

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

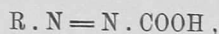
Seduta del 21 gennaio 1917.

F. D' OVIDIO Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

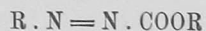
Chimica. — *Sopra gli acidi azocarbonici* ⁽¹⁾. Nota del Socio
A. ANGELI.

Allo scopo di completare le mie ricerche e di porre maggiormente in rilievo le analogie di comportamento che si riscontrano fra i derivati dell'azoto e quelli dell'ossigeno, ho giudicato opportuno di iniziare una serie di esperienze anche sopra i derivati degli acidi azocarbonici:



dove R indica un residuo aromatico, e la conoscenza dei quali è dovuta ai bei studi di Oscar Widman ⁽²⁾.

Come è noto, Widman ha ottenute queste sostanze per ossidazione dei corrispondenti derivati idrazinici, e così ha potuto preparare gli eteri:



le ammidi:



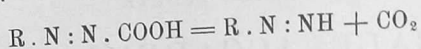
nonchè i sali:



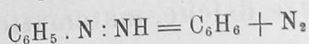
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Laboratorio per le sostanze esplosive in Roma, dove mi trovo per compiere studi ed esperienze in seguito ad incarico avuto dal Ministero della Marina.

⁽²⁾ Berliner Berichte, 28 (1895), 1927.

Gli acidi invece sono oltremodo instabili ed appena si pongono in libertà perdono una molecola di anidride carbonica, mentre la fenildiimmide che dovrebbe formarsi:

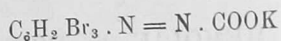


si decompone a sua volta per dare benzolo ed azoto:



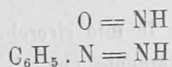
assieme ad altri prodotti più o meno complicati.

Le ricerche di Widman hanno altresì posto in rilievo l'influenza che esercitano i sostituenti negativi sopra la stabilità di questi sali; ne risulta così, che il sale potassico del tribromoderivato:



è molto più stabile del sale non bromurato, ciò che è in pieno accordo col fatto della maggiore stabilità che, in generale, tali sostituenti imprimono ai composti diazoici.

Rammentando le analogie fra i composti dell'azoto e quelli dell'ossigeno e sulle quali io ho avuto più volte occasione di riferire ⁽¹⁾ apparisce subito che alla fenildiimmide corrisponde quell'acido del pari instabilissimo dell'azoto e che io ho chiamato nitrossile:



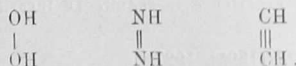
la loro instabilità è dovuta alla enorme facoltà di reagire: se non vi sono presenti altre sostanze, reagiscono sopra se stessi e perciò quando si cerca di averli allo stato libero, si perviene solamente ai loro prodotti di decomposizione.

Però, l'analogia della loro forma, lascia subito prevedere che anche la fenildiimmide, sebbene instabilissima ⁽²⁾ dovrà presentare una serie di reazioni perfettamente analoghe a quelle che io ho potuto riscontrare per il nitrossile. Per quest'ultimo, una delle più caratteristiche, è la facilità con cui reagisce sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:



⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1910), 2° sem., pag. 99.

⁽²⁾ Molto probabilmente saranno stabili i sali della fenildiimmide $C_6H_5.N=NH$, che corrisponde al fenilacetilene $C_6H_5.C\equiv CH$; per analogia sono da aspettarsi sali della diimmide, come fanno l'acqua ossigenata e l'acetilene:

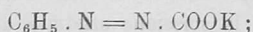


ovvero anche sopra i nitrosoderivati, che nel loro comportamento molto rassomigliano alle aldeidi, e perciò era da aspettarsi che anche la fenildiimmide dovesse fare altrettanto per dare fenilidrazidi:

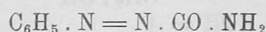


L'esperienza ha subito confermato anche questa previsione.

Finora io ho sperimentato solamente con le aldeidi aromatiche, la benzaldeide ed il piperonalio. ed ho trovato che in questi casi non è nemmeno necessario partire dal sale puro:



si può impiegare il liquido che si ottiene saponificando l'ammide:



con poca potassa diluita, riscaldando lievemente in modo da avere soluzione limpida; la saponificazione dell'ammide si compie con grande rapidità e l'ammoniaca che si libera ed il lieve eccesso di potassa non ostacolano la reazione, almeno quando si impieghino aldeidi non facilmente alterabili dagli alcali, quali sono quelle aromatiche. Alla soluzione del sale così ottenuta si aggiunge la benzaldeide, in quantità un poco superiore alla calcolata e la quantità necessaria di alcool in modo da avere un liquido limpido ed omogeneo. Se per aggiunta di alcool si formassero due strati, allora bisogna aggiungere anche altra acqua. La soluzione, fortemente colorata in giallo aranciato, viene allora bollita a ricadere; si nota un lieve sviluppo gassoso e nello stesso tempo il liquido va scolorandosi; dopo qualche tempo si separano gocce giallognole che stanno a galla ed in una mezz'ora la reazione si può considerare finita.

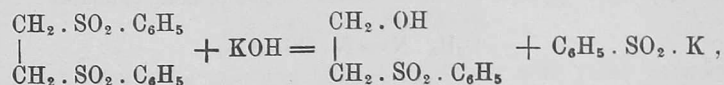
Si evapora allora in capsula a b. m. per scacciare la maggior parte dell'alcool e per raffreddamento rimane una massa cristallina che viene raccolta su filtro alla pompa e lavata prima con acqua e poi con ligroina allo scopo di eliminare la benzaldeide che non ha reagito. Partendo da un grammo di ammide si ottiene così circa un grammo di sostanza greggia ma quasi pura; un rendimento, come si vede, soddisfacente. Ricristallizzata una volta dall'alcool si ha in cristalli bianchissimi che fondono nettamente a 168° e con tutti gli altri caratteri della benzoilfenilidrazina:



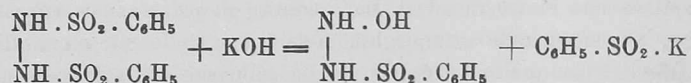
Con l'acetone invece non si ottengono prodotti caratteristici: sembrano quelli che fornisce lo stesso acido fenilazocarbonico, assieme a quelli che eventualmente può dare l'acetone con i derivati di scissione della fenildiimmide: probabilmente piccole quantità di acetonfenilidrazone.

Questa reazione presenta una certa analogia con altre che io ho descritte in questi ultimi anni e che riguardano le scissioni dei derivati benzosolfonici della fenilidrazina e dell'idrazina stessa (¹); queste sostanze cedono, per azione degli alcali, con grande facilità acido benzosolfonico per dare residui che reagiscono immediatamente sulle aldeidi, ovvero sui nitrosoderivati; ma in questi ultimi casi è difficile poter decidere se si tratti di una scissione dovuta ad eliminazione diretta di acido benzosolfonico, ovvero ad un processo di idrolisi, con formazione intermedia di un derivato ossidrilato dell'idrazina, come ammette anche F. Raschig.

Quest'ultimo modo di concepire la reazione presenterebbe d'altra parte una perfetta analogia con la scissione studiata da R. Otto e J. Tröger nel caso dell'etilidifenilsulfone (²):



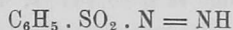
con l'altra alla quale io ho accennato due anni or sono:



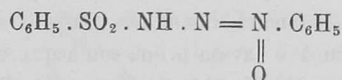
nella quale il termine instabile:



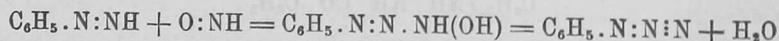
ovvero quello contenente una molecola di acqua in meno:



può aggiungersi nettamente p. es. al nitrosobenzolo per dare il prodotto:



I sali di Widman reagiscono anche con i nitrosoderivati; con i composti che cedono nitrossile danno fenilazide, e questo fatto porta una nuova conferma alla formola di costituzione che io ho attribuito a quest'ultima sostanza (³):

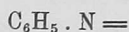


(¹) Questi Rendiconti (1915), 1° sem., pag. 1093.

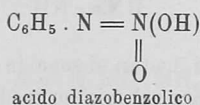
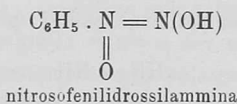
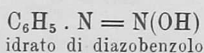
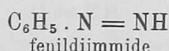
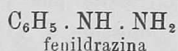
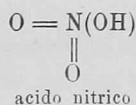
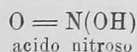
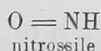
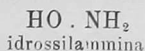
(²) Berliner Berichte, 26 (1893), pag. 944.

(³) Cfr. J. Thiele, Berliner Berichte, 44 (1911), pag. 3336.

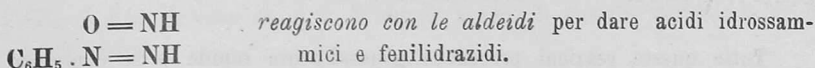
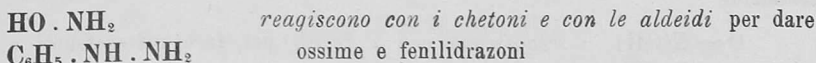
Le reazioni descritte permettono di porre in rilievo le analogie di comportamento che presentano i composti dell'ossigeno e dell'azoto e soprattutto i derivati della fenilidrazina (e dell'idrazina stessa) e quelli dell'idrossilammina e dei loro successivi prodotti di ossidazione: tutti differiscono gli uni dagli altri per il fatto che nei derivati della fenilidrazina il residuo:



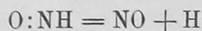
sostituisce l'atomo di ossigeno nei derivati dell'idrossilammina:



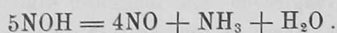
Queste analogie di struttura sono in perfetta armonia con la rassomiglianza del loro comportamento, come meglio risulta dai seguenti schemi, nei quali sono accennate solamente le reazioni principali e tipiche:



Inoltre il nitrossile, come hanno trovato O. Baudisch ed Ervin Meyer ⁽¹⁾, può scindersi nel seguente modo:

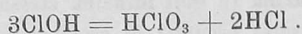


e l'idrogeno che si libera riduce in una seconda fase una parte del biossido di azoto ad ammoniaca, dimodochè la reazione finale si potrà anche scrivere:

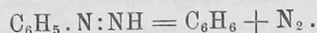


(1) Berliner Berichte, 46 (1913), pp. 117 e 120.

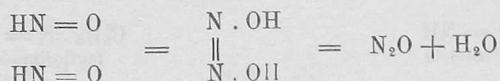
Come si vede si tratta di un processo correlativo di ossidazione e riduzione analogo p. es. alla trasformazione degli ipocloriti in clorati e cloruri:



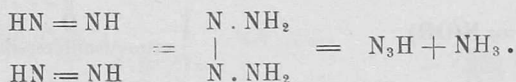
Anche la fenildiimmide, come ha trovato Widman, può subire la scissione molto semplice:



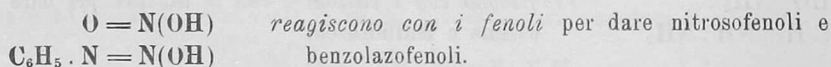
Inoltre il nitrossile può polimerizzarsi per dare acido iponitroso e successivamente protossido di azoto:



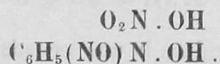
ed a suo tempo io ho dimostrato che anche il termine N_2H_2 può subire una decomposizione che si spiega nell'identico modo:



Della mia ipotesi si sono in seguito giovati anche O. Diels e M. Paquin ⁽¹⁾ per spiegare nel miglior modo altre scissioni analoghe che essi hanno osservato nel caso di alcuni derivati dell'acido azodicarbonico. Che anche la fenildiimmide possa in parte comportarsi in modo analogo, lo si desume dal fatto che oltre benzolo ed azoto essa può fornire azobenzolo, fenilidrazina ecc. Senza dubbio fra i prodotti di scissione si risconteranno anche anilina e fenilazide.



Tutte queste reazioni procedono generalmente rapide e si compiono anche in soluzioni acquose molto diluite; le cose invece mutano profondamente quando si passa agli ultimi prodotti di ossidazione, l'acido nitrico ed i due termini isomeri, la nitrosifenilidrossilammina e l'acido diazobenzolico:

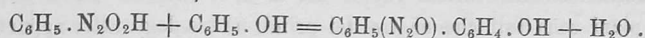


Essi sono quelli che reagiscono con maggiore difficoltà; le nitrazioni per mezzo dell'acido nitrico libero, a temperatura ordinaria, si compiono come

⁽¹⁾ Berlin Berichte, 46 (1913), 2002.

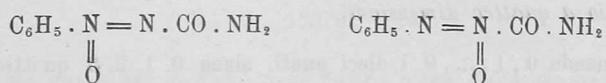
è noto solamente quando il reattivo ha una certa concentrazione ed anche in questi casi non è escluso, come suppone Nathan, che si formino dapprima nitrosoderivati i quali successivamente verrebbero ossidati a nitrocomposti. Infatti è noto da lungo tempo che l'orto ed il paranitrofenolo si possono preparare anche facendo reagire acido nitroso in eccesso sopra la soluzione eterea di fenolo.

Del pari la nitrosofenilidrossilammina e l'acido diazobenzolico, in soluzione acetica ed a temperatura ordinaria, non sono in grado di trasformare il fenolo nei due azossifenoli:

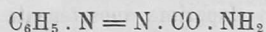


A temperatura elevata non si può operare perchè entrambi, come è noto, si decompongono in modo complicato per conto loro.

Accennerò infine che ossidando la fenilazocarbonammide, in soluzione acetica con acqua ossigenata (peridrol Merck), si ottiene con tutta facilità un prodotto che cristallizza in bei aghi d'un giallo chiaro e che a 151° si decompongono con sviluppo gassoso; dopo trattamento con potassa fornisce in modo intensissimo le reazioni dei diazocomposti; molto probabilmente si tratta di uno dei due azossiderivati (¹):



che da lungo tempo si è cercato invano di preparare e che corrispondono all'azocomposto di partenza:



vale a dire all'ammide di O. Widman, ovvero di qualche derivato semplice degli stessi.

(¹) Isomeri con la nitrosammide:

