

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Chimica. — *Sopra i diazocomposti*. Nota del Socio ANGELO ANGELI.

Recentemente i prof. A. Hantzsch e G. Reddelien hanno pubblicato un libro sopra i diazocomposti <sup>(1)</sup> che rappresenta una seconda edizione della monografia che porta lo stesso titolo e che comparve nell'anno 1902 nella pregevole Raccolta del prof. Ahrens <sup>(2)</sup>.

Siccome gli autori asseriscono che le ulteriori e numerose ricerche sperimentali hanno confermato le vedute del prof. Hantzsch sopra la isomeria e stereoisomeria che presentano i composti diazoici aromatici, che i recenti studi hanno portato nuova luce anche nel campo dei diazocomposti alifatici e che la letteratura relativa venne presa in considerazione fino al mese di aprile 1921, nelle righe che seguono io mi permetto di fare osservare che non è esatto che la letteratura comprenda i lavori comparsi fino all'aprile 1921 e che d'altra parte nel mentre il prof. Hantzsch si dà tanta premura di porre in rilievo il notevole contributo da lui stesso portato all'importante argomento, egli sovente trascura, ovvero cita in modo incompleto, quanto altri hanno fatto ovvero pensato in proposito. In ogni pagina egli si sforza di confutare le supposizioni ed i fatti che non sono in accordo con la sua ipotesi, e nel fare ciò dà spesso prova di una abilità di ragionamento che non è sempre accompagnata dal rigore delle argomentazioni.

1. A pag. 7 del citato libro gli autori asseriscono che fu il prof. Hantzsch a porre in rilievo per il primo le analogie fra ossime e diazocomposti: ciò non è esatto: contemporaneamente ed in modo del tutto indipendente dal prof. H. <sup>(3)</sup> io stesso ho accennato alla possibilità di stereoisomeria dei composti diazoici, stereoisomeria che corrisponderebbe a quella che viene ammessa per le ossime <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Die Diazoverbindungen. I. Springer, Berlino, 1921.

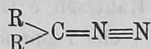
<sup>(2)</sup> Stuttgart, F. Encke.

<sup>(3)</sup> Gazzetta, 23 (1893), II, 345; *ibid.* 24 (1894), II, 369.

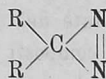
<sup>(4)</sup> Alcune reazioni scoperte in questi ultimi anni non sarebbero sempre in buon accordo con la ipotesi di Hantzsch e Werner sopra la stereoisomeria delle ossime e nemmeno con le conseguenze che si possono dedurre dalla trasposizione di Beckmann; così p. es. sembra che sia stata ottenuta una quarta diossima del benzile [Chem. Soc. (1921), 1184]; pare che alle monossime del benzile si debba mutare la forma finora loro attribuita (Berichte, 54, 3206); non si comprende perchè non tutte le diossime che si ottengono per riduzione dei corrispondenti perossidi siano in grado di fornire sali complessi col nichelio [Gazzetta (1921), 324]; le reazioni di alcune ossime si spiegano meglio ammettendo che esse contengano il gruppo  $>C=NH=O$ . ecc.

Il prof. Hantzsch, che conosce bene i miei lavori, anche perchè ne abbiamo parlato personalmente, si guarda dal citare il mio nome.

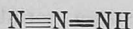
2. Sebbene gli autori asseriscano di aver presa in considerazione la letteratura fino all'aprile 1921, essi trascurano di citare i più recenti lavori di Staudinger (pag. 19) sopra i diazocomposti alifatici (senza annoverare quelli comparsi al principio di quest'anno) coi quali viene confermato che la formula dei diazocomposti alifatici da me proposta<sup>(1)</sup>:



spiega molto meglio le nuove reazioni interessanti scoperte da Staudinger stesso, che non quella di Curtius:

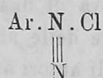


D'altra parte ancora nel 1919<sup>(2)</sup>, I. Sureda Blanes era arrivato alla stessa conclusione per mezzo dello studio di altre reazioni. Le stesse osservazioni valgono per le formole dell'acido azotidrico e del protossido di azoto da me proposte:

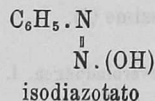
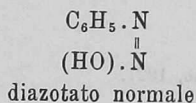


e che si trovano oramai diffuse anche nei trattati più recenti.

3. È molto probabile che i sali di diazonio possiedano la struttura proposta da Blomstrand



ovvero qualche altra poco diversa, ma invece non mi sembra punto dimostrato che ai due idrati del diazobenzolo, normali ed isodiazotati, spettino le forme stereoisomere proposte da Hantzsch:



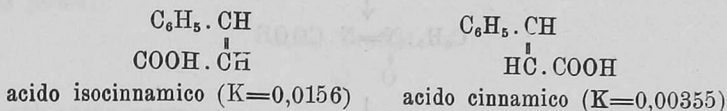
Tali forme, a mio modo di vedere, si potranno invocare per i soli casi in cui gli ossidrili sono rimpiazzati da altri gruppi (diazonitrili, diazosolfonati, ecc.).

Infatti a pag. 29 il prof. Hantzsch dice che i diazotati normali in soluzione acquosa sono maggiormente idrolizzati che non gli isodiazotati e ciò

(1) Helvetica Acta, 4 (1921), 213 e seg.

(2) Journal Chem. Soc., pag. 78 i.

significa che se entrambi funzionano da acidi deboli i primi sono più deboli ancora dei secondi; secondo la sua ipotesi, data la maggiore vicinanza del fenile, gruppo negativo, all'ossidrilico sarebbe in verità da aspettarsi tutto il contrario, come si verifica p. es. nel caso degli acidi cinnamico ed isocinnamico (1):



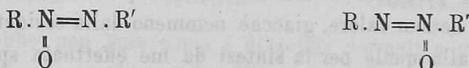
Hantzsch dice che i due isomeri differiscono soltanto per un diverso contenuto di energia, che si tratta di differenze puramente graduali ecc.; sta il fatto però che le differenze di comportamento sono troppo notevoli per poter essere giustificate solamente da una diversità di configurazione.

4. Sebbene pubblicata ancora nell'anno 1917 (2) il prof. Hantzsch a pag. 41 del suo libro tralascia completamente di citare la reazione da me descritta che riguarda un nuovo modo di formazione dei diazotati normali.

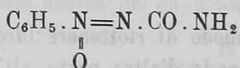
Ancora a suo tempo io ho dimostrato che ossidando nelle opportune condizioni gli azoderivati:



si ottengono con tutta facilità i corrispondenti azossicomposti che nella maggior parte dei casi si presentano nelle due forme



Ora io ho trovato che anche la fenilazocarbonammide di Oscar Widman (3) per lo stesso trattamento fornisce nettamente il prodotto (4):



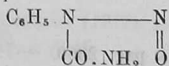
il quale, in presenza di alcali reagisce immediatamente con il β-naftolo; questa reazione non si può spiegare che ammettendo che l'azossiammide, al

(1) R. Bader, Zeit. phys. chem., 6 (1890), 289.

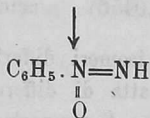
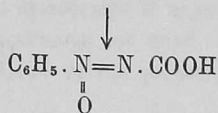
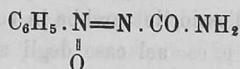
(2) R. A. L., 26 (1917), 1° sem., 207; confr. anche: Gazzetta, 51 (1921), parte 1ª, pag. 35.

(3) O. Widman, Berliner Berichte, 28 (1895), pag. 1926.

(4) Questa sostanza, come si vede, è isomera ma molto diversa dalla nitrosammina della fenilurea, nota da molto tempo:

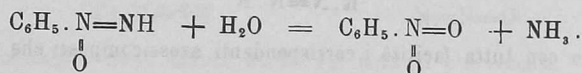


pari della corrispondente azoammide di Oscar Widman, per azione degli alcali subisca le demolizioni successive:

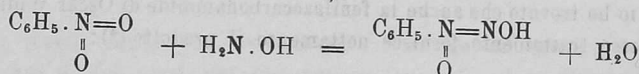


Sarebbe quest'ultimo termine che rappresenta una delle forme dell'idrato normale, quello che subito reagisce col  $\beta$ -naftolo presente.

Ciò sarebbe contrario a quanto Hantzsch dice a pagg. 13 e 34 del suo libro; egli fa osservare infatti che secondo questa struttura i diazotati normali sarebbero da considerarsi come strani aggruppamenti di imminocorpi (imminonitrobenzolo), mentre invece in realtà non sono in grado di fornire ammoniaca:

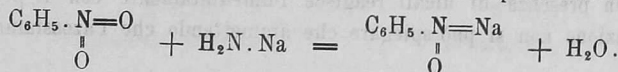


Ma a questo proposito io faccio notare al prof. Hantzsch che tale obiezione non ha nessun valore, giacchè nemmeno dalla cosiddetta nitrosifenilidrossilammina, alla quale per la sintesi da me effettuata spetta una struttura analoga (ossima del nitrobenzolo):

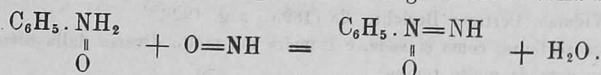


non è possibile in nessun modo di riottenere idrossilammina.

Questa sintesi corrisponde d'altra parte all'altra effettuata in seguito da E. Bamberger, e che conduce al sale del diazocomposto normale:

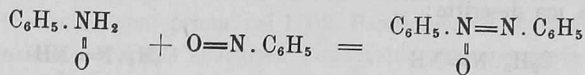


Un'altra sintesi infine del diazocomposto normale è stata da me stesso realizzata, e consiste nel far reagire il nitrosile sopra la fenilidrossilammina, la quale come io ho dimostrato in questi casi reagisce sotto forma di ossido<sup>(1)</sup>:

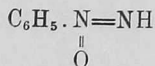


(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 37 (1904), pag. 2390.

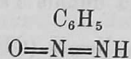
Essa corrisponde alla formazione dell'azossibenzolo dalla fenilidrossilammina e nitrosobenzolo:



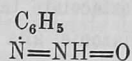
La forma:



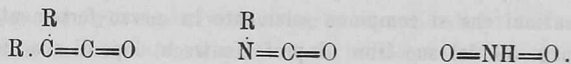
che si può anche scrivere:



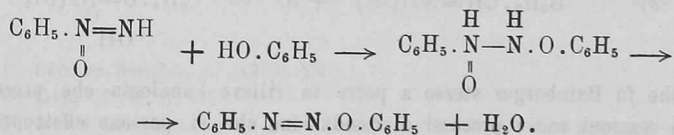
come pure la forma tautomera della fenilnitrosammina:



rappresenterebbero composti contenenti due doppi legami "gemelli" ovvero "cumulati" perfettamente analoghi a quelli che sono presenti in altre sostanze caratterizzate per la facilità con cui prendono parte a molte reazioni, quali p. es. i cheteni, gli isocianati e l'acido nitroso nella sua forma tautomera (1):



Ciò spiegherebbe non solo come i diazotati normali e gli isodiazotati possano fornire sali, ma sarebbe anche in accordo con quanto Dimroth ha trovato (2) sopra il meccanismo di copulazione di tali sostanze; questo chimico ha infatti posto in rilievo che in una prima fase, coi fenoli, si forma un diazoetere, che senza dubbio deriva da un prodotto di addizione:



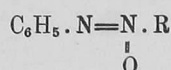
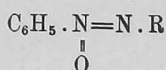
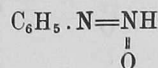
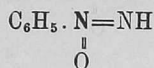
La sola differenza di reazione dai cheteni ecc. risiede nel fatto che nel caso dei diazotati normali il processo è seguito dall'eliminazione di una molecola di acqua.

La forma tautomera della nitrosammina (come è noto in alcuni casi fu possibile isolare anche le nitrosammine), come sopra ho accennato, contiene

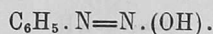
(1) H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart (1912), pag. 121.

(2) Berliner Berichte, 41 (1908), pag. 4016.

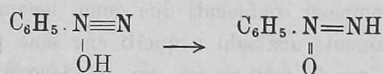
del pari un sistema di doppi legami gemelli e le due forme dell'idrato di diazobenzolo normale corrisponderebbero quindi alle due forme di un azossi-derivato da me descritte;



Agli isodiazotati spetta senza dubbio l'altra struttura:

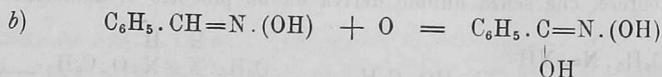
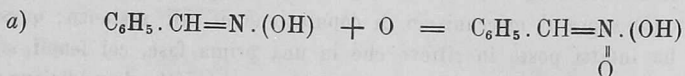


Tutto ciò sta anche in accordo col fatto osservato da H. Goldschmidt che le copulazioni ordinarie sono ostacolate tanto dagli acidi come dalle basi; il passaggio poi dall'idrato di diazonio alla forma di diazotato normale si intende da sè:

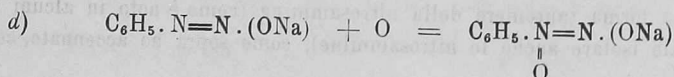
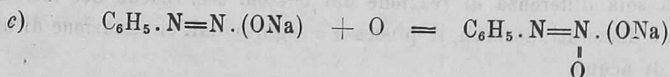


In altro senso senza dubbio procedono gli interessanti processi di copulazione che in questi ultimi anni ha descritto Kurt Meyer<sup>(1)</sup>, giacchè si tratta di reazioni che si compiono solamente in mezzo fortemente acido.

5. A pag. 59 del suo libro il prof. Hantzsch, dopo di aver fatto notare il fatto scoperto da E. Bamberger, che le ossime per ossidazione possono fornire nitroderivati ed acidi idrossammici:

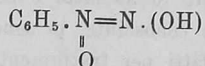


dice che fu Bamberger stesso a porre in rilievo l'analogia che presentano queste reazioni con i processi di ossidazione che si possono effettuare partendo dai diazotati:



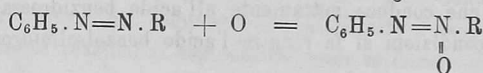
<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 47 (1914), 1741 e seg.; Annalen, 398 (1913), 74.

Ciò è completamente falso, come Bamberger stesso ha dovuto recentemente riconoscere (1); questo chimico aveva realizzate le reazioni *a*) e *b*) nel 1900 (2) e molti anni prima, nel 1892, Bamberger ed indipendentemente da lui Hinsberg, avevano effettuata l'ossidazione rappresentata dall'eguaglianza *c*); basandomi sulla struttura da me proposta per la nitrosifenilidrossilammina (3):

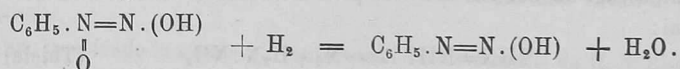
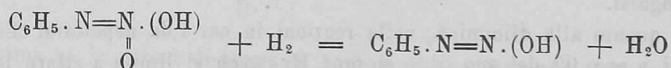


ancora nel 1905 (4), per analogia, io aveva preveduto che doveva essere possibile anche il passaggio rappresentato dall'equazione *d*). Ora il Bamberger solamente nel 1909 (5) riuscì ad effettuare anche questa ossidazione, confermando in tale modo quanto io aveva preveduto 4 anni prima.

D'altra parte queste ossidazioni altro non rappresentano che casi particolari di quelle di indole più generale da me realizzati più tardi partendo dagli azoderivati, azoammidi ecc.:



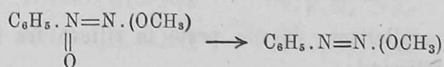
Per riduzione questi azossicomposti perdono facilmente l'atomo di ossigeno e rigenerano gli azoderivati di partenza, nello stesso modo che la fenilnitrammina e la nitrosidrossilammina per analogo trattamento (pag. 59 del libro del prof. Hantzsch) forniscono gli isodiazotati, che perciò corrispondono agli azoderivati:



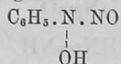
(1) Berliner Berichte. 53 (1920), 2308.

(2) Ibid., 33 (1900), 1781.

(3) Questa formula dà anche ragione del fatto che tale sostanza, per qualunque trattamento, dà un solo etere metilico che per riduzione fornisce l'etere dell'idrato di diazobenzolo:



La struttura proposta da Bamberger e da altri:



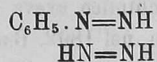
non spiega in nessun modo questo passaggio.

(4) R. A. L., 14 (1905), 2° sem., 658.

(5) Berliner Berichte. 42 (1909), pag. 3568.

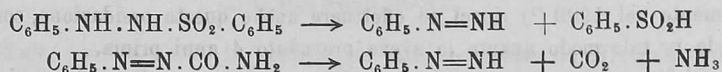


6. Anche riguardo al comportamento delle due sostanze (pp. 84, 92, 114):

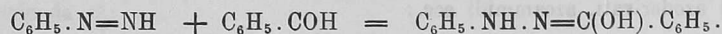


che ancora non si è riusciti ad avere allo stato libero, il prof. Hantzsch trascura completamente quanto io ho fatto e pensato in proposito.

Se esse non sono ancora conosciute, io sono egualmente riuscito a fissarne il comportamento: infatti per trattamento con alcali in presenza di benzaldeide della benzolsolfonidrazina di E. Fischer oppure della fenilazocarbonammide di O. Widman:



io ho trovato che si forma con tutta facilità benzoilfenilidrazina<sup>(1)</sup>:

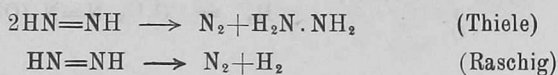


Questa reazione corrisponde perfettamente all'altra da me effettuata molti anni or sono e che conduce nettamente all'acido benzidrossammico, quando nelle identiche condizioni si fa reagire l'acido benzolsolfoidrossammico sopra la benzaldeide:

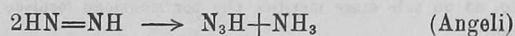


Sopra altre scissioni che queste sostanze presentano non è qui il luogo di dilungarsi.

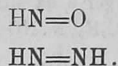
In quanto alla diimmina, nelle reazioni in cui è da aspettarsi che essa si formi, a pag. 92 del suo libro il prof. Hantzsch si limita a citare le due scissioni:



e naturalmente nemmeno accenna all'altra trasformazione da me effettuata molti anni or sono<sup>(2)</sup>:



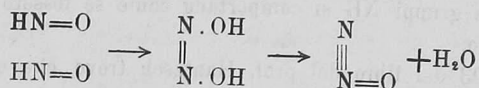
in occasione del parallelismo da me posto in rilievo fra il comportamento dei termini instabilissimi:



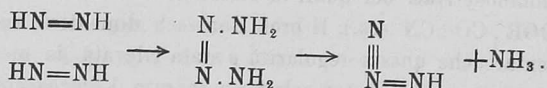
<sup>(1)</sup> R. A. L., 24 (1915), 1° sem., 1093; 26 (1917), 1° sem., 95.

<sup>(2)</sup> R. A. L. (1910), 2° sem., pag. 99.

Il primo, con tutta rapidità, si polimerizza per dare acido iponitroso e protossido di azoto:



e l'altro, in modo analogo, fornisce acido azotidrico:

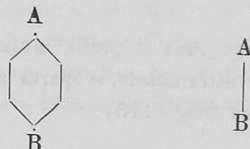


Questa interpretazione è stata subito accettata da Diels (<sup>1</sup>), il quale se ne è giovato per spiegare altre interessanti scissioni che presentano alcuni composti azotati da lui scoperti.

Non solo, ma la formazione del termine intermedio:



è resa sommamente probabile anche da un altro fatto. Come io ho recentemente posto in rilievo, nei composti aromatici orto e parasostituiti, i due sostituenti in molte reazioni si comportano come se fossero direttamente riuniti fra di loro (<sup>2</sup>):

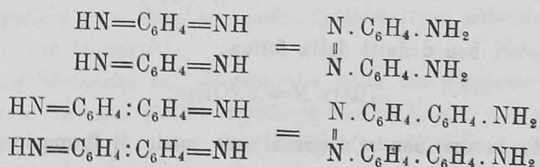


cioè come se la catena di atomi di carbonio possedesse una forma di « conducibilità ».

Ora, prendendo in esame gli interessanti lavori eseguiti da R. Willstätter, ho trovato che anche le diimmine aromatiche:



hanno grande tendenza a polimerizzarsi per dare gli azoderivati:

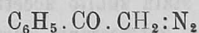


(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 46 (1913), pag. 2002.

(<sup>2</sup>) R. A. L., 26 (1917), 1° sem., 480 e seg.

Come si vede, le mie ipotesi non potevano avere una migliore conferma da esperienze eseguite in campi così diversi: esse dimostrano che anche in questi casi i due gruppi NH si comportano come se fossero riuniti direttamente fra di loro.

7. A pag. 93 del libro del prof. Hantzsch trovo che questi fa notare che i diazocomposti alifatici si formano per azione dell'acido nitroso solamente sopra quelli amminoderivati nei quali in posizione  $\alpha$  è contenuto un gruppo non saturo (COOR, CO, CN ecc.). Il prof. Hantzsch dimentica anche questa volta di rammentare che questa regolarità è stata rilevata da me molti anni or sono; anzi in tale circostanza non solo ho preparato il diazoacetofenone <sup>(1)</sup>:

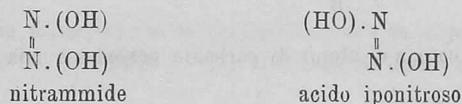


ma altresì ho posto per la prima volta in rilievo che gli amminoacidi naturali contengono il gruppo amminico in posizione  $\alpha$  rispetto al carbossile.

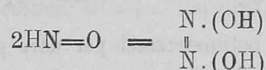
Inoltre il prof. Hantzsch riconosce che la diazocanfora (pag. 97 e 111) è un vero diazocomposto alifatico, scoperto nel 1881 a Modena dal professore R. Schiff <sup>(2)</sup> ed in seguito studiato ulteriormente da me; ora per quale ragione il prof. Hantzsch asserisce a pag. 93 del suo libro che il primo rappresentante dei diazocomposti alifatici è stato scoperto da Curtius nel 1883?

A quest'ultimo chimico spetta il grande merito di avere preparato il primo diazoetere e di averne studiato il comportamento, ma non già il primo diazocomposto alifatico.

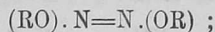
8. Sempre fisso nella sua idea il prof. Hantzsch vorrebbe considerare come stereoisomeri anche la nitrammide, scoperta dal mio compianto amico I. Thiele, e l'acido iponitroso (pag. 115):



ma egli dimentica che se l'acido iponitroso è un polimero del nitrossile, come prima ho detto:



che fornisce eteri ben definiti della forma:

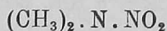


la nitrammide invece, non solo per il suo modo di formazione, ma anche

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 26 (1893), 1717.

<sup>(2)</sup> Berliner Berichte, 14 (1881), 1373.

per il fatto che per azione del diazometano dà dimetilnitrammina (1):



contiene sicuramente i due atomi di ossigeno uniti ad uno stesso atomo di azoto.

Mi sembra quindi che sia per lo meno poco logico parlare di stereoisomeria.

Finisco queste pagine esprimendo l'augurio che in avvenire anche il prof. Hantzsch tenga meglio presenti le ricerche eseguite dagli altri colleghi, nello stesso modo che io non trascurò di prendere in attenta considerazione i lavori che egli ha pubblicato.

Geologia. — *L'origine del Petrolio nell'Emilia.* Nota del Socio CARLO DE STEFANI.

I terreni dell'Emilia, salvo minimi lembi isolati ed i terreni recenti, appartengono alla serie terziaria e sono, cominciando dal basso:

1°) l'Arenaria *Macigno* dell'Eocene medio: con qualche alternanza argillosa nella parte superiore;

2°) Calcari ad *Helminthoidea* talora con qualche alternanza argillosa;

3°) Galestri, Argille scagliose, Calcari marnosi e zone ofiolitiche appartenenti all'Eocene superiore. Sovente, specie nella parte meridionale, questa zona viene ad immediato contatto col *Macigno* senza intermezzo della zona seconda;

4°) Marne, arenarie, argille, calcari organogenici, del Miocene medio e gessi con marne del Miocene superiore, essendochè l'Oligocene sia rappresentato solo nella Liguria confinante con la Provincia di Piacenza salvo qualche mal definita zona nelle alte valli del Taro e del Santerno. Le arenarie vennero spesso arbitrariamente confuse con quelle della zona 1°;

5°) Conglomerati, Argille e sabbie Plioceniche. Qua e là a Montese (Modena), sul Dordone (Parma), a Rocca Corneta (Bologna), spuntano piccoli isolotti di arenarie o calcari appartenenti a qualche piano della Creta media e superiore e nel Reggiano anche di terreni più antichi; ma non vennero ancora bene circoscritti.

Le rocce Eoceniche nel Piacentino e nella parte appenninica appartenente al Pavese formano pieghe dirette da N. o da N. N.O. a S. e S. S.E.; e si succedono a guisa delle quinte d'un teatro; quindi normalmente alla direzione geografica della catena montuosa; ma in questa stessa regione, verso

(1) Heinke, Berliner Berichte, 31 (1898), 1395.