

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVII.  
1900

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

cola dissociazione idrolitica dei sali di piombo in soluzione acquosa come già il signor von Ende <sup>(1)</sup> avrebbe determinato.

Ben diverso comportamento abbiamo nel caso del carbonato potassico, in cui l'aggiunta della base determina una diminuzione nella conducibilità elettrica assai differente per le differenti concentrazioni, e queste differenze tendono ad aumentare rapidamente coll'aumentare della diluizione.

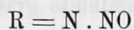
Queste differenze sono evidentemente dovute alla dissociazione idrolitica, o per meglio dire alla differenza fra la mobilità degli  $\text{OH}^-$  joni e  $\text{CO}_3^-$  joni.

Se per ora da queste esperienze non si possono fare delle deduzioni quantitative, è certo che questo metodo dà pure una norma per indagare la dissociazione idrolitica dei sali. Con esperienze più scrupolose si potranno stabilire delle relazioni quantitative e così avere un dato di più per lo studio della materia allo stato di soluzione.

Prima di chiudere, mi sia concesso di ringraziare qui vivamente l'illustre prof. Nernst per i mezzi che mise a mia disposizione, e per il suo appoggio premuroso.

**Chimica.** — *Sopra i tetrazoni* <sup>(2)</sup>. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

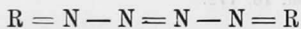
Proseguendo le ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico, ho studiata l'azione di questo reattivo anche sopra le ammine; sebbene le ricerche sieno incomplete, tuttavia giudico opportuno dare un cenno sopra alcuni risultati cui finora sono pervenuto. Le ammine rispetto all'acido nitroidrossilamminico hanno un comportamento che varia a seconda della loro natura e delle condizioni in cui si effettua l'esperienza; per questa ragione non è infrequente il caso di arrivare a miscugli di sostanze molto complicati. In questa Nota preliminare mi limiterò quindi ad accennare ai composti che si ottengono dalla piperidina. Questa base, secondo le condizioni in cui si opera, per trattamento con acido nitroidrossilamminico può fornire la nitrosammina



(dove R per brevità indica il residuo  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ), oppure un olio giallo il cui odore nauseante ricorda quello del fosforo e del pentacloruro; probabilmente questa sostanza rappresenta l'ossiazocomposto



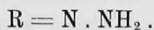
oppure infine può dare origine al tetrazone



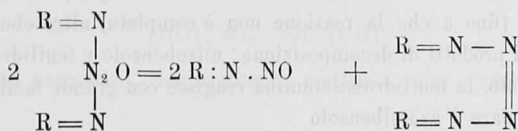
<sup>(1)</sup> L. v. Ende, Inaug. Diss. *Das Verhalten der Bleisalze*. Göttingen, 1899.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio farmaceutico di Palermo.

che venne riscontrato perfettamente identico a quello ottenuto da Knorr per ossidazione dell'idrazina

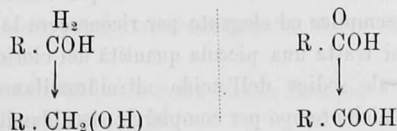


Non è facile chiarire il meccanismo secondo cui si formano queste sostanze. Per spiegare la produzione dei tetrazoni si può ammettere che in una prima fase si formi l'ossiazocomposto, e che questo successivamente si decomponga in nitrosammina e tetrazone

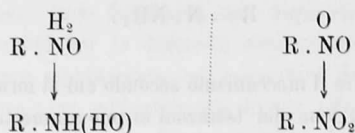


Per quanto però ho detto nelle precedenti comunicazioni e per analogia con le altre reazioni da me scoperte, mi sembra più probabile che la produzione dei tetrazoni sia dovuta al nitrossile (NOH) che con tutta probabilità rappresenta un prodotto di decomposizione dell'acido nitroidrossilamminico. Recentemente, infatti, io ho dimostrato che per azione di questo acido le aldeidi danno origine agli acidi idrossammici e che i nitrosoderivati si trasformano nelle nitrosoidrossilammine; la formazione di queste sostanze si spiega nel miglior modo considerandole come prodotti di addizione del nitrossile al carbonio del residuo aldeidico ed all'azoto del residuo nitroso. Nel caso dei nitrosoderivati, l'azoto trivalente con tutta probabilità diventa pentavalente. Che i nitrosoderivati nel loro comportamento rassomiglino alle aldeidi è noto da lungo tempo, ed io ho avuto più volte occasione di parlo in rilievo. A mio modo di vedere un'altra reazione che assai bene illustra questa analogia è data dalle interessanti esperienze che ultimamente ha descritte E. Bamberger (Berliner Berichte, XXXIII, 1939). Bamberger ha trovato che il nitrosobenzolo per azione degli alcali si decompone facilmente e che come prodotti principali si formano nitrobenzolo ed azossibenzolo. A me sembra che questa reazione dei nitrosoderivati sia perfettamente analoga a quella presentata dalle aldeidi.

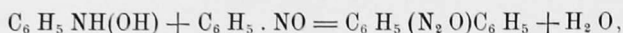
Le aldeidi, infatti, come è noto, per azione degli alcali dànno l'alcool e l'acido



Nel caso dei nitrosoderivati si dovrebbero avere l'idrossilammina ed il corrispondente nitroderivato



Però anche questa reazione non è istantanea (tanto più trattandosi di un sistema eterogeneo: nitrosobenzolo e soluzione alcalina) e perciò si dovrebbero avere presenti (fino a che la reazione non è completa) nitrosobenzolo inalterato assieme ai prodotti di decomposizione: nitrobenzolo e fenilidrossilammina. Ora, come è noto, la fenilidrossilammina reagisce con grande facilità sul nitrosobenzolo per dare l'azossibenzolo

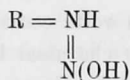


e quindi i prodotti principali della reazione dovranno essere: nitrobenzolo ed azossibenzolo, come infatti Bamberger ha trovato. Anche i rendimenti sono poco lontani dai previsti.

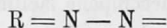
Va da sè che considerando l'acido nitroso come l'aldeide dell'acido nitrico, il nitrossile si deve riguardare come l'aldeide dell'acido nitroso.

Si può supporre che anche nella reazione fra ammine ed acido nitroidrossilamminico, in una prima fase questo si decomponga con formazione di nitrossile e che poi si addizioni all'azoto (che nelle ammine funziona da trivalente).

Nel caso della piperidina il prodotto di addizione intermedio



perdendo una molecola di acqua darà origine al residuo non saturo



il quale polimerizzandosi fornirà il tetrazone  $\text{R} = \text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N} = \text{R}$ , secondo la formola di struttura che Emilio Fischer ha attribuita a queste sostanze. Ciò però non esclude che i tetrazoni contengano una catena chiusa costituita da quattro atomo di azoto.

La facilità con cui si formano i tetrazoni per mezzo di questa reazione presenta un mezzo semplice ed elegante per riconoscere le ammine secondarie.

A tale scopo si tratta una piccola quantità del cloridrato della base con soluzione del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. A freddo la reazione impiega qualche tempo per compiersi; riscaldando invece lievemente,

