

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 18 ottobre 1896.

Estratto dal vol. V, 2° sem., serie 5ª, fasc. 8°.

4

S U L L A

STABILITÀ DI ALCUNI DIAZONIOCOMPOSTI

N O T A

DI

G. ODDO e G. AMPOLA



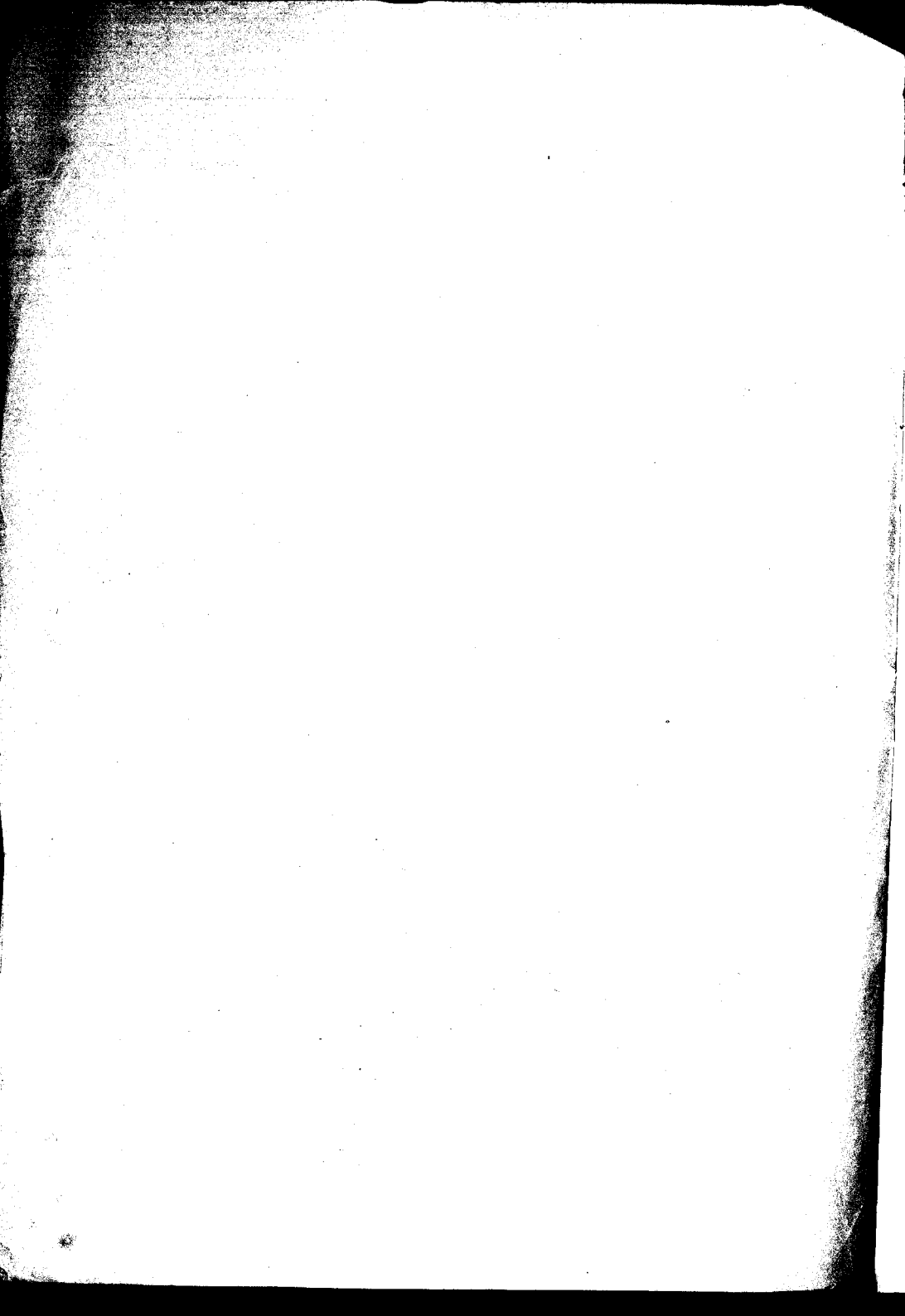
R O M A

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896





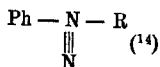
Chimica. — *Sulla stabilità di alcuni diazoniocomposti*. Nota di G. ODDO e G. AMPOLA, presentata del Socio CANNIZZARO.

Dopo la scoperta degl'isodiazocomposti fatta da Schraube e Schmidt (1), in seguito alle previsioni di Pechmann (2) e Bamberger (3), è stata ripresa la discussione sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nella molecola dei diazocomposti.

Il concetto di Kekulé (4) che i due atomi di azoto siano trivalenti e legati fra loro per due valenze



è stato dimostrato insufficiente a spiegare le nuove conoscenze che si sono acquistate. I diazocomposti infatti hanno natura metallica: i loro sali si comportano nei doppi scambi come quelli dei metalli (5); in soluzione acquosa, sia per il comportamento crioscopico (6) che per la conducibilità elettrica (7), si mostrano elettroliticamente dissociati e danno sali doppi e composti peralogenati (8) paragonabili a quelli dei metalli alcalini. E poichè non si conosce nessun composto dell'azoto capace di dar sali in cui questo elemento si mostri trivalente, è necessario ammettere che uno o tutti e due gli atomi di azoto abbiano funzione di ammonio. Fu perciò che V. Meyer e P. Jacobsen nel loro importante trattato, Bamberger (9) e Hantzsch (10) nella vivace e tuttavia feconda polemica sono stati condotti a rievocare una formula che Blomstrand (11), Strecker (12) e Erlenmeyer (13) avevano proposta parecchi anni addietro per i diazo normali:



(1) *Chemie der Jetztzeit* 272 e *Ber.* 1875, 51.

(2) *Ber.* 1871, 786.

(3) *Ber.* 1874, 1110.

(4) Indichiamo con Ph un radicale fenico qualunque e con R un radicale acido.

(5) *Ber.* 27, 514.

(6) *Ber.* 24, 3255.

(7) *Ber.* 24, 3260.

(8) *Lehrbuch d. org. Ch. II*, p. 717

(9) *Gazz. chim. it.* 1890, 642.

(10) *Ber.* 1890, 3220.

(11) *Ber.* 1895, 1737.

(12) *Ber.* 1895, 1742 e 2754.

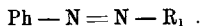
(13) *Ber.* 1895, 444.

(14) *Ber.* 1895, 1734.



nella quale un solo atomo di azoto è pentavalente e perciò funziona da ammonio; e su proposta di Hantzsch a questi composti fu dato il nome di diazonio, che noi adotteremo.

Agl' isodiazocomposti fu attribuita l'altra formola:



Ora non tutti i sali dei diversi diazoniocomposti sono dotati di uguale stabilità; però intorno alle cause che influiscono su questa proprietà nella letteratura non esistono che notizie vaghe, fra le quali la più importante è quella che ci fornisce Hantzsch su esperienze di Semple⁽¹⁾ che cioè i sali di fenildiazonio, bromobenzendiazonio e tricolorobenzendiazonio rispetto alla conducibilità elettrica si mostrano ugualmente stabili, e in questo fatto importante l'autore trova una conferma che il diazonio come ionio è un vero ammonio quaternario.

Avendo uno di noi⁽²⁾ dimostrato in un lavoro precedente che alcuni diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili anche ad elevate temperature, mentre altri non si formano che a temperature relativamente molto basse, ci è sembrato non privo d'interesse per la discussione del modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nei diazonio, ricercare quale influenza esercitino sulla stabilità la natura e la posizione diversa dei radicali che si trovano nel nucleo aromatico.

Le ricerche furono eseguite in tutti i casi nel seguente modo: Una molecola di base veniva disciolta in acqua e acido cloridrico, e sia che di questo si adoperasse un grande eccesso (o anche addirittura acido cloridrico fumante), sia che se ne adoperassero soltanto due molecole (quantità teorica) i risultati ai quali si arrivava erano sempre gli stessi. Dopo avere riscaldato a fiamma diretta e dentro una capsula sino alla temperatura voluta si aggiungeva a poco a poco una molecola di una soluzione titolata e concentrata di nitrito sodico e frattanto si agitava, facendo uso del termometro che si teneva immerso nel liquido per poter conservare costante la temperatura.

Compita la reazione il liquido dopo raffreddamento veniva filtrato e analizzato con la soluzione acquosa di β -naftol e soda a molecole uguali, o leggermente alcalina, e con quella di cloridrato di p-nitroanilina.

Quando si erano formati i diazoniocomposti si ottenevano col primo reattivo gli ossiazo, come bei precipitati rossi, cristallini, solubili negli alcali con colorazione rossa, ovvero semplice colorazione rossa se la soluzione conteneva soltanto tracce del diazonio composto; col secondo reattivo dei precipitati ordinariamente gialli o giallo rossastri, fioccosi, di diazoamidocomposti,

(1) Ber. 1895, 1737 e 1896, 1069.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. IV, 1° sem., pag. 395 e Gazz. chim. ital. 1895, 327, vol. I.

che si formavano subito o dopo avere aggiunto la soluzione di acetato sodico o talvolta anche di soda.

Questi due reattivi sono molto sensibili e quando si ottenevano risultati negativi non ci restava alcun dubbio che nella soluzione analizzata non esisteva il diazoniocomposto cercato.

Noi abbiamo tentato di preparare i diazoniocomposti alla temperatura di

100 — 105°

80 — 85°

60 — 65°

40 — 45°

incominciando da 100-105° per tutte le basi delle quali disponevamo. Quando di una di esse si otteneva ad una data temperatura una copiosa formazione di diazonio, non si cimentava alle temperature inferiori. Se invece si otteneva scarso precipitato di ossiazo e amidoazo o soltanto colorazione rossa del liquido col β -naftolato sodico, si ripeteva l'esperienza a temperature inferiori di 20°, e in tutti i casi allora con i due reattivi si sono formati precipitati abbondanti più o meno.

Ecco i risultati ottenuti:

a 100-105°

si trasformarono nei diazoniocomposti e diedero precipitato abbondante con i due reattivi le basi:

p-nitroanilina

m-nitroanilina

p-cloroanilina

dinitroanilina (1 NH₂, 2, 4)

nitrotoluidina (1 NH₂, 4, 5)

nitrotoluidina (1 NH₂, 4, 6).

Diedero scarso precipitato con i due reattivi o soltanto colorazione rossa col β -naftolato sodico

m-cloroanilina

m-bromoanilina

o-nitroanilina

acido p-amidobenzoico

nitrotoluidina NO₂ . CH₃ . NH₂ 1 . 5 . 2

a 80°-85°

Fornirono precipitato abbondante con i due reattivi la:

m-cloroanilina

m-bromoanilina

o-nitroanilina

l'acido p-amidobenzoico

nitrotoluidina (NO₂ . CH₃ . NH₂ 1 . 5 . 2)

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β -naftolato sodico la:

anilina
p-toluidina
 α -naftilammina
 β -naftilammina.

a 60°-65°

Precipitato abbondante si ottenne con

anilina
p-toluidina
 α -naftilammina
 β -naftilammina

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β -naftolato sodico da
o-toluidina

p-xilidina

a 40°-45°

Anche la p-xilidina fornì precipitato abbondante con i due reattivi.

Noi abbiamo tentato inoltre di misurare la velocità di decomposizione dei sali di diazonio puri, in soluzione acquosa, sia a 100° che a 25°. Però la grande difficoltà che s'incontra per ottenere anche a 0° sali ugualmente puri, che si possano disseccare completamente per pesarne i diversi equivalenti che disciolti poi in acqua distillata danno soluzioni neutre o ugualmente acide, ci ha fatto smettere subito queste ricerche.

I risultati ai quali siamo arrivati ci sembra che abbiano un certo interesse per discutere sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto.

Dalle nostre esperienze si può ricavare che sulla temperatura alla quale i diazoniocomposti si possono formare e perciò essere stabili influiscono:

1° La natura delle catene che si trovano nel nucleo della benzina.

2° La loro posizione rispetto al gruppo diazonio.

Partendo infatti dall'anilina, dalla quale s'incomincia ad ottenere abbondante formazione di diazonio a 60°, si osserva che quando al nucleo benzenico si attaccano radicali negativi, come — Cl, — Br, — NO₂, — CO₂H, mentre le ammine danno sali più instabili, invece i diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili a temperature superiori ai 60°, e per tutte basta citare la dinitroanilina che si unisce difficilmente con gli acidi, mentre poi si trasforma in grande quantità nel diazoniocomposto corrispondente anche a 100-105°.

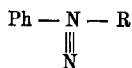
Se viceversa sono legati al nucleo benzenico degli alchili i diazoniocomposti si possono ottenere a temperature tanto più basse quanto maggiore è il numero degli alchili, e così della xilidina abbiamo potuto ottenere il dia-

zonio non al di sopra dei 40° che è la temperatura più bassa raggiunta per tutte le basi che abbiamo preso in esame.

Il secondo fatto che merita attenzione è che sulla temperatura di formazione influiscono anche la posizione delle catene laterali: si formano a temperatura un po' più elevata i paraderivati, poi i meta e successivamente gli orto che sono i più instabili. Ciò abbiamo constatato con le tre nitroaniline, con i tre acidi amidobenzoici, con le p-cloro e m-cloroaniline, le p- e o-toluidine. E conformemente l'o-diazoniofenol è meno stabile del p-diazoniofenol, come hanno dimostrato recentemente Hautzsch e Davidson (1).

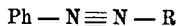
È evidente dunque che l'asserzione di Hautzsch che tutti i diazonio-composti come ammonii quaternari sono ugualmente stabili non corrisponde ai fatti; e tra il diazonio della dinitroanilina che si può formare a 100-105° e quella della xilidina che si può formare a non più di 40° esiste notevole differenza. Quella asserzione inoltre lascerebbe presupporre la possibilità dell'esistenza dei diazonio-composti della serie grassa che nel fatto non esistono.

E se alla formola proposta da Blomstrand



togliamo questa unica argomentazione a favore, troviamo che essa è del tutto insufficiente a spiegare questa grande anomalia che si riscontra nei diazonio-composti. Può infatti una base, specialmente con un azoto quaternario, risentire pochissimo l'influenza di nuovi radicali, specialmente se questa si esercita indirettamente, come nel caso dei composti ciclici; ma non avviene mai che uno o più radicali fortemente negativi ne aumentino la basicità, mentre uno o più radicali positivi la facciano diminuire.

Occorrono concetti nuovi ed è perciò che noi siamo indotti a proporre per i diazonio-composti la formola



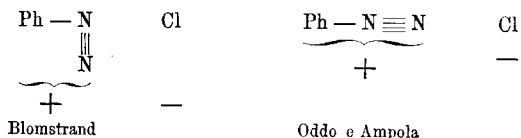
in cui i due atomi di azoto sono pentavalenti e tutti e due con funzione di ammonio.

Le ragioni che ci conducono ad ammetterla sono le seguenti:

1° Nel comportamento crioscopico e nella conducibilità elettrica il numero dei ioni che si possono mettere allo stato libero con questa formola è perfettamente eguale a quello che si ha con la formola di Blomstrand, per-

(1) Ber. 1896, 1522.

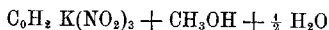
chè considerando come radicale negativo anche il radicale benzenico, esso non è ionizzabile:



2° Essa ci dà completamente spiegazione del fatto da noi constatato e che finora abbiamo chiamato anomalia.

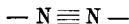
È noto infatti che il nucleo benzenico si comporta come un radicale negativo, e basterà perciò rammentare che mentre la metil-, dimetil-, trimetilammina sono basi successivamente più energiche, viceversa la fenilammina è una base abbastanza energica, la difenilammina dà sali che si dissociano facilmente con l'acqua e la trifenilammina è un corpo indifferente.

Questo potere negativo cresce con l'introduzione di radicali negativi nel nucleo, e ciò dimostrano i seguenti esempi: la tricloroanilina e la tribromoanilina danno sali molto instabili; mentre la clorobenzina non reagisce con l' NH_3 , nei composti aromatici polisostituiti con radicali negativi questa reazione si compie quasi con la medesima facilità che coi cloruri acidi sia con NH_3 , sia con le ammine, come l'anilina, l'idrazina ecc.; e finalmente il trinitrobenzolo è un vero acido, capace di dare un sale, sostituendo uno degli atomi d'idrogeno del nucleo con potassio:



composto ottenuto da Lobry de Bruyn⁽¹⁾ e studiato recentemente da V. Meyer⁽²⁾.

Appare quindi evidente che nel gruppo del diammonio



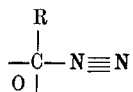
col crescere del potere negativo del radicale aromatico deve crescere la stabilità della molecola, perchè questo radicale negativo, che non è un ione, tende tuttavia a dare anche dalla sua parte alla molecola la natura di un vero sale.

Si potrebbe obiettare che secondo questo concetto anche le amidi degli acidi dovrebbero fornire dei diazoniocomposti; però questa obiezione viene distrutta dall'altro fatto da noi osservato, dell'influenza cioè della posizione sulla stabilità del nucleo diazoico, influenza che si svolge nello stesso senso del processo di eterificazione degli acidi aromatici polisostituiti, studiati da V. Meyer e i suoi allievi.

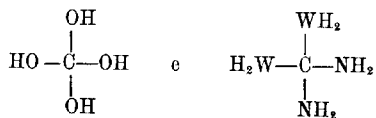
(1) Rec. d. Tr. Ch. XIV, 89.

(2) Ber. 1896, 848.

Infatti l'ossigeno per due valenze e l'altro radicale che sono legati allo stesso atomo di carbonio che dovrebbe portare anche il diazonio



possono esercitare su quest'ultimo quella stessa influenza che esercitano fra di loro i quattro ossidrilici e i quattro ---NH_2 nei composti



che non si sono potuti ottenere.

Conchiuderemo accennando che anche Bamberger ⁽¹⁾ e Hantzsch ⁽²⁾ nei loro numerosi lavori su questo argomento ben tre volte il primo e una volta l'altro accennano alla possibilità di questo aggruppamento



per i diazoniocomposti, che noi proponiamo; però mai si sono fermati a discuterlo.

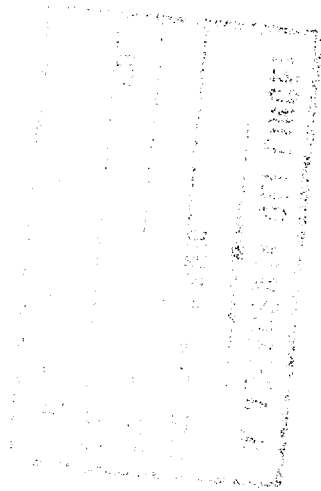
⁽¹⁾ Ber. 27, 3417; 28, 242 e 444.

⁽²⁾ Ber. 28, p. 667 nota.

40735







R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Concorso al PREMIO

Reale

Per

La Chimica

Scadenza

31 dic.

1887

N.º

451