

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Più difficili ad eseguirsi sono invece le misure, che si fecero usando il benzile come solvente. Nelle prime determinazioni, in cui si usò il dibenzile come corpo sciolto, ottenemmo pel peso molecolare di questo, valori assai disparati; solo ripetendo le misure ci accorgemmo che la temperatura di congelamento del benzile cresce ogni qualvolta la si ridetermina, e questo fenomeno si ripete per lungo tempo, così che i dati migliori, che potemmo avere, e che qui riportiamo, si ottennero solo dopo che il benzile fu tenuto allo stato fuso per 4-5 giorni, prima di fare la lettura del suo punto di congelamento.

Solvente, *benzile*; p. f. 95°.

Corpo sciolto, *dibenzile*:  $C_{14}H_{14} = 182$ .

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare ( $n=105$ )
20	0.7787	0.42	194
21	2.411	1.25	202
22	4.163	2.19	199
23	6.195	3.34	194

Considerando la difficoltà che si ha nel fare buone letture termometriche, noi riteniamo, che i valori del peso molecolare del dibenzile, per tal modo ottenuti, siano tali da poter ammettere un comportamento normale delle due sostanze.

Crediamo che queste misure, sebbene limitate, servano a far ammettere che le sostanze organiche differenti fra loro solo per i gruppi  $—CH_2—$  e  $—CO—$  hanno comportamento crioscopico normale, quando vengano sciolte reciprocamente l'una nell'altra. Conclusione questa che a noi interessava mettere in rilievo, perchè di essa ci siamo giovati in una precedente Nota.

**Chimica.** — *Sulla condensazione dell'azo-immide con l'acido fulminico* (\*). Nota I del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

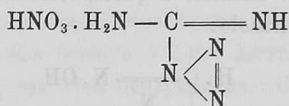
In continuazione delle mie ricerche sopra alcuni prodotti di addizione dell'acido fulminico ai quali si ricollegano notevoli quistioni teoretiche (\*), ho intrapreso nell'anno testè passato lo studio della reazione fra l'acido azotidrico e l'acido fulminico, ed ho potuto recentemente assodare che al prodotto *immediato* di essa spetta in effetti quel carattere di notevole instabilità che già avevo indicato come probabile per una triazo-formossima  $\frac{H}{N_3} > C = NOH$  (\*\*). La mia previsione aveva il suo fondamento in alcune

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmacologico della R. Università di Roma.

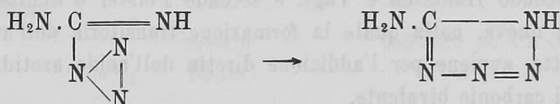
(\*\*) Questi Rendiconti, XVI, I, 545, (1907); Gazz. chim. ital., 39, II, 249 (1909)

(\*\*\*) Cfr. *Ueber einige Derivate der Knallsäure*, Verhandl. der Gesellsch. deut. Naturforscher u. Aerzte, 80. Versamml. Cöln 20-26 Sept. 1903, II. Teil 1. Hälfte, pag. 95.

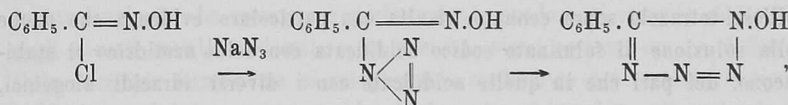
interessanti esperienze del Thiele (1), e più ancora di Hantzsch e Vagt (2), dalle quali appunto risulta che in qualche derivato dell'acido azotidrico il gruppo triazoico si può facilmente aprire e prestarsi quindi, una volta trasformato in catena aperta, alla formazione di un anello *eterociclico* che comprende anche carbonio. Così, dal nitrato di diazo-guanidina del Thiele, per il quale Hantzsch e Vagt hanno poi confutata, com'è noto, la natura di composto diazoico, e dimostrata in sua vece la costituzione di derivato azoimmidico



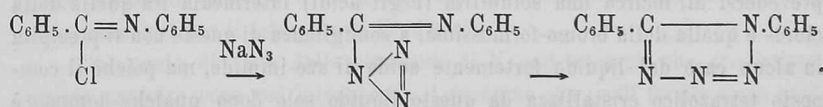
non si riesce, per azione degli alcali, e nemmeno per l'azione, più blanda, dell'etilato sodico, ad ottenere l'azide libera, ma si ricava (sempre che non avvenga scissione in  $\text{N}_3\text{H}$  e  $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ ) soltanto ammido-tetrazolo:



Più di recente, poi, M. O. Forster (3) ha constatato la sintesi di un N. ossi — C. fenil-tetrazolo nella reazione del triazoturo di sodio sul cloruro dell'acido benzidrossimico:



e similmente G. Schroeter (4) ha ottenuto un difenil-tetrazolo facendo agire azotidrato di sodio sul cloruro di benzenil-fenil-immide:



Anche in questi due casi, come in quello citato per il primo, del cosiddetto nitrato di diazo-guanidina, è sempre il doppio legame fra carbonio e azoto che fa giuoco nella isomerizzazione dell'azide in derivato tetrazolico, e così, p. es., secondo Forster, il doppio legame  $> \text{C} = \text{N} -$  nell'azide

(1) Annalen der Chemie 270, 1 (1892).

(2) Annalen der Chemie 314, 339 (1900).

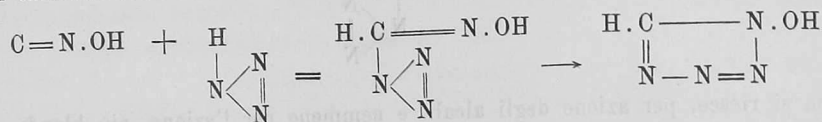
(3) Journ. Chem. Soc. 95, 183 (1909).

(4) Berliner Berichte 42, 3359 (1909).



dell'acido benzidrossimico disporrebbe ancora di tanta affinità residua da provocare senz'altro la isomerizzazione del derivato triazoico, indipendentemente da ogni reattivo o catalizzatore.

Ora, secondo le mie esperienze, questa medesima veduta si applica perfettamente al caso dell'acido fulminico; difatti il prodotto che è dato isolare nelle condizioni sotto descritte, dalla reazione della carbilossima sull'acido azotidrico, non è già la corrispondente azide, la triazo-formossima, ma, invece, soltanto un suo isomero, il quale, come subito dirò, possiede tutti i caratteri di un N. ossi-tetrazolo:



In tal modo, alle sintesi dei tetrazoli finora eseguite mediante l'acido azotidrico (secondo Hantzsch e Vagt, e secondo Forster o Schroeter) se ne aggiunge una nuova, nella quale la formazione transitoria dell'azide, che è comune a tutte, avviene per l'addizione diretta dell'acido azotidrico ad un solo atomo di carbonio bivalente.

#### ESPERIENZE.

Dall'insieme delle osservazioni da me raccolte in ripetute preparazioni dell'ossi-tetrazolo sopra cennato, risulta con particolare evidenza che anche nella soluzione di fulminato sodico acidificata con acido azotidrico si stabiliscono, del pari che in quelle acidificate con i diversi idracidi alogenici, altrettanti stati d'equilibrio, i quali sono qui ulteriormente complicati dal fatto della isomerizzazione dell'azide. La triazo-formossima, per la quale, in base al confronto degli azoturi alcalini con i sali aloidi alcalini, sarebbe da prevedersi all'incirca una solubilità (negli acidi) intermedia fra quella della cloro- e quella della bromo-formossima, a somiglianza di queste non si precipita in alcun caso dal liquido fortemente acido di azo-immide, ma poichè il composto tetrazolico cristallizza da questo liquido solo dopo qualche tempo, è ovvio supporre che la separazione di esso dipende da un certo valore che deve innanzi tutto assumere la concentrazione della triazo-formossima solubile.

Per l'isolamento dell'N.ossi-tetrazolo ho in generale operato nel modo seguente. Ho distillato la maggior parte dell'azo-immide (basta raccogliere un volume di distillato uguale a  $\frac{1}{4}$  del liquido acido totale) da una soluzione di 20 grammi di azoturo di sodio acida per acido solforico, e al distillato (per lo più del volume di 50 cmc.), raffreddato a  $-12^\circ$ , ho aggiunto in unica volta una soluzione di fulminato sodico (40-45 cmc.) proveniente

da 20 gr. di fulminato mercurico puro, e anch'essa raffreddata a  $-12^{\circ}$ . Il rapporto in peso fra le due sostanze corrisponde così, a un dipresso, a 1 molecola di fulminato sodico sopra 2 di azo-immide. Ho lasciato salire spontaneamente la temperatura della miscela a  $25^{\circ}$ - $28^{\circ}$ , poscia ho nuovamente raffreddato. Operando in tal modo, si può dopo 5-8 minuti già osservare la formazione di finissimi cristalli aghiformi, la quale sempre più aumenta fino a raggiungere un massimo dopo 20-30 minuti. Si filtra allora alla pompa la massa poltigliosa, si lava 3-4 volte con poca acqua a  $0^{\circ}$ , e si cristallizza dall'acqua senza molto protrarre l'ebollizione. Il prodotto così ottenuto forma aghi bianchi, lucenti, che fondono a  $145^{\circ}$  decomponendosi immediatamente dopo di un solo colpo, con viva deflagrazione. Una determinazione d'azoto eseguita sul prodotto cristallizzato due volte dall'acqua mi ha mostrato che la sostanza in parola corrisponde nella sua composizione alla formula grezza  $C=NOH.N_3H$ .

Gr. 0,0422 di sostanza fornirono cmc. 23,5 di azoto misurati a  $13^{\circ}$  ed a 752 mm.

	Trovato	Calcolato per $CH_2ON_4$
N%	65,09	65,11

Intanto, già da parecchi caratteri fisici si riconosce chiaramente che essa non può appartenere alla serie delle formossime sostituite (cloro-, bromo-, jodo-, tiocian-, nitro-formossima), per le quali da recente ho potuto mettere in evidenza, anche dal punto di vista dei caratteri fisici, la più stretta analogia. La sostanza è perfettamente inodora, si scioglie molto bene negli alcoli metilico ed etilico, in acetone, etere acetico, ma, a differenza delle succitate formossime, si scioglie solo mediocrementemente in etere etilico ed è affatto insolubile, anche a caldo, in benzolo ed in solfuro di carbonio, dal quale ultimo solvente, invece, parecchie delle suddette formossime, compreso l'acido metil-nitrolico (nitro-formossima), cristallizzano splendidamente. D'altra parte i cennati caratteri di solubilità coincidono notevolmente con quelli che sono conosciuti per il tetrazolo di Bladin (<sup>1</sup>).

Dal punto di vista della struttura di N. ossi-tetrazolo che attribuisco a questo prodotto sono poi interessanti il contegno con i sali ferrici e con quelli di argento e di mercurio, e più specialmente la completa demolizione a cui esso va soggetto nell'azione degli alcali e degli acidi molto concentrati.

In soluzione acquosa, il composto in questione fornisce col cloruro ferrico — al pari di molti composti che contengono  $>N.OH$  in catena eterociclica (<sup>2</sup>) — una debole colorazione rossa tendente al bruno, la quale non si può menomamente attribuire ad acido azotidrico libero, dappoiché la stessa

(<sup>1</sup>) Berichte, 25, 1412 (1892); cfr. anche Thiele e Ingle, Annalen, 287, 242-3 (1895).

(<sup>2</sup>) Cfr. A. Peratoner, questi Rendiconti XI, I, 332 (1902).

soluzione non precipita affatto per aggiunta di solo nitrato di argento; nè il precipitato che si ottiene, aggiungendosi successivamente acetato sodico, consta menomamente di azotidrato e fulminato d'argento. D'altronde la natura unica dei precipitati che la sostanza fornisce coi sali dei metalli pesanti risulta evidente dal solo fatto che il precipitato prodotto dall'acetato mercurico non è bianco, come il fulminato e l'azoturo, bensì di color giallo uovo.

Il contegno del prodotto con gli alcali corrisponde poi pienamente a quello mostrato dallo N. ossi-C. fenil-tetrazolo di Forster. A freddo, e in soluzione diluita, non si verifica alcuna alterazione; in soluzione fortemente alcalina (25-30%) si produce, per riscaldamento anche blando, un vivo sviluppo di azoto. La quantità di azoto così svolta rappresenta a un dipresso una metà dell'azoto totale, mentre l'altra metà, nella quale va evidentemente compreso l'azoto ossimidico, si elimina sostanzialmente sotto forma di ammoniaca facile a identificarsi.

Gr. 0,0998 di sostanza, fatti bollire con idrato potassico in soluzione al 40% (dentro un apparecchio analogo a quello di Schulze-Tiemann per l'acido nitrico), fornirono cmc. 24,5 di azoto misurati a 12° ed a 756 mm.

	Trovato	Calcolato per 2N
N %	29,0	32,55

Anche la scissione con acido cloridrico fumante da me eseguita in tubo chiuso, riscaldando per 4 ore a 190-205°, corrisponde esattamente a quella osservata da Thiele e Ingle<sup>(1)</sup> per il tetrazolo; nella scissione acida una metà dell'azoto si elimina pure allo stato elementare, ed una metà sotto forma di ammoniaca subendo anche qui il gruppo ossimidico riduzione da parte dell'acido formico che viene ossidato in anidride carbonica. Difatti, a scissione completa, ho constatato, nel gas compresso del tubo, anidride carbonica<sup>(2)</sup>, mentre nel liquido acido non ho rinvenuto neppure traccia di acido formico o di idrossilammina. In seno al liquido era cristallizzato del cloruro ammonico; ridisciogliendo a caldo i cristalli ed evaporando a secchezza il liquido cloridrico, ho ottenuto quel sale del tutto scevro di sostanza organica e di idrossilammina, ed in rapporto ponderale con la sostanza primitiva molto vicino a quello di 2 molecole di sale ammoniaco per 1 di ossitetrazolo.

Infine, nella scissione con acido solforico concentrato, la quale avviene a temperatura alquanto più bassa, può facilmente identificarsi, fra gli altri prodotti, anche l'idrossilammina.

In una prossima Nota riferirò sopra un secondo prodotto che si isola ancora dalla reazione dell'acido fulmineo sull'azo-immide, e che, per i suoi caratteri, non costituisce neppur esso la triazo-formossima, bensì, con probabilità, un isomero e anch'esso di natura tetrazolica.

<sup>(1)</sup> Annalen 287, pag. 245 (1895).

<sup>(2)</sup> Dopo completo raffreddamento il tubo venne aperto sopra acqua di barite.