

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

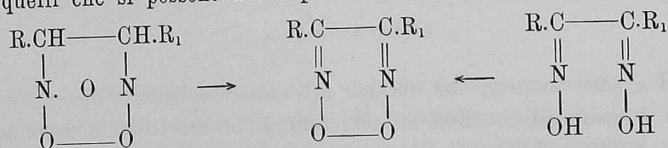
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

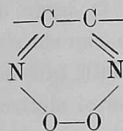
1894

Chimica. — *Sopra le sostanze che contengono gli anelli*
 $C_nN_2O_2$. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

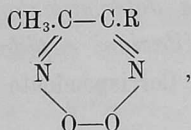
« In una serie di ricerche pubblicate gli scorsi anni (1), ho avuto occasione di dimostrare come per azione dell'acido nitroso sopra alcuni composti non saturi della serie aromatica si formino prodotti i quali, per eliminazione di una molecola di acqua, danno origine a derivati che sono identici a quelli che si possono avere per ossidazione delle gliosime :



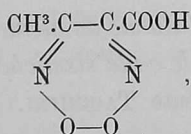
« I prodotti che in tal modo si ottengono, contengono l'anello caratteristico :



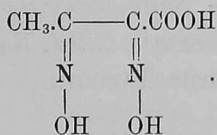
il quale, in talune reazioni, presenta una resistenza che è superiore a quella dello stesso nucleo aromatico. Per ossidazione infatti dei perossidi :



in cui R rappresenta un residuo aromatico, ottenni l'acido :



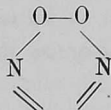
che è identico a quello che ho potuto preparare sinteticamente ossidando l'acido diisonitrosobutirrico (2) :



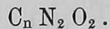
(1) Gazzetta Chimica XXII, 6, 445 e seg.

(2) Ibid. XXIII. a, 436.

Oltre ai composti contenenti l'anello $C_2N_2O_2$ esiste una serie di altri derivati, in cui la catena:



è chiusa da un numero variabile di atomi di carbonio, in modo da costituire altrettanti nuclei speciali:

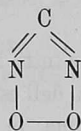


I composti di questa natura si formano, in generale, per ossidazione delle diossime

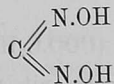


e perciò vengono anche chiamati perossidi delle diossime. Possono ottenersi anche in altri modi, che per lo più si fondano sopra l'azione degli acidi nitrico e nitroso sulle sostanze organiche; alcuni di questi metodi entrano però nella cerchia di quello già accennato, perchè in molti casi, per azione di questi reattivi, come termini intermedi, si formano le diossime.

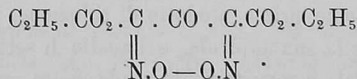
« Il termine più semplice della serie:



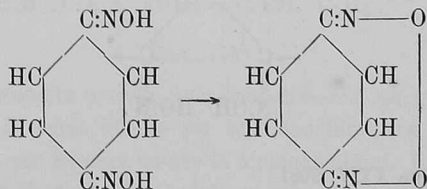
non si conosce ancora, come pure non è nota la diossima da cui si potrebbe immaginare derivato:



Delle sostanze contenenti il gruppo $C_3N_2O_2$ finora una sola è conosciuta, e questa è il perossido dell'etere diisonitrosoacetondicarbonico (1):

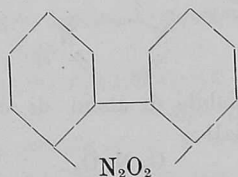


Ai composti contenenti il nucleo $C_4N_2O_2$ si possono ascrivere i prodotti che si ottengono per ossidazione moderata delle chinondiossime:



(1) Berl. Berichte XXVI, 997.

Un derivato contenente il gruppo $C_4N_2O_2$ è stato ottenuto da Täuber per riduzione dell'ortodinitrodifenile (1), in questo caso è però necessario ammettere che nel composto:



la disposizione delle valenze sia del tutto diversa, e che la catena N_2O_2 non abbia più la disposizione normale



I corpi appartenenti a queste differenti categorie di derivati, presentano nel loro comportamento molte analogie, ma in alcune reazioni mostrano pure delle notevoli differenze.

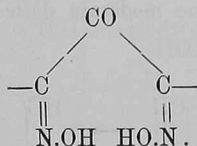
« Il nucleo $C_2N_2O_2$ è, in generale, il più stabile di tutti e specialmente rispetto ai mezzi di ossidazione. La maggior parte di queste sostanze si disciolgono inalterate negli acidi minerali concentrati: se questo fatto si debba attribuire a deboli proprietà basiche di questo anello, non si può ancora asserire con sicurezza.

« Rispetto ai mezzi di riduzione tutti i perossidi si mostrano oltremodo sensibili. A seconda delle condizioni dell'esperienza e dei riduttori che s'impiegano si possono ottenere le diossime, le loro anidridi (azossazoli), oppure prodotti di una riduzione più profonda. Per ottenere le diossime è necessario impiegare la quantità calcolata d'idrogeno (2).

« Il perossido:



del pari stabilissimo rispetto all'acido nitrico concentrato, è di gran lunga più sensibile all'azione dei riducenti che non l'anello esatomico $C_2N_2O_2$. Esso viene attaccato con la massima facilità anche dai riducenti più deboli. In questo caso però, come primo prodotto di riduzione, invece della diossima si forma un derivato della sua anidride, e l'anello di sette atomi si trasforma in un anello di sei. Tale comportamento rende molto probabile che anche in questo caso, alla diossima che dapprima si forma, spetti la configurazione:

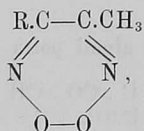


(1) Berl. Berichte XXIV, 3081.

(2) A. Angeli, Gazzetta Chimica XXII, II, 473.

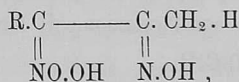
In modo analogo, rispetto ai riducenti, si comportano i perossidi delle p-chinondiossime ed essi rigenerano del pari, con tutta facilità, le diossime primitive. Per ossidazione forniscono invece i dinitroderivati. L'anello $C_4N_2O_2$ non è quindi stabile agli ossidanti energici.

« Interessante è il comportamento dei perossidi rispetto ai mezzi alcalini. Ho già avuto occasione di far osservare come per azione della potassa alcoolica i perossidi delle gliossime:

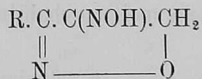


in cui R indica un residuo aromatico, vengano facilmente trasformati in isomeri che possiedono caratteri del tutto differenti. In questa trasformazione bisogna necessariamente ammettere che la catena venga dapprima aperta fra i due atomi di ossigeno. Siccome i composti che in tal modo si formano contengono un residuo NOH, ed il radicale aromatico non prende parte alla metamorfosi, giacchè anche quando è completamente sostituito la trasformazione avviene egualmente, così bisogna supporre che un idrogeno del gruppo metilico abbia concorso alla formazione dell'ossidrile ossimico.

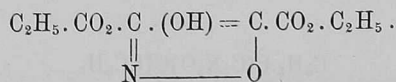
« Ammettendo che la scissione del nucleo sia accompagnata dall'aggiunta di una molecola di acqua (o dell'alcali), come prodotto intermedio si avrà il composto:



il quale eliminando una molecola d'acqua, con formazione di un nuovo anello chiuso, darebbe origine alla nuova sostanza

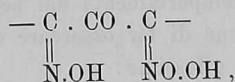


Anche i perossidi contenenti l'anello $C_3N_2O_2$, per azione degli alcali, subiscono una trasformazione che ha molta rassomiglianza con la precedente. Così p. e. il perossido dell'etere diisonitrosoacetondicarbonico, per tale trattamento, dà con tutta facilità l'isossazolo:

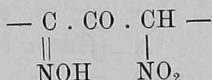


Pechmann, che ha scoperta questa reazione, dice che un gruppo NO viene eliminato allo stato di acido nitroso per scissione idrolitica, e che la catena aperta poi si chiude per formare un anello a cinque atomi. L'ipotesi di Pechmann, se esprime l'andamento finale della reazione, non dà però ragione del

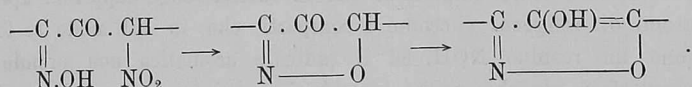
meccanismo secondo il quale si compie. A me sembra che questa trasformazione si possa del pari interpretare bene, ammettendo che anche in questo caso l'anello $C_3N_2O_2$ dapprima venga scisso per addizione di una molecola d'acqua, in presenza dell'alcali, per dare il composto intermedio:



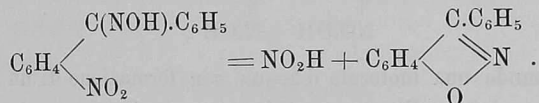
il quale per trasposizione degli atomi potrà mutarsi nell'isomero:



Da tale prodotto, in presenza di alcali, è chiaro che potrà eliminarsi una molecola di acido nitroso, con formazione di un nuovo anello

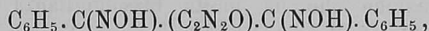


Questa interpretazione d'altra parte, non è senza esempio, e la possibilità che il gruppo nitrico possa eliminarsi assieme all'idrogeno ossimico, al pari degli alogeni, è dimostrata da alcune interessanti ricerche eseguite recentemente da V. Meyer e dai suoi allievi. V. Meyer ha trovato infatti (1) che dall'ossima dell'ortonitrobenzofenone, in presenza di alcali, si elimina con grande facilità acido nitroso con formazione di fenilindossazene:

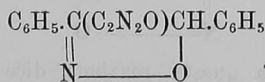


La stessa trasformazione avviene molto probabilmente anche in un altro caso da me studiato (2).

Ossidando con prussiato rosso, in soluzione alcalina, la diossima del dibenzoilfurazano



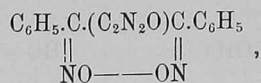
ho potuto notare la formazione di una sostanza alla quale ho attribuita la costituzione



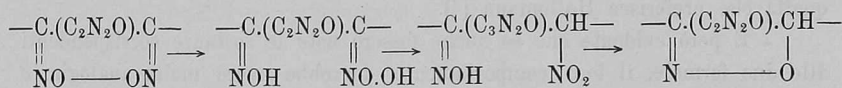
(1) Berl. Berichte XXV, 1498 e seg.

(2) Berl. Berichte XXVI, 529.

Anche qui si può ammettere che in una prima fase ha diossima venga ossidata a perossido :



il quale, in presenza dell'alcali, potrà subire le trasformazioni rappresentate dagli schemi :

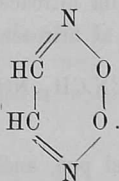


Il caso come si vede è analogo al precedente (1).

« Queste trasformazioni dimostrano che mentre i derivati contenenti gli anelli $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ e $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_2$ sono stabili, quelli contenenti il nucleo $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2$ sono molto più labili ed esistono di preferenza in speciali condizioni. I perossidi delle p-chinondiossime presentano una certa stabilità, e questo dipende probabilmente dalla configurazione speciale dei quattro atomi di carbonio che entrano nella loro catena.

« Ne risulta quindi che i composti contenenti i nuclei $\text{C}_n\text{N}_2\text{O}_2$, se hanno comune il loro modo di formazione, tuttavia nel loro comportamento possono presentare differenze notevoli.

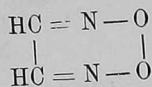
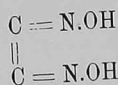
« Il più stabile fra tutti è senza dubbio l'anello esatomico $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$, ed a questo riguardo si può fin d'ora asserire che sulla sua stabilità avranno grande influenza anche i due radicali che saturano le valenze del carbonio. È prevedibile che il meno stabile di questi derivati sarà il perossido più semplice:



Secondo alcuni questo perossido altro non sarebbe che l'acido fulminico, che ancora non si conosce allo stato libero.

(1) Queste reazioni dimostrano come talvolta anche dai perossidi, in cui i due atomi di azoto sono attaccati al carbonio, per trattamento con alcali, si possono avere dei nitriti, con altrettanta facilità come farebbero gli eteri dell'acido nitroso. Il fornire nitriti, per azione degli alcali, non è quindi una proprietà caratteristica degli eteri nitrosi. Questo fatto importante è da tenersi presente specialmente quando si tratti di stabilire la costituzione dei composti che gli ossidi dell'azoto possono formare con le sostanze organiche.

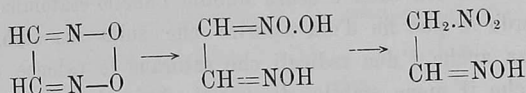
« Per quanto riguarda la costituzione di questa interessante sostanza, oramai probabilmente non c'è da scegliere che fra le due formole:



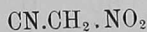
La prima è quella proposta da Steiner ⁽¹⁾ e da Scholl ⁽²⁾, la seconda è quella che preferisce Hollemann ⁽³⁾.

« È però evidente che se anche fossero note le sostanze corrispondenti alle due formole, il loro comportamento dovrebbe avere molta analogia, e molti dei prodotti di decomposizione sarebbero comuni ad entrambe. Per questo motivo Hollemann ammette anche che l'acido fulminico possa, a seconda delle condizioni, reagire secondo l'una o l'altra formola.

« Senza voler ricordare gli argomenti che parlano in favore dell'una o dell'altra ipotesi, mi limiterò ad accennare ad una reazione che si spiega egualmente bene con le formole citate, ed è appunto quella che aveva concesso Kekulé ad ammettere che l'acido fulminico sia il nitroacetoneitrile. È noto infatti che per azione del cloro in presenza dell'acqua, dal fulminato di mercurio si ottiene cloruro di cianogeno e cloropierina. Anche in questo caso si potrebbe supporre che, date le condizioni della reazione, l'anello venga scisso per addizione di una molecola d'acqua, per poi trasformarsi:



Dall'ultimo termine, l'ossima della nitroacetaldeide, per eliminazione di una molecola d'acqua, si arriverebbe al nitroacetoneitrile



oppure a suoi derivati.

« La stessa trasformazione si può anche spiegare mediante la formola di Steiner, ammettendo che l'acido fulminico, in una prima fase, per azione del cloro in presenza di acqua, assuma la forma del perossido ».

(1) Berl. Berichte XVI, 1484.

(2) Habilitationsschrift, München 1893.

(3) Berl. Berichte XXVI, 1403.