigidi, non sarebbe meno ingiustificato supporre in esse dei *mutamenti radicali, spontanei*, nel posto dei sostituenti e per conseguenza nella distribuzione dei legami; quale isomeria sarebbe più possibile in tal caso? Nè questa obiezione, sollevata per la prima volta da Nef, è l'unica difficoltà che incontra l'ipotesi della tautomeria; anche le conclusioni a cui essa porta

(1) L. c. 353.

(2) L. c. 411.



non si mostrano sempre accettabili. Così ad esempio, nelle condizioni ordinarie di temperatura le sostanze tautomere sarebbero per il maggior numero <sup>(1)</sup> non più delle sostanze uniche, bensì dei *miscugli di forme isomere*. Ora da un punto di vista teorico è certamente la cosa più ovvia immaginare degli stati di equilibrio; pochi concetti sono stati per la loro indole generale così fecondi di risultati come questo, tuttavia nel caso che ci occupa, cioè di sostanze capaci di fornire più serie di derivati, non ci sembra che esso possa applicarsi incondizionatamente. E così, allorchè di una data sostanza sono bene assodate le *costanti fisiche*, noi riteniamo che sia una vera assurdità ammettere consimili stati di equilibrio. Secondo le condizioni (di temperatura, di diluizione etc.) nelle quali la sostanza viene al nostro esame, tali stati potrebbero essere i più diversi ed in ogni caso non potrebbero mai assicurare quella *costanza delle proprietà fisiche* che noi rinveniamo invece non di rado, e in condizioni diverse, fra le sostanze ritenute « tautomere ».

L'acido prussico costituisce appunto uno di questi casi, giacchè viene ritenuto da alcuni una sostanza « tautomera », mentre in verità le sue costanti fisiche non giustificano in modo alcuno la supposizione che esso sia un miscuglio di forme isomere. Già Gautier <sup>(2)</sup> mostrò del resto, cristallizzandone frazionatamente ben 600 grammi, che esso è una sostanza assolutamente « unica ». Forse ciò potrebbe indicare che il fenomeno tautomerico non preesista in una forma fondamentale <sup>(3)</sup>, considerata nello stato diremo così, di *riposo*, mentre si affermi solo allorchè la molecola da questo stato venga trascinata nel vortice delle reazioni chimiche. I reattivi funzionerebbero in tal caso come una sorta di catalizzatori e sotto questo punto di vista si comprende bene come nessuno di essi potrebbe più utilizzarsi per apprezzare la costituzione delle varie sostanze, neanche il diazo-metano, di azione tanto blanda e pur tanto efficace; i metodi fisici soli offrirebbero un reale, indiscutibile vantaggio; giacchè come osserva Kieseritzky, « essi permettono « di ispezionare la struttura della molecola nello stato di riposo, laddove il « metodo chimico trae le sue conclusioni soltanto dai mutamenti ai quali è « sottoposta la molecola nelle sue reazioni ».

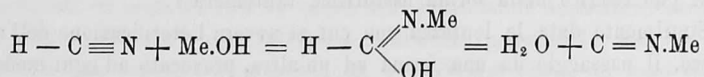
Rileviamo però che nel caso ora cennato, in cui cioè la molecola allo stato di riposo possiede una sola e determinata struttura, il vantaggio offerto dall'ipotesi della tautomeria viene quasi ad annullarsi, giacchè la formazione di più serie di derivati potrebbe spiegarsi anche indipendentemente da una oscillazione dell'atomo d'idrogeno; si possono infatti invocare con lo stesso

<sup>(1)</sup> Quelle cioè con *limiti di stabilità* che sono fuori della temperatura ordinaria. Cfr. Knorr, Ann. 279, 215, 293, 88, 89.

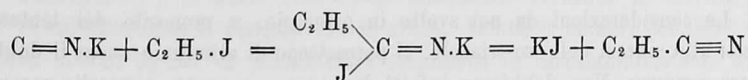
<sup>(2)</sup> L. c. pag. 121.

<sup>(3)</sup> Così per es. Oddo (Gazz. chim. ital. 37, I, 83 (1907) è indotto di recente, ad una concezione di tal natura ed anzi introduce speciali schemi per rappresentare le forme fondamentali indifferenti.

risultato dei meccanismi diversi, meno arbitrari, di cui si può dare in qualche caso una dimostrazione abbastanza rigorosa. E così per esempio lo stesso Wade, fautore convinto della formula nitrilica dell'acido prussico libero, attribuisce ai cianuri la struttura iso-cianidrica, e si rende conto della loro genesi dall'acido di struttura normale invocando un meccanismo analogo a quello già immaginato da Nef per la salificazione delle nitro-paraffine (1) ed esteso più tardi da Hantzsch (2) agli pseudo-acidi:

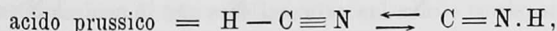


Un meccanismo analogo, anch'esso già indicato da Nef (3), viene ammesso anche per chiarire la formazione dei nitrili dagli iso-cianuri (metallici)



Cosicchè, in ultima analisi, da una sostanza fondamentale che possiede una sola e determinata struttura, potrebbero ancora ricavarsi due serie di derivati, astrazion facendo dall'ipotesi dell'oscillazione dell'idrogeno.

Tuttavia è manifesto che nel caso da noi studiato, per la natura stessa del reattivo e per le speciali condizioni sperimentali in cui si svolge la reazione (cioè a temperatura molto bassa ed in assenza di acqua, di acidi forti o di atomi di metalli) non si possono affatto invocare dei meccanismi simili, ed appunto perciò non ci siamo dissimulata superiormente la possibilità che i fautori dell'ipotesi della tautomeria scorgano nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute. Infatti, anche senza azzardare l'ipotesi che nell'acido prussico liquido, anidro, dal punto di ebollizione 25°, coesistano in un equilibrio qualsiasi i due acidi cianidrico ed iso-cianidrico:



si potrebbe tuttavia essere indotti a ritenere che un simile stato di cose venga provocato dalla presenza del diazo-metano.

Non va taciuto a questo riguardo che v. Pechmann, il quale più d'ogni altro ha avuto familiarità con questo prezioso reattivo, allorchè ne preconizza l'uso per assodare la costituzione di sostanze tautomere o a struttura dubbia, esprime altresì il seguente apprezzamento: (4) « Si potrà arguire la struttura « di un composto dalla costituzione dell'etere ottenutone col diazo-metano, « solo nel caso in cui la reazione proceda rapidamente e con vivo svolgi-

(1) Ann. d. Chem. 280, 264 (1894).

(2) Berichte 29, 699 (1896); 32, 607 (1899).

(3) Ann. d. Ch. 287, 272 — 3 (1895).

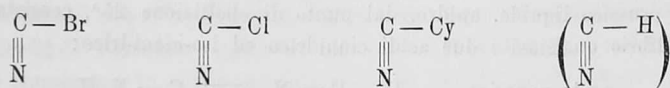
(4) Berichte 30, 646 (1897).

« mento di azoto ». — E difatti avendo ottenuto dall'etere acetacetico soltanto l'O-etere, cioè l'etere metossi-crotonico <sup>(1)</sup>, l'autore afferma che da questa esperienza, avuto riguardo alla lentezza con cui si compie l'eterificazione (24 ore), non si potrebbe trarre senz'altro la conclusione che l'etere acetacetico libero contenga un gruppo ossidrilico; « al contrario questa circostanza <sup>(2)</sup> messa in rapporto con numerose altre osservazioni (parmi) indica(re) che l'etere acetacetico è un chetone, il quale in determinate condizioni può reagire nella forma ossidrilica tautomera ».

Similmente data la lentezza con cui si avvera l'eterificazione dell'acido prussico, il passaggio da una forma ad un'altra, provocato ad ogni modo dal reattivo, potrebbe davvero sembrare avvalorato.

#### DISCUSSIONE DEI NOSTRI RISULTATI.

Le considerazioni da noi svolte in principio, a proposito dei tentativi diretti alla sintesi dell'oso-triazolo, ci permettono di eliminare anche il dubbio or ora espresso. Non dobbiamo infatti dimenticare a questo proposito una circostanza sulla quale abbiamo a bella posta insistito più volte sin da principio e ciò è, che nel contatto dell'acido prussico col diazo-metano, nelle condizioni sperimentali più diverse, non si forma traccia di composto triazolico. Eppure, la sintesi dell'oso-triazolo dovrebbe avverarsi con la massima facilità da un acido-cianidrico di struttura normale. Noi abbiamo richiamato in ispecial modo l'attenzione del lettore sulla posizione naturale che si potrebbe assegnare a tale acido fra il cianogeno estremamente attivo e l'acetilene che, per quanto lentamente, pur si condensa in pirazolo; ma non è questa l'unica considerazione che permette di prevedere una reazione sintetica nel senso già indicato. Così avendosi riguardo per esempio alla serie



in cui la vivacità della reazione sintetica col diazo-metano cresce col diminuire del peso dell'atomo o del radicale unito al gruppo cianogeno, non si prevede per un acido cianidrico normale una reazione meno energica di quella a cui dà luogo il dicianogeno. Ed a ciò si può aggiungere ancora l'osservazione che i nostri tentativi in questo senso furono eseguiti in soluzioni eteree incomparabilmente meno diluite di quelle usate nel caso del cianogeno e dei suoi composti alogenati; ed anzi in qualche caso addirittura in assenza di solvente. Se dunque nell'acido prussico esistesse veramente in equilibrio con la forma iso-cianidrica anche una forma normale, di essa non si dovrebbe,

<sup>(1)</sup> Berichte 28, 1626 (1895).

<sup>(2)</sup> L'eterificazione in etere metossi-crotonico.

nella reazione col diazo-metano, trovare traccia soltanto nella presenza di aceto-nitrile, ma altresì in quella dell'oso-triazolo. Infatti fra le condizioni sperimentali da noi provate ve ne furono eziandio di quelle (a bassa temperatura e con quantità molecolari) nelle quali un acido cianidrico normale avrebbe potuto essere impegnato non tanto in una comune reazione di eterificazione, quanto in quella sintetica, di condensazione.

Noi veniamo così alla conseguenza che l'aceto-nitrile da noi riscontrato nel prodotto di reazione non va preso, allo stesso titolo della metil-carbilamina, come un vero etere, generatosi dall'acido prussico in una con l'isonitrile; la sua presenza è piuttosto da considerarsi come un caso speciale della facile trasformabilità delle carbilammine nei nitrili isomeri.

Nella Nota I si è fatto cenno di alcune esperienze, recentissime, di H. Guillemard (<sup>1</sup>), le quali mettono in particolare evidenza la facilità con cui le carbilammine si trasformano in nitrili. Infatti i cianuri metallici sottoposti ai vari agenti di alchilazione forniscono le carbilammine solo se la reazione ha luogo a bassa temperatura, e generano invece nitrili allorchè la temperatura oltrepassa un certo limite. Epperò l'autore discutendo questo risultato, per risalirne alla struttura dei cianuri metallici, viene alla conseguenza che nelle condizioni cennate i nitrili non prendono origine direttamente da questi cianuri ma devono interpretarsi solo come prodotti di isomerizzazione delle carbilammine formatesi a bassa temperatura. « Sottoposti, egli dice, ai vari agenti di alchilazione, i cianuri danno luogo a delle carbilammine, ma queste ultime s'isomerizzano facilmente se la reazione non riunisce un certo numero di condizioni in assenza delle quali prendono invece origine soltanto i nitrili ».

Ora fra le condizioni a cui si riferisce l'autore è certamente principalissima la temperatura; infatti, con esperienze *dirette* sulle carbilammine pure, egli ha potuto stabilire nettamente che vi è una temperatura (240°) alla quale la trasformazione di una carbilamina nel nitrile corrispondente è completa. Ma la temperatura elevata a cui rimangono esposte le carbilammine durante l'azione dei joduri alcoolici sui cianuri metallici, non è l'unico fattore della loro trasformazione nei nitrili isomeri. Così, se vi è in presenza una sufficiente quantità di joduro alcoolico, si originano da esse dei composti di natura complicata (probabilmente combinazioni di isonitrili *polimeri* con joduro di etile) i quali dissociandosi non rigenerano più la carbilamina ma soltanto il nitrile. Ed anche dai prodotti di addizione delle carbilammine con i cianuri metallici prendono origine dei nitrili ad una temperatura alla quale le carbilammine non si trasformerebbero da sole negli isomeri. « Sembra che le carbilammine per isomerizzarsi debbano anticipatamente trasformarsi in un composto intermedio instabile, la cui dissociazione fornisce soltanto il nitrile ».

(<sup>1</sup>) Bull. Soc. chim. 37, I (4°), 269, 530 (1907).

Orbene, noi crediamo che quest'ultimo risultato sia della massima importanza per chiarire la presenza dell'aceto-nitrile nel nostro prodotto di reazione. Infatti se ben si riflette sulle esperienze ora cennate, si può osservare che i cianuri metallici non meno che i ioduri alcoolici, in ultima analisi, fungono in esse da veri catalizzatori; essi infatti agevolano, benchè in grado diverso, l'isomerizzazione delle carbilammine, la quale potrebbe essere completa, anche indipendentemente da loro, per la *sola* azione del calore. E così per esempio, mentre l'isomerizzazione dell'etil-carbilammina pura comincia solo a 140°, noi vediamo che il ferrocianuro d'etile già a 80° svolge un miscuglio di carbilammina e di *nitrile*. Ora, come fu rilevato sin da principio, noi fummo costretti costantemente nelle nostre esperienze ad impiegare un ragguardevole eccesso di acido prussico, nè in alcuna di esse, ad onta della reazione relativamente rapida indotta da tale eccesso, potè mai avviarsi la formazione di sostanze azulmiche. L'azione catalitica del mezzo ambiente potè dunque essere tanto esaltata da questa nostra speciale condizione d'esperienza da aversi pure a temperatura relativamente bassa (distillazione sotto 80°) un'apprezzabile isomerizzazione della metil-carbilammina.

Non ci nascondiamo che la singolare facilità da noi attribuita a questa trasformazione potrebbe a tutta prima far supporre un mutamento, per lo meno altrettanto facile, dell'acido prussico, da noi ritenuto iso-cianidrico, nell'isomero formo-nitrile; in tal caso l'aceto-nitrile riscontrato nel nostro prodotto di reazione potrebbe ancora interpretarsi come un vero etere dell'acido prussico. Tuttavia con ciò non si farebbe che tornare all'ipotesi di un miscuglio alleotropo (con uno stato d'equilibrio che sarebbe soprattutto funzione della temperatura) ipotesi la quale è stata precedentemente ridotta all'assurdo. Del resto risulta da svariati tentativi (<sup>1</sup>), tutti infruttuosi, che l'acido prussico, anidro (o quasi anidro), riscaldato alle temperature più diverse, comprese fra 50 e 200° non mostra affatto di trasformarsi, sia pure parzialmente, in un isomero, dimodochè si può accettare incondizionatamente la sua natura di sostanza unica, salvo a discuterne la costituzione.

Intanto è degno di nota il fatto che *una trasformazione dei nitrili nelle carbilammine isomere non è stata mai osservata sinora*, in alcuna condizione sperimentale; ed anzi il fatto che l'isomerizzazione di queste nei nitrili corrispondenti può essere completa, sta appunto ad indicare che la reazione inversa non è possibile. Quindi se dalla reazione del diazo-metano sopra un acido prussico che ha *una* sola e determinata struttura, si ricava della metil-carbilammina, questa non si potrà affatto interpretare come prodotto d'isomerizzazione dell'aceto-nitrile.

Da ultimo rileviamo che la mancata sintesi dell'oso-triazolo non è l'unico argomento per cui l'aceto-nitrile da noi avuto è da considerarsi un prodotto di trasformazione anzichè il prodotto immediato dell'eterificazione.

(<sup>1</sup>) Wade, loc. cit.



Si può invocare altresì *l'indifferenza dell'idrogeno-metnico rispetto al diazo-metano*, e non è difficile dimostrare perciò che *un'acido cianidrico di struttura normale non sarebbe affatto eterificato dal diazo-metano*. Se non rilevammo ciò sin da principio fu soltanto per non entrare a discutere prematuramente sul risultato contrario che avrebbe avuto v. Pechmann. Peraltro questo stesso autore riferendo il comportamento del diazo-metano con sostanze di natura più o meno acida <sup>(1)</sup> fa osservare che in tali reazioni « si formano « di solito gli eteri all'ossigeno, mentre la formazione di eteri al carbonio « (o all'azoto) ha luogo solo in linea subordinata, o non avviene affatto ». Ed è certamente da credere che l'autore parlando di questo caso tanto raro di eterificazione al carbonio, si riferisca unicamente a quello che egli avrebbe avuto con l'acido prussico.

Infatti secondo esperienze di Pechmann stesso, l'acetilene non viene nemmeno eterificato <sup>(2)</sup>, e sono parimenti inattivi di fronte al diazo-metano gli atomi d'idrogeno metinici di altre sostanze, pure quando per la contemporanea presenza di radicali ossigenati è da attendersi, e si riscontra difatti, un notevole aumento della loro acidità in confronto con l'idrogeno dell'acetilene. Così l'etere dimetil-fumarico  $H_3C.OOC.CH = CH.COOC_2H_5$  trattato col diazo-metano si condensa solo, cioè, *quantitativamente*, in un derivato pirazolinico <sup>(3)</sup>, e l'etere acetacetico <sup>(4)</sup>  $CH_3.C(OH) = CH.COOC_2H_5$  non fornisce l'etere bimetilico  $CH_3.C(OCH_3) = C(CH_3).COOC_2H_5$ , con un metile al carbonio, tuttochè la natura acida del suo idrogeno metinico risulti evidentissima dalla formazione tanto facile del sale ramico di costituzione non dubbia. Dello stesso ordine ci sembra infine il risultato negativo da noi avuto col cloroformio e col bromoformio.

**Chimica.** — *Ricerche sopra l'acido santoninico*. Memoria del  
Corrispondente A. ANGELI e di L. MARINO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

<sup>(1)</sup> Berichte, 30, 646 (1897).

<sup>(2)</sup> Berichte, 31, 2950 (1898).

<sup>(3)</sup> Berichte, 27, 1890 (1894).

<sup>(4)</sup> Berichte 28, 1626 (1895).