

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

veniamo ora a considerare come identiche) <sup>(1)</sup>, talchè per questo fatto il numero originario di complessioni, che era  $N!$ , diventa  $N_1!$  volte minore, cioè  $\frac{N!}{N_1!}$ , e lo stesso ripetendosi pel 2° , 3° . . . campo, il numero definitivo di complessioni sarà  $\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots}$ .

Notiamo per incidenza che posto  $N_1 + N_2 = N$ , e  $N_3 = N_4 \dots \text{ecc.} = 0$  si ha un'altra dimostrazione della formula dei coefficienti del binomio di Newton.

In conclusione le dimostrazioni qui proposte hanno il vantaggio didattico di basarsi su uno schema lineare dove tutti gli elementi da considerare figurano esplicitamente, e di non richiedere la conoscenza di altra formula combinatoria all'infuori di quella, più semplice di tutte, relativa alle permutazioni.

**Chimica.** — *Ossidazioni di magnesilderivati col perossido di idrogeno.* Nota di BERNARDO ODDO e RINALDO BINAGHI <sup>(2)</sup>, presentata dal Socio E. PATERNÒ <sup>(3)</sup>.

L'azione del perossido d'idrogeno sui magnesilderivati della formola  $R \cdot CH_2 \cdot Mg Br$ , conduce alla formazione di alcoli primari.

Nel descrivere questa reazione <sup>(4)</sup> e nel mettere in rilievo come da essa ne risulti un notevole raffronto fra comportamento e costituzione dell'acqua ossigenata con l'aldeide formica, ci proponevamo di estenderla ad altri tipi di magnesiaci che possono ottenersi sia direttamente che per vie indirette.

Esprimendo nella forma più semplice l'equazione di reazione fra perossido di idrogeno e  $R \cdot CH_2 \cdot Mg Br$ :



riesce evidente che, estesa a composti aventi i seguenti aggruppamenti:



<sup>(1)</sup> Così, ad es., posto  $N_1 = 3$ , le  $3!$  complessioni  $abc \dots, acb \dots, bac \dots, bca \dots, cba \dots, cab \dots$ , si riducono a una sola, che possiamo rappresentare con  $aaa \dots$  (essendo inteso che i puntini corrispondono sempre a uno stesso ordine di successione di tutti gli altri elementi) e analogamente le  $3!$  complessioni  $abd \dots, adb \dots, bad \dots, bda \dots, dab \dots, dba \dots$ , si riducono a  $\beta\beta\beta \dots$  e così via.

<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 4 novembre 1928.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmacologico della R. Università di Pavia.

<sup>(4)</sup> Gazz. chim. ital., 51, II, 343 (1921).

si dovrebbe arrivare ad alcoli secondari e terziari, a fenoli, ad idrossilamine sostituite, ad acidi superossigenati. I primi due aggruppamenti infatti provengono, rispettivamente, da bromuri alcoolici secondari e terziari, ovvero (il secondo) da bromoderivati nel nucleo aromatico; ed il terzo ed il quarto dalla sostituzione degli idrogeni attivi di ammine primarie e dell'idrogeno carbossilico col gruppo -MgBr.

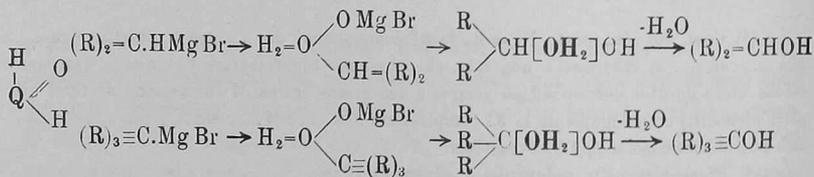
Le esperienze eseguite ci hanno confermato le previsioni; fanno eccezione tuttavia quelle inerenti il bromuro di magnesio-fenile. Con questo magnesiano la reazione risulta molto complicata: invece di fenolo si ottiene ossido di fenile  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ , etere p-ossifenilico  $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ , benzolo ed una quantità tale di difenile da indurre a credere che possa non essersi formato solo durante il processo di preparazione del magnesilbenzolo, secondo la oramai ben nota reazione. Inoltre si hanno sempre delle porzioni liquide ad ossigeno molto attivo, che contengono probabilmente perossido di fenile.

Per quanto i predetti prodotti contenenti ossigeno, possano non fare escludere una preliminare formazione di fenolo, tuttavia è rilevabile il fatto che non è il primo caso in cui il bromuro di magnesio fenile si distacca in modo notevole dal comportamento che è comune a tutti gli altri magnesilderivati, specialmente se contenenti un radicale alifatico. Alcune anomalie sono state riscontrate altre volte da uno di noi e da ambedue, altre da altri autori, per cui si ha già un materiale sperimentale così vasto che non sarà privo d'interesse riordinarlo. Speriamo di poterlo fare prossimamente.

Ripigliando l'argomento che qui maggiormente c'interessa, aggiungiamo che la reazione di ossidazione con gli altri magnesiaci presi in esame, non solo si compie normalmente, ma si svolge, e soprattutto con i composti del tipo  $R_2=CHMgBr$  e  $R_3 \equiv CMgBr$ , con tale regolarità di tempi, da costituire un nuovo elemento di appoggio alla trattazione da noi fatta sulla tetra-valenza di un solo atomo di ossigeno dell'acqua ossigenata e sulle analogie di comportamento e di costituzione con l'aldeide formica (1).

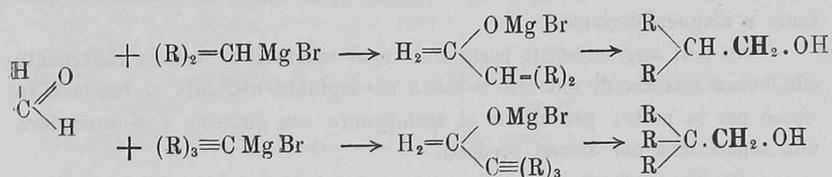
Ciò risulta nettamente dal confronto degli schemi seguenti:

1. *Perossido d'idrogeno.*

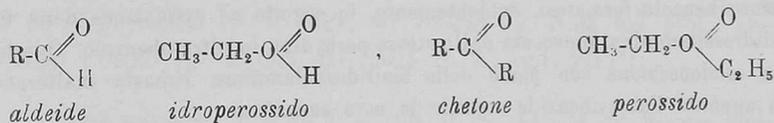


(1) Loc. cit.

2. Aldeide formica.



Essi spiegano inoltre la differenza che in definitiva viene a stabilirsi fra i due prodotti, in quanto che coll'aldeide formica si ottengono in ogni caso alcoli primari, mentre col perossido d'idrogeno, per l'instabilità dell'aggruppamento  $\text{H}_2=\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}^- \end{array}$ , si hanno rispettivamente alcoli secondari e terziari. Lasciano poi prevedere che rapporti e differenziazioni analoghe devono esistere fra perossidi alchilici od alilici e gli omologhi dell'aldeide formica; così pure con i chetoni. Allora l'idroperossido di etile, per es., che comunemente viene rappresentato con la formola  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ , assumerebbe una costituzione che potrebbe distinguersi col nome di *aldeidica*, ed il perossido di etile  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  *costituzione chetonica*:



I primi, con i tre tipi di magnesilderivati, darebbero rispettivamente alcoli delle tre serie; aldeidi e chetoni invece forniscono sempre, rispettivamente, alcoli secondari e terziari.

Riservandoci di svolgere la parte sperimentale in altro periodico, qui ci limitiamo a darne breve notizia.

1°) SINTESI DI ALCOLI SECONDARI E TERZIARI. — Partendo dal magnesilisopropile, dal magnesilbutile (secondario), dal 2-magnesilpentano e dal magnesilbutile (terziario), abbiamo riprodotto rispettivamente l'alcool isopropilico  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , p. e. 80-85°; l'alcool butilico secondario  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , p. e. 98-102°; il metilpropilcarbinolo  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , bollente a 117-119° e l'alcool butilico terziario  $(\text{CH})_3\text{COH}$ , a punto di ebollizione 80-83° e fondente a 25°.

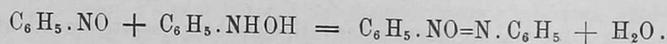
Assieme ad alcool isopropilico si è pure separato dell'acetone, ciò che valse subito a confermarci la formazione del prodotto alcoolico secondario. Anche nelle altre preparazioni siamo pure riusciti ad isolare piccole quantità del prodotto di ossidazione corrispondente all'alcool secondario; malgrado ciò ogni termine venne riconfermato, con appropriate reazioni, e così pure l'alcool terziario.

In queste preparazioni, come nelle successive, si è fatto uso di perossido d'idrogeno a 100 volumi (perhydrol Merck), ma in quantità tale da avere sempre l'esatto rapporto equimolecolare fra  $H_2O_2$  effettivamente presente e magnesilderivato.

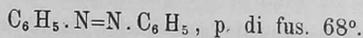
Prima di aggiungere il perhydrol, ogni magnesiaco veniva raffreddato con buona miscela di ghiaccio e sale; ad aggiunta ultimata si lasciava in riposo per la notte; per ultimo si scomponeva con ghiaccio e si procedeva alla separazione dei diversi prodotti.

2°) SINTESI DI IDROSSILAMMINE SOSTITUITE E DELL'ACIDO PERBENZOICO. — Facemmo uso della monomagnesilanilina, della magnesilparatoluidina e di magnesilbenzoato. Potemmo così ottenere rispettivamente la  $\beta$ -fenilidrossilammina, fondente a  $81^\circ$ , di cui riuscimmo a preparare il picrato, non ancora conosciuto, p. di fus.  $186^\circ$ , poi la para- $\beta$ -toluilidrossilammina, della quale si ebbero due picrati, pur essi non ancora noti: uno risultante dalla combinazione di una molecola di base con una di acido, cristallizzato in aghi gialli, fondenti a  $181^\circ$  e l'altro formato da una molecola di acido e due di base: aghi giallo-arancio p. di fus.  $162^\circ$ ; per ultimo l'acido perbenzoico, in cristalli bianchi, fondenti a  $42^\circ$ , che riconoscemmo, oltre che dal complesso dei suoi caratteri, anche all'analisi iodometrica.

Assieme poi a fenilidrossilammina si ha una porzione liquida: è dell'azossibenzolo formatosi, evidentemente, in seguito ad ossidazione della fenilidrossilammina, provocata dallo stesso perhydrol, in nitrosobenzolo. Questo, per condensazione con parte della fenilidrossilammina, rimasta inalterata, dà appunto l'azossibenzide secondo la nota equazione:



Raffreddando infatti tale porzione liquida, solidifica in aghetti, di colore giallognolo, che fondono già al calore della mano (p. di fus. dell'azossibenzolo  $36^\circ$ ). Sono solubili nell'acqua, facilmente solubili in etere ed alcool. Sottoposti a distillazione, assieme ad anilina forniscono azobenzide:



3°) PEROSSIDO D'IDROGENO E MAGNESILBENZOLO. — Si è già ricordato che prodotti di questa reazione sono l'ossido di fenile, l'etere p-ossifenilico, benzolo, una non indifferente quantità di fenile e probabilmente anche perossido di fenile. Abbiamo riconosciuto l'etere fenilico  $C_6H_5.O.C_6H_5$ , oltre che dall'odore caratteristico di geranio, perchè fondeva alla temperatura della mano e dalla preparazione del suo binitroderivato  $(C_6H_4.NO_2)_2O$ , p. di fus.  $135^\circ$ . Si è definito l'etere p-ossifenilico  $HO.C_6H_4.O.C_6H_5$ , essendosi mostrato identico a quello che abbiamo preparato per confronto, riscaldando del p-amminofenilettere (1 mol.) e del nitrito sodico (1 mol.) con acido cloridrico in eccesso.

