

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

Il disolfuro dell'acido ditioformico è insolubile in tutti gli ordinari solventi organici; per questo suo carattere (analogamente al polimero della tioformaldeide $(\text{CH}_2\text{S})_x$) e per il suo elevato punto di fusione è da ritenersi che si tratti di un polimero. Esso si decompone sopra i 200° in solfuro di carbonio, idrogeno solforato, carbone e solfo liberi.

Mi riservo di continuare le ricerche per ottenere eteri dell'acido ditioformico, allo scopo di avere prodotti di cui sia possibile determinare il peso molecolare.

Chimica. — *Su di un nuovo isomero della dibenzenil-ossoazossima di Wieland* ⁽¹⁾. Nota di E. PARISI, presentata dal Socio R. NASINI.

Come è noto, della formula bruta $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ si conoscono, tra gli altri, due composti ottenuti per ossidazione della benzaldossima. Il primo di questi composti, il cosiddetto perossido della difenilgliossima:



fonde a 114° e l'ottenne R. Scholl ⁽²⁾ facendo agire il tetrossido d'azoto sulla benzaldossima in soluzione eterea.

È questo il composto che Auwers ⁽³⁾ aveva già avuto per ossidazione della benzildiossima e che Angeli ⁽⁴⁾ era riuscito a ritrasformare nella diossima del benzile.

Il secondo prodotto della stessa formula bruta si deve a Wieland ⁽⁵⁾, che lo preparò per azione dell'acido cloridrico sull'ossido di tribenzonitrile e per decomposizione spontanea del cloruro dell'acido benzidrossammico, e che Robin ⁽⁶⁾ segnala tra i prodotti di ossidazione dell'ossima dell'aldeide benzica col suo metodo « iodio + alcali ». A questa sostanza, che fonde a 134° - 135° ,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna diretto dal prof. G. Plancher.

⁽²⁾ B. 23, 3496.

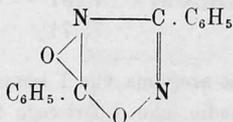
⁽³⁾ B. 21, 804.

⁽⁴⁾ G. 22, II, pag. 478.

⁽⁵⁾ B. 39, 1486; B. 40, 1673; 40, 1667.

⁽⁶⁾ Ann. Chimie, XVI (1921), pag. 77.

il Wieland aveva posto il nome di dibenzenil-osso-azossima con la formula di costituzione:



A questi due prodotti in seguito alle mie ricerche se ne deve aggiungere ora un terzo che sempre accompagna il prodotto di Wieland, quando si ossida la benzaldossima col metodo di Robin.

Per separare il nuovo isomero, operando col metodo seguito da Robin per isolare l'osso-azossima fondente a 135°, il miscuglio che contiene detta azossima, si tratta con una soluzione eterea concentrata di iodio, con che si ottiene il composto di addizione della dibenzenil-osso azossima.

Si filtra alla pompa la massa cristallina formata, si sospende in etere e si tratta con tiosolfato. La soluzione eterea si lascia evaporare a temperatura ordinaria ed il residuo si scioglie in etere diluito con etere di petrolio (1:1). Per evaporazione parziale del solvente cristallizzano due sostanze: una in grossi aghi bruni, ed una in laminette aggruppate a stella. Si separano meccanicamente le due forme cristalline e si purificano separatamente. La prima fonde a 135° in accordo con i dati di Wieland e Robin, la seconda a 63°. All'analisi si hanno i seguenti dati:

	C	H	N
Calcolato per $C_{14}H_{10}O_2N_2$	70,59	4,20	11,76
Sostanza fondente a 135°			11,83
" " 63°	70,93	4,81	11,86

Come si vede i due composti sono isomeri, ed io ne ho avuto una riconferma riducendo il prodotto fondente a 63°, col metodo di Angeli, ottenendo la dibenzenil-azossima⁽¹⁾.

Gr. 1,1 della sostanza si sciogliono in 15 cc. di alcool nel quale è solubilissima: si scalda dolcemente su bagno caldo e si aggiungono 2 gr. di polvere di zinco e a poco a poco 1 cc. di acido acetico glaciale in 4 cc. di alcool. Dopo qualche tempo cristallizza in seno al liquido una sostanza in lunghi aghi esili. Si porta il precipitato in soluzione scaldando, si filtra a caldo e si concentra l'alcool. Il residuo si lava abbondantemente con acqua, per asportare l'acetato di zinco, e quindi con poco alcool a freddo.

La sostanza purificata dal ligroino fonde a 110° ed all'analisi fornisce i dati voluti per la dibenzenilazossima:

(1) È noto che la dibenzil-osso-azossima ridotta con Zn e acido acetico, fornisce essa pure la dibenzenil-azossima. (B. 40, 1773 e Ann. Chimie, XVI, 77, 1921).

	C	H	N
Calcolato per $C_{14}H_{10}ON_2$.	75,67	4,50	12,61
Trovato	75,71	4,70	12,84

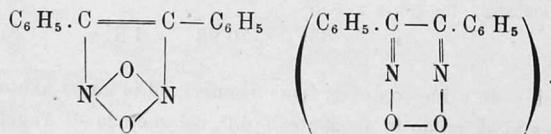
Tanto la dibenzenil-osso-azossima che l'isomero da me trovato danno composti di addizione con iodio, che differiscono fra loro per i punti di fusione che sono rispettivamente di 140° e 151° e per la solubilità in etere (quello di Wieland è molto meno solubile). Inoltre, mentre la dibenzenil-osso-azossima imbrunisce rapidamente all'aria, il mio composto è perfettamente stabile a luce diffusa e ingiallisce solo lievemente a luce diretta: si scioglie con estrema facilità in tutti i solventi organici provati e cristallizza dall'etere di petrolio leggero (p. e. 50° - 70°) sotto forma di laminette.

Siccome in questo solvente il prodotto di Wieland è pochissimo solubile, si ha così un metodo facile di separazione che per altre vie sarebbe penosissimo.

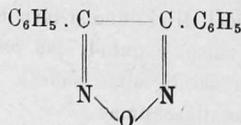
*
* *

A questo punto sono tentato di emettere, sia pure provvisoriamente in attesa di ulteriori conferme sperimentali, una ipotesi sulla possibile struttura dell'isomero da me trovato, senza per altro dissimularmi le difficoltà gravi che per il momento lasciano titubanti i migliori chimici sulla costituzione di questi corpi (1).

Io ho preparato col metodo indicato da Ponzio (2) il perossido della difenilgliossima:



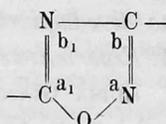
È questo un prodotto bianco insipido, stabilissimo alla luce e che *non dà prodotto di addizione con iodio*. Ridotto col metodo di Angeli, senza usare però le precauzioni indicate dall'autore, ho ottenuto il difenilfuranone che va considerato come prodotto di anidificazione della diossima del benzile:



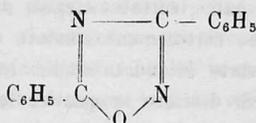
(1) Vedi la interessante monografia di A. Angeli, G. 1916, pp. 2-67.

(2) G. 1906, II, pag. 287.

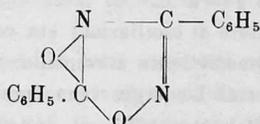
È quindi assai probabile che gli atomi di carbonio e di azoto siano disposti, nella molecola, nel modo sopra indicato. Per gli altri due isomeri (135° e 63°) deve invece esistere nella molecola l'anello del furo — [a — b₁] —



diazolo, perchè ridotti forniscono quasi quantitativamente la dibenzenilazossima (Difenil-furo. [a — b₁]. diazolo



Wieland alla sua dibenzenil-osso-azossima attribuisce la costituzione:



Tale struttura è anche confermata dalla sua sensibilità alla luce analogamente a quanto si osserva per gli N-fenileteri delle ossime. Per l'isomero fondente a 63° resta quindi fissata la costituzione di un α -osso- α , β -difenilfurodiazolo. I due isomeri ridotti con idrogeno nascente, darebbero entrambi dibenzenilazossima secondo lo schema:

