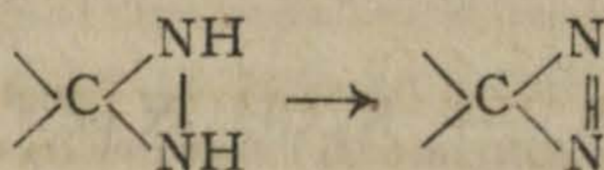


SOBRE LA CONSTITUCIÓ DELS COMPOSTOS DIAZOICS ALIFÀTICS

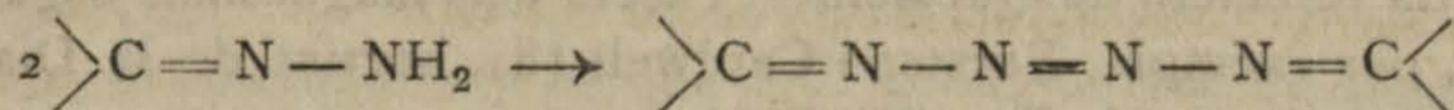
I

CONSTITUCIÓ DE LA HIDRAZONA DEL BENZALDEHID

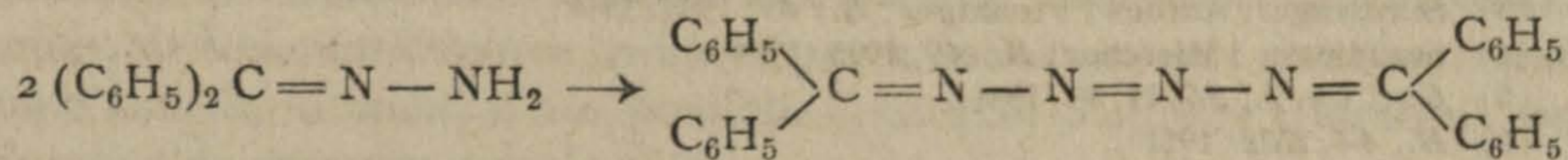
Poc temps després del descobriment de la Hidracina i dels productes que resulten de la seva acció sobre els aldehyds i les quetones, foren descrits per Curtius i sos col·laboradors (1) una sèrie de nous Compostos diazoics, entre ells la Diazodesoxibenzoïna (Azibencil), de la qual més avall ens ocuparem. Aquests cossos nous eren obtinguts oxidant les Hidrazones per l'òxid de mercuri. Segons les idees de Curtius, els Compostos diazoics se formarien solament sortint de derivats hidracimetilènics:



mentre que les Hidrazones produirien els làbils tetrazens:



Així, per exemple: el producte resultant de l'oxidació de la Hidrazona de la Benzofenoma era considerat per Curtius (2) com Tetrafeniltetrazèn:

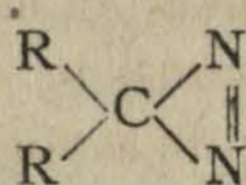


(1) Th. Curtius i Thun: *J. pr. Ch.*, 44, 161 (1891); Curtius i Lang: *J. pr. Ch.*, 44, 544 (1891); *B.*, 22, 2161 (1889); *B.*, 23, 3036 (1890), i Curtius i Kastner: *J. pr. Ch.*, 83, 215 (1911).

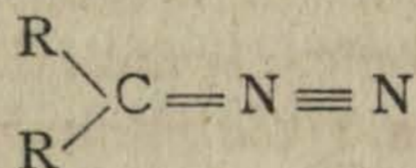
(2) *J. pr. Ch.*, 44, 200 (1891).

Treballs posteriors a les notables investigacions de Curtius, però, han vingut a demostrar que els Tetrazens de Curtius són simples cossos diazoics. Forster i Zimmerli (1) pogueren transformar les dues Hidrazones estereoisòmeres de la Camfoquina en Diazocàmfora. Staudinger i Kupfer (2) demostraren que el Diazofluorèn i el Dimetoxidifenildiazometan són productes monomoleculars, ço és, compostos diazoics, cosa que ha estat posteriorment demostrada pel Difenildiazometan (3) i pel Fenildiazometan (4). Per tant, s'ha demostrat que l'oxidació de les Hidrazones — sien aquestes producte de l'acció de la Hidracina damunt els Aldehids o damunt les quetones — produeixen sempre derivats del Diazometan.

Aquesta facilitat d'oxidació que presenten les Hidrazones eren un obstacle per admetre la fórmula que proposà Curtius pels compostos diazoics alifàtics:



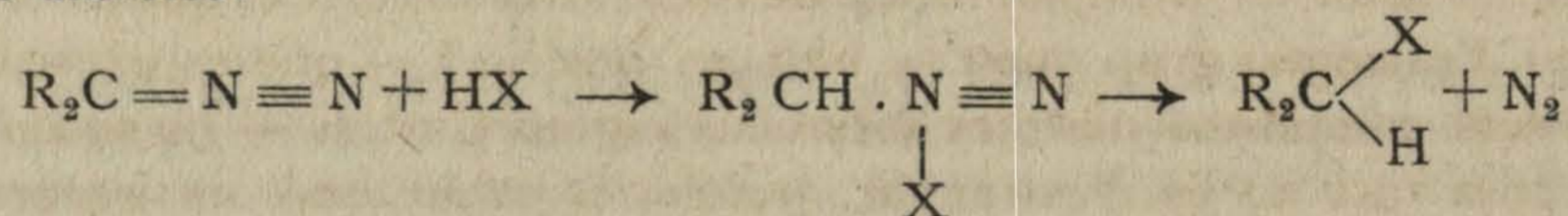
per la qual cosa Angeli (5) i Thiele (6) proposaren una fórmula oberta amb el sistema:



que indubtablement presenta certs avantatges per a explicar la química dels cossos de què tractem (7).

A favor de la fórmula de Thiele parlen:

I. L'acció dels Halogens, dels àcids, de l'aigua, etc.; sobre els compostos diazoics:



II. La formació de Quetacines, l'acció dels magnesiàns orgànics.

Així, per exemple, Forster i Cardwell (8), sortint de la Diazodesoxibenzoïna obtingueren la Benzilfenilhidrazona:

(1) *Chem. Soc.*, 97, 2156 (1910).

(2) *B.*, 44, 2197 (1911).

(3) Staudinger, Anthes i Pfenniger: *B.*, 49, 1933 (1916).

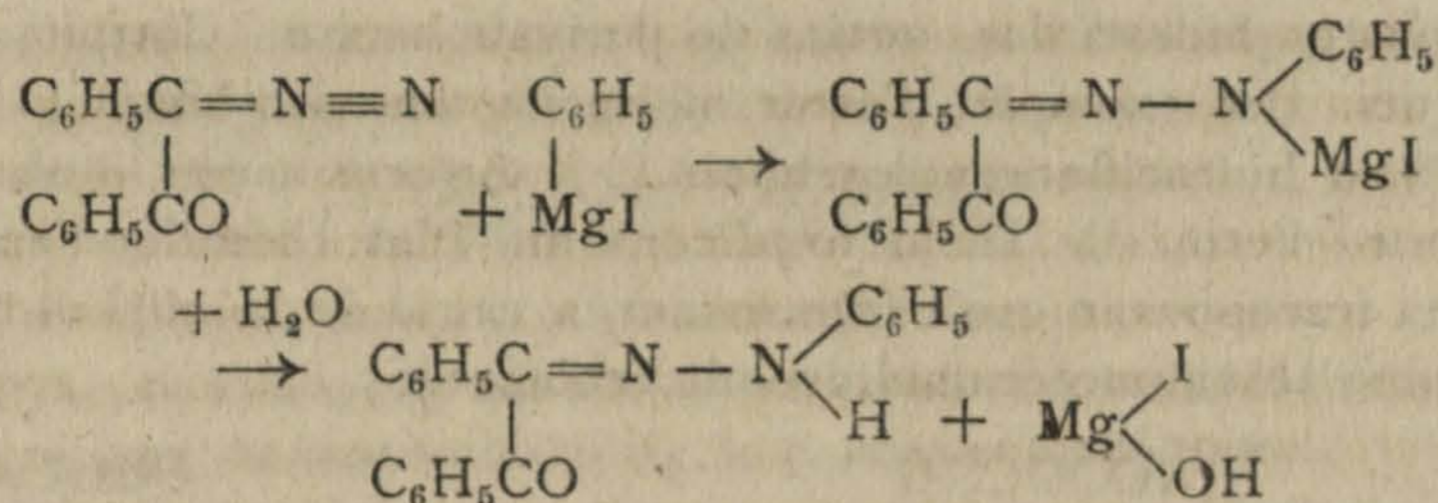
(4) Staudinger i Miescher: *B.*, 49, 1905 (1916).

(5) *Gaz. Ch. I.*, 25, II, 56 (1894).

(6) *B.*, 44, 2522 (1911).

(7) No considerem aquí, per no allargar massa aquest treball, una tercera fórmula proposada pels compostos diazoics. Ens referim als dits Diazoanhídrids de Wolf (*A.*, 325, 129 (1902); 333, I (1904)). Després dels treballs d'Staudinger i Maechling, la fórmula Fuorildiazòlica és insostenible. V. Maechling: *Zur Konstitution der Diazoanhidride*, Diss., Zürich. 1916.

(8) *Chem. Soc.*, 103, 835 (1913).



i Zerner (1) obtingué, per reacció entre l'iodur de metilmagnesi i l'ester de l'àcid diazoacètic, la metilhidrazona de l'ester de l'àcid glioxílic.

III. Les reaccions d'addició amb compostos no saturats, v. gr., addició de derivats etilènics i acetilènics amb formació d'anells pirazòlics i pirazolínics.

En canvi, amb la fórmula de Angeli-Thiele és molt difícil explicar la manera com el grup Carbonil influeix en els compostos diazoics.

Tant la color, com la capacitat de reacció dels compostos diazoics carbonil-substituïts parlen a favor de la fórmula de Curtius (2).

Els grups carbonils actuen en la sèrie diazoica, produint una acció inversa a l'observada en la sèrie quetònica. Tenint en compte que en les Fenilhidrazones, bases de Schiff, etc., la influència del grup Carbonil és la mateixa que en la sèrie quetònica, és molt difícil d'admetre en els derivats del Diazometan una doble unió Carbó-nitrogen, ja que, com diem, són aquests influïts pels grups Carbonils d'una manera totalment inversa. En canvi, amb la fórmula de Curtius s'expliquen aquests fets molt millor. En efecte, en aquesta fórmula existeix un grup azoic, i per altra banda sabem que el grup Carbetoxil solament accentua la color quan va unit directament al nitrogen azoic. (Azometan és incolor, l'ester de l'àcid azodicarbònic és color de taronja, i l'ester de l'àcid azoisobutíric és quasi incolor); en canvi, l'esmentat grup quan va unit en posició β — que és precisament el cas dels compostos diazoics formulats segons Curtius — no accentua la color, cosa que no és d'estranyar, perquè és sabut que, en general, les unions dobles accentuen únicament el caràcter no saturat dels dobles enllaços veïns (3).

Per tant, es comprèn molt bé que aquí no tingui lloc un augment de la facilitat de descomposició ni una accentuació de la color, provocats per la introducció de grups Carbonils.

Si, com diem, el color i la capacitat de reacció dels derivats carbonil-substituïts del Diazometan queden ben explicats admetent la fórmula de Curtius, deuria considerar-se com una prova definitiva, que establís l'exactitud d'aquella fórmula, si fos possible l'obtenció d'un cos Hidracínic per reducció d'un compost diazoic alifàtic (4).

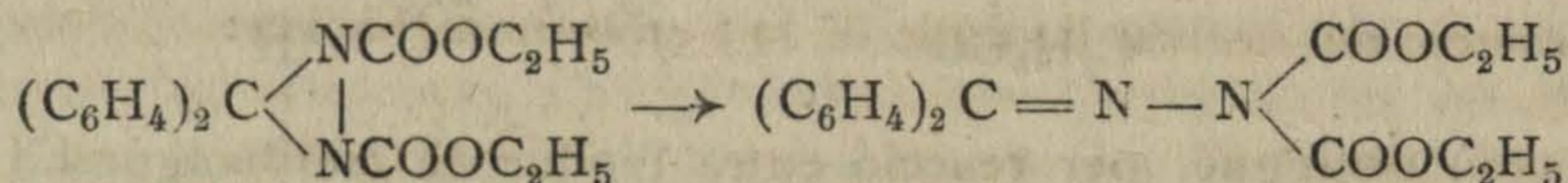
(1) *Monatshefte f. Ch.*, 34, 1612. 1624 (1913).

(2) *Staudinger: B.*, 49, 1894 (1916).

(3) *Staudinger i Kohn: A.*, 384, 56 (1911).

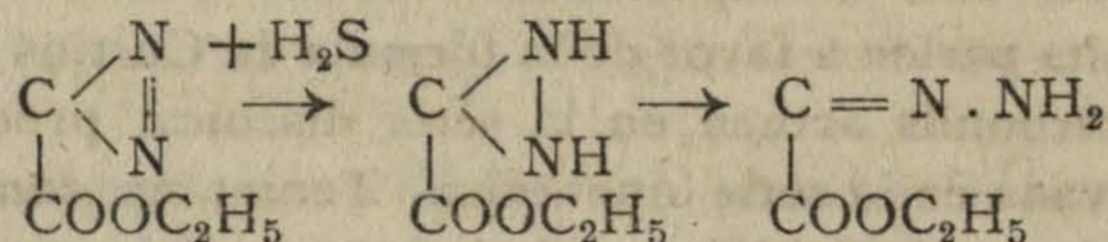
(4) *Staudinger: B.*, 49, 1894 (1916).

Compostos hidracínics, sortint de derivats azoics i diazoics, han estat ja obtinguts. Per exemple, l'ester hidracimetan-tricarbònic (1) i l'ester etílic de l'àcid hidracifluorendicarbònic (2). Aquest darrer — obtingut per reacció entre l'ester de l'àcid azodicarbònic i el Difenilendiazometan — sofreix una transposició molt interessant, a causa de la qual es converteix en l'ester de l'àcid fluorennonhidrazondicarbònic:



Tots els assaigs realitzats per a substituir els grups Carboetílics per Hidrogen, ço és, per obtenir els compostos hidracínics senzills, fins ara han fracassat.

Siegwart (3), per l'acció de l'àcid sulfhídric sobre l'ester etílic de l'àcid diazoacètic, ha obtingut dos compostos isòmers:



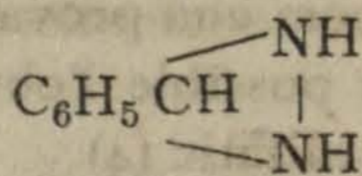
És, per tant, versemblant suposar que la proximitat del grup Carbonil estabilitza l'anell triangular de l'ester diazoètic de tal manera, que fa possible l'existència d'un Compost Hidracínic intermedi, el qual es converteix lentament en una Hidrazona.

En canvi, la reducció de compostos diazoics alifàtics que no estan substituïts amb grups Carbonils, produeix sempre Hidrazones; per tant, el compost Hidracínic intermediari és tan sumament inestable, que és de suposar que serà impossible l'isolament dels compostos que siguin carbonil-substituïts.

Per altra banda, l'estabilització d'aquests anells per introducció de grups Carbonils, és cosa que no pot sorprendre; recordi's que els esters de l'àcid ciclopropandicarbònic són molt més estables que el Ciclopropan (4).

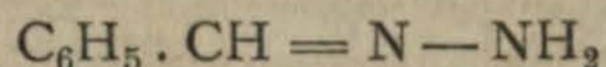
Nosaltres creiem que la determinació de la constitució de les Hidrazones, les quals, a l'oxidar-se, passen a Compostos diazoics alifàtics, és cosa que pot portar llum al problema de la constitució d'aquests darrers cossos.

Amb aquesta idea, hem començat per estudiar els compostos d'addició de la Hidrazona del Benzoldehid amb el Fenilisocianat, el Senevol fenílic i la Difenilcetena. Si es tractés d'un derivat hidracínic



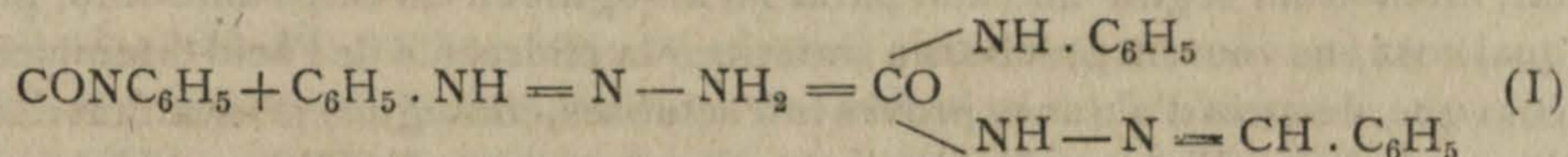
- (1) Müller: *B.*, 47, 3001 (1914).
- (2) Staudinger i Gaule: *B.*, 49, 1961 (1916).
- (3) *Disertació doctoral*, Zürich, 1917.
- (4) Büchner: *A.*, 284, 197 i seg. (1895).

l'addició d'aquests cossos, si tenia lloc, hauria produït compostos molt distints dels obtinguts, mentre que amb la fórmula hidrazònica:

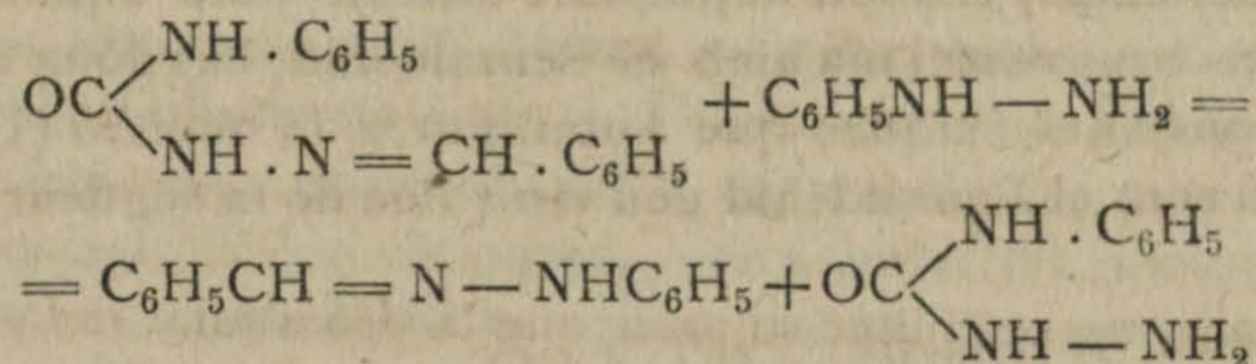


queden molt ben explicades les reaccions observades.

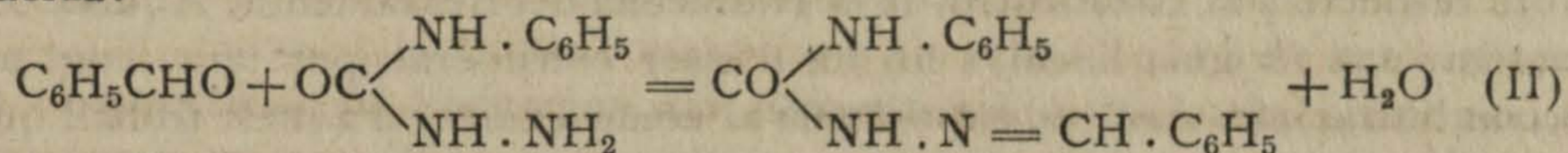
En efecte, la hidrazona del Benzaldehyd reacciona amb el Fenilisocianat amb formació del derivat benzàlic de la Fenilsemicarbàcida:



Determinarem la constitució d'aquest cos descomponent-lo en presència de la Fenilsemicarbàcida, resultant d'aquesta descomposició la Fenilhidrazona del Benzaldehyd i la Fenilsemicarbàcida:

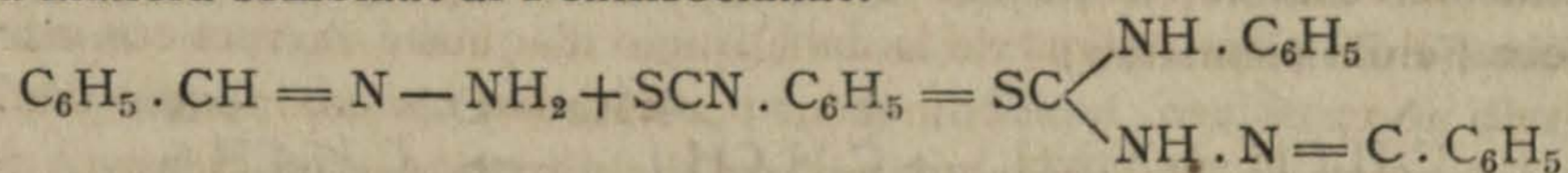


Una prova més que el cos (I) té la constitució apuntada, és que fou possible sintetitzar-lo per condensació del Benzaldehyd i la Fenilsemicarbàcida:

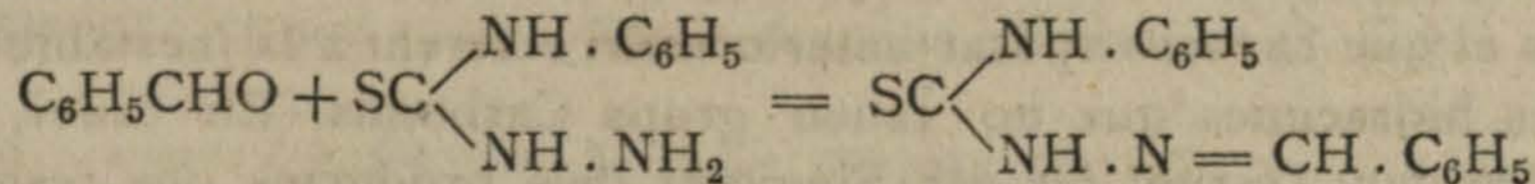


Els cossos obtinguts en les reaccions (I) i (II) són idèntics i tenen les mateixes propietats que el cos obtingut per Curtius i Hofmann (1) per condensació de l'Acetilhidracina de l'àcid fenilcarbamiic amb el Benzaldehyd, en presència de l'àcid sulfúric.

També el Senevol fenilic reacciona amb la hidrazona del Benzaldehyd d'una manera semblant al Fenilisocianat:



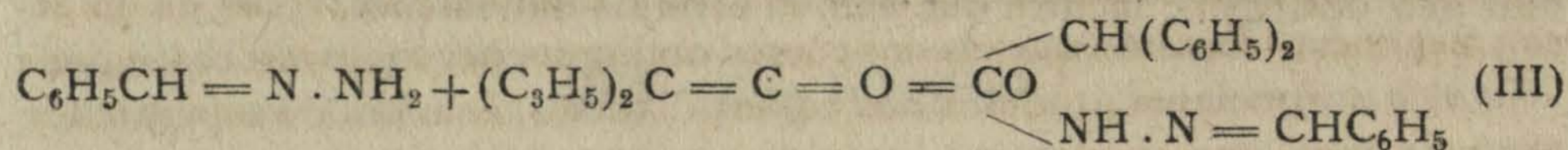
Aquest producte obtingut és idèntic al producte que obtingué Pulvermacher (2) escalfant quantitats equimoleculares de Fenilthiosemicarbàcida i Benzaldehyd:



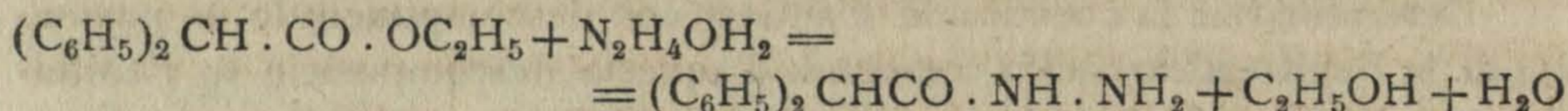
(1) *J. pr. Ch.*, 53, 513 (1896).

(2) *B.*, 27, 613 (1894).

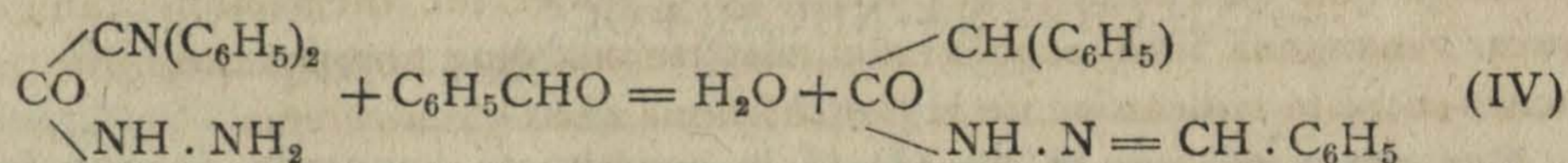
Finalment, la Difenilcetena reacciona també amb la Benzalhidrazona:



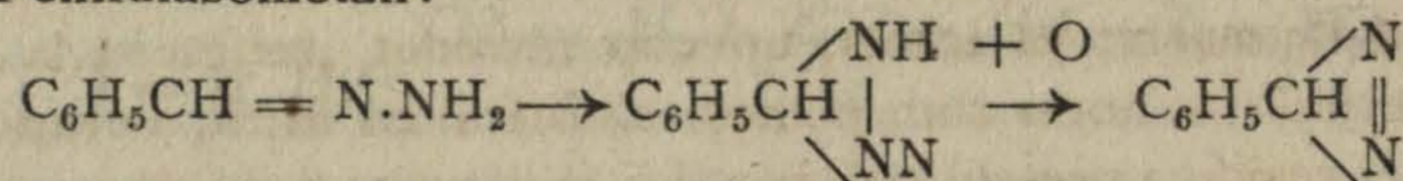
L'anàlisi elemental dóna, pel producte obtingut, la fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Desitjosos de comprovar si efectivament tenia la constitució que hem aparentat, intentarem seguir un camí paral·lel al seguit en els casos anteriors, per la qual cosa ens veurem precisats a sintetitzar la Hidracida de l'àcid difenilacètic, cosa que, després d'algunes proves infructuoses, conseguirem escalfant durant quaranta hores l'ester etílic de l'àcid difenilacètic amb l'Hidrat d'Hidracina:



Mancats de temps, ens fou impossible obtenir pura aquesta hidracida; però com el cos brut reacciona amb el Benzaldehyd, ens dóna un cos que té les mateixes constants físiques que l'obtingut a la reacció (III). Per tant, la condensació amb el Benzaldehyd deu tenir lloc de la següent manera:



Dels resultats que hem obtingut en les reaccions estudiades no queda dubte respecte a la constitució de la Hidrazona del Benzaldehyd. Aquest cos deu tenir una fórmula lineal, i no ha d'ésser considerat, per tant, com un derivat hidracínic. Ara bé, exposàvem al començament d'aquest treball que la capacitat de reacció i que el color dels compostos diazoics alifàtics no s'avenen gaire amb la fórmula proposada per Angeli-Thiele, sinó que fan pensar que és la fórmula cíclica de Curtius la que millor representa la química d'aquests cossos. De la qual cosa resulta que en el cos de la Hidrazona del Benzaldehyd aquí estudiat, en oxidar-se aquesta transformant-se en Fenildiazometan, hi deu haver una transposició, passant, abans de oxidar-se la Hidrazona estable, a formar un compost hidracínic inestable, el qual produeix Fenildiazometan:



Aquesta hipòtesi, impossible per ara de provar per no haver pogut isolar el compost intermediari, en el cas present, és molt raonable si recordem el que havem exposat anteriorment referent a la inestabilitat dels productes hidracínics que no tenen grups Carbonils. En canvi, dèiem abans, recordant l'estudi fet per Siegwart dels productes que resulten de l'acció de l'àcid sulfhídric sobre l'ester etílic de àcid diazoacètic, que fou possible isolar dos isòmers, ço que feia pensar que la introducció de grups

Carbonils, estabilitzava la molècula hidracínica; i darrerament, donant més força a la hipòtesi exposada, el meu company Hammet, ha trobat en experiències encara inèdites, que els dos cossos obtinguts per Siegwart reaccionen amb el Fenilisocianat produint dos cossos diversos, com era de esperar. És, per tant, molt versemblant la hipòtesi que exposem referent a l'oxidació de les hidrazones, i creiem que l'estudi d'aquestes reaccions ha de portar molta llum al mecanisme de la formació i a la determinació de l'estructura dels compostos diazoics alifàtics.

Fóra molt interessant, seguint el camí en aquest treball traçat, determinar la constitució de les Hidrazones derivades de les cetones, ja que podien servir, sigui per confirmar les idees de Curtius, o bé per comprovar una vegada més els treballs posteriors de molts investigadors que modificaren essencialment aquelles idees (1). Nosaltres hem començat per voler fixar la constitució de la Hidrazona de la Fluorenona, per la qual cosa l'hem deixat reaccionar amb el Fenilisocianat, el Senevol fenílic i la Difenilcetena. Els productes obtinguts amb els dos primers cossos són molt semblants amb els productes obtinguts amb la Fluorenona i la Fenilsemicarbàcida i Feniltiosemicarbàcida, respectivament. Manca de temps ens ha impedit tenir els cossos amb la deguda puresa, per a poder fer afirmacions categòriques. Finalment, faré menció en aquest treball, d'un nou cos obtingut per reacció entre la Hidrazona de la Benzofenona i la Difenilcetena.

PART EXPERIMENTAL

Obtenció de la Hidrazona del Benzaldehyd. — Fou obtinguda pel mètode de Curtius i Pflug (2) quelcom modificat. Primer s'obtingué Hidracina pura, seguint les indicacions de Raschig (3).

Vint grams d'Hidrat d'Hidracina foren destil·lats damunt de uns trossos de potassa càustica, recollint la porció que passà a 113°-114°. A fi de evitar la destrucció dels taps, foren aquests recoberts de paper d'estany.

Damunt 10 grams de Hidracina així obtinguda, es deixaren caure 19 grams de Benzaldehyd, a poc a poc, remenant amb freqüència. El líquid s'escalfa arribant a bullir. Acabada l'addició de Benzaldehyd, s'escalfà una hora al bany de maria; es tractà, un cop refredat, per èter i la dissolució etèrea s'assecà dotze hores amb potassa càustica. Es filtrà, s'evaporà l'èter i es destil·là el residu a pressió reduïda. La Hidrazona destil·là a 136° a 12 mil·límetres de pressió. Com en les diverses vegades que hem obtingut la Hidrazona del Benzaldehyd, hi hagué formació de Benzaldacina, la transformàrem en Hidrazona, seguint el mètode de Curtius i Franzen (4). Sobre 15 grams

(1) H. Wieland: *Die Hydrazine*. Stuttgart, 1913, pàg. 88 i seg.

(2) *Jour f. pr. Ch.* 44, 355 (1891).

(3) *B.*, 43, 1927 (1910).

(4) *B.*, 35, 3236 (1902).

d'Hidracina bullint, es deixen tombar, en petites porcions, 25 grams de Benzalacina, la qual es fon i es dissol de seguida en la Hidracina. Es deixà refredar, s'extregué amb èter assecat amb sodi, es filtrà, evaporà l'èter, i es destil·là, com en el cas anterior. El rendiment fou quantitatiu.

Fenilisocianat i Benzalhidracina. — Dos grams de la Hidrazona foren dissolts en èter assecat amb sodi; s'afegiren 2 grams de Fenilisocianat. Es formaren instantàniament uns cristalls blancs, els quals foren filtrats. P. F. = 176°. Són solubles dins l'Alcohol, l'Èter, Benzèn, Cloroform i Àcid acètic glacial.

Un gram de producte obtingut es dissolgué dins Alcohol, s'afegí un gram de Fenilhidracina i es bullí la dissolució, durant cinc hores, dins un matràs amb refrigerant de reflux. Per refredament es dipositen uns cristalls blancs, els quals foren filtrats i rentats amb poc Alcohol. Els cristalls obtinguts fonen a 150°, el mateix que la Fenilhidrazona del Benzaldehyd obtinguda pel mètode corrent. També fon a 154° la mescla dels cristalls i de la Fenilhidrazona del Benzaldehyd; per tant, no queda dubte que els cristalls obtinguts estan formats per aquesta Fenilhidrazona.

El filtrat fou evaporat a sequedat, el residu es cristal·litzà d'aigua calenta. Cristalls blancs. P. F. = 122°. Per veure si efectivament es tractava de la Fenilsemicarbàcida, obtinguérem aquest cos per reacció entre la Monofenilúrea i l'Hidrat d'hidracina (1) i, en efecte, la mescla de la Fenilsemicarbàcida amb els cristalls obtinguts per nosaltres fou també a 122°.

Per tant, el cos obtingut per reacció entre el Fenilisocianat i l'Hidrazona del Benzaldehyd és la Benzol. 4. Fenilsemicarbazona, ço que queda completament confirmat per la següent síntesi:

Fenilsemicarbàcida i Benzaldehyd (2). — Un gram de Fenilsemicarbàcida i un gram de Benzaldehyd, dissolts dins un poc d'Alcohol, s'escalfaren cinc minuts al bany de maria. Al poc temps es dipositen uns cristalls blancs. P. F. = 174°-175°. La mescla d'aquest cos amb l'obtingut per reacció entre la Benzalhidracina i el Fenilisocianat fou a 175°; es tracta, per tant, del mateix cos.

Senevol fenílic i Benzalhidracina. — Un gram de la Hidrazona fou dissolt dins èter assecat amb sodi, i s'afegí 1 gram de Senevol fenílic. Es formen uns cristalls d'un color groc blanquinós, poc solubles dins l'Alcohol, Èter, Èter de petroli, Benzèn i Ligroïna; solubles dins Cloroform, Acetona i Àcid acètic glacial. P. F. = 189°.

Per veure si efectivament era, com de les propietats del cos sembla deduir-se, la Benzol. 4. fenilthiosemicarbazona, efectuàrem la síntesi següent:

Feniltiosemicarbàcida i Benzaldehyd. — La Feniltiosemicarbàcida s'obtingué, seguint les indicacions de Pulvermacher (3), deixant caure una dissolució alcohòlica de Senevol fenílic sobre una dissolució alcohò-

(1) Burkhard: *J. pr. Ch.*, 58, 220 (1898).

(2) Compareu, Curtius i Hoffmann: *J. pr. Ch.*, 53, 513 (1896).

(3) *B.*, 27, 613 (1894).

lica, refredada, de Hidrat d'Hidracina; el producte obtingut fou recristal·litzat d'Alcohol. P. F. = 140.

Dos grams de Fenilthiosemicarbàcida i 1'5 grams de Benzaldehyd es dissolgueren dins Alcohol escalfat al bany de maria. Al refredar la dissolució, es diposita una massa groguenca, que es recristal·litza de Benzèn + Alcohol. El cos presenta una solubilitat igual a la del cos descrit per Pulvermacher (l. c.); però el seu P. F. = 189° és quelcom més baix (segons Pulvermacher, 191°) (1).

La mescla d'aquest cos amb el producte obtingut per reacció entre el Senovol fenílic i la Hidrazona del Benzaldehyd fou a 189°. Es tracta, per tant, de cossos idèntics.

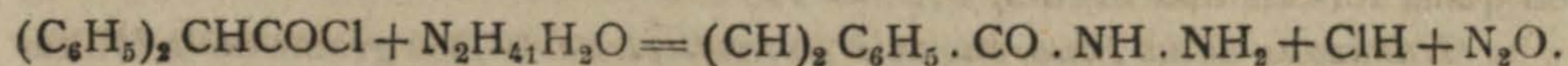
Difenilcetena (2) i Benzalhidracina. — Dos grams de la Hidrazona es dissolgueren dins 20 centímetres cúbics d'Èter assecat amb sodi, i s'hi afegiren 3 grams de Difenilcetena. Prèviament, mitjançant un corrent de Anhídrid carbònic perfectament sec, s'havia expulsat l'aire del matràs que contenia els cossos reaccionants. Al poc temps de començada la reacció, es van formant uns cristalls que augmenten paulatinament; a les dues hores la reacció ha acabat. Es filtrà i es cristal·litzà el producte d'Àcid acètic glacial. P. F. = 196°. Cristalls blancs insolubles dins l'Alcohol, Èter, Èter de petroli i Benzèn; un poc solubles dins Ligroïna i Àcid acètic glacial.

Es va fer l'anàlisi elemental, trobant els resultats següents:

- I. — 0'2040 grams de substància produïren 0'5982 grams de CO₂ i 0'1080 grams de H₂O.
- II. — 0'1856 grams de substància produïren 0'5470 grams de CO₂ i 0'0948 grams de H₂O.
- III. — 0'2338 grams de substància produïren 18'3 cm³ de N₂ (14° i 717 mm.).
- VI. — 0'1930 grams de substància produïren 15'3 cm³ de N₂ (15° i 717 mm.).

CALCULAT PER C ₂₄ H ₁₈ ON ₂	TROBAT			
	Comb. I	Comb. II	Comb. III	Comb. IV
C = 80'25 per 100.	79'98	80'38	—	—
H = 5'73 per 100.	5'92	5'72	—	—
N = 8'92 per 100.	—	—	8'78	8'86

Hidracida de l'àcid acètic Difenilacètic. — Primerament intentàrem obtenir-la per reacció entre el clorur de Difenilacetil i la Hidracina:



(1) Respecte al P. F. d'aquest cos, compareu *B.*, 35, 3236 (1902).

(2) Per la obtenció i propietats de la Difenilcetena, vegeu la segona part d'aquest treball.

El clorur de Difenilacetil fou obtingut pel mètode de Staudinger (1), àcid Difenilacètic amb clorur de Tionil al bany de maria, 10 grams de clorur de Difenilacetil i 4 grams d'Hidrat d'Hidracina foren bullits dotze hores dins un matràs amb refrigerant de reflux. Al cap d'aquest temps, els cossos no havien reaccionat. En vista d'això férem l'assaig següent:

2'5 grams d'ester etílic de l'àcid difenilacètic i 0'5 gram d'Hidrat de Hidracina s'escalfaren quaranta hores al bany de maria. Es començaren a dipositar uns cristalls blancs per les parets del matràs. Es deixà refredar, cristal·litzant el contingut del matràs. El cos fou recristal·litzat repetides vegades d'Alcohol, però no fou possible obtenir-lo pur. Estant a punt de tancar-se el laboratori, vaig emplear el producte brut per a fer l'assaig següent:

Un gram del producte impur fou dissolt dins Alcohol, s'hi afegiren 0'5 gram de Benzaldehid. S'escalfà deu minuts, dipositant-se per refredament uns cristalls blancs. P. F. = 190° (inexacte). La mescla amb el cos obtingut per reacció entre la Difenilcetena i la Hidrazona del Benzaldehid té per punt de fusió 192°; és, per tant, probable que es tracti d'un mateix cos, i que el producte tingui la constitució que li hem atribuïda.

Hidrazona de la Fluorenona i Fenilisocianat.— Dos grams de la Hidrazona i 1'5 grams de Fenilisocianat, dissolts dins 30 centímetres cúbics de Benzèn, s'escalfaren dins un matràs amb refrigerant de reflux, quatre hores, al bany de maria. Es precipità una massa groga, la qual fou filtrada. P.F. = 220°. El cos és poc soluble dins l'Alcohol metílic i Etílic, Èter, Èter de petroli, Benzèn i Ligroïna. Una mica soluble dins l'àcid acètic glacial.

Fluorenona i Fenilsemicarbàcida.— 1'8 grams de Fluorenona i 1'5 grams de Fenilsemicarbàcida, foren dissolts dins 10 centímetres cúbics d'esperit, i escalfats catorze hores al bany de maria. Es precipità un cos groc. Es filtrà. P. F. = 221°-222°. El cos és insoluble dins quasi tots els dissolvents orgànics. Si bé el punt de fusió d'aquest cos està a prop del cos anterior, com la manca de temps no ens ha permès fer l'anàlisi, no podem encara identificar-lo amb l'anterior.

Hidrazona de la Fluorenona i Senevol fenílic.— Dos grams de l'Hidrazona i 1'5 grams del Senevol foren mesclats íntimament i se fongueren, escalfant la mescla a 150°, fins que el contingut del matràs se solidificà per complet. Se formà una massa vermella, amorfa, insoluble, dins quasi tots els dissolvents orgànics. P.F. = 224°.

Fluorenoma i Feniltiosemicarbàcida.— 1'5 grams de cadascun dels productes dissolts dins Alcohol, s'escalfaren catorze hores al bany de maria. La massa roja que es formà fou rentada amb Benzèn; és insoluble en quasi tots els dissolvents. P.F. = 216°.

Hidrazona de la Fluorenona i Difenilcetena.— Dos grams de la Hidrazona foren dissolts dins Benzèn, perfectament sec; s'expulsà per complet

(1) *B.*, 44., 1520, nota (1911).

l'aire del matràs mitjançant un corrent d'anhidrid carbònic, i prenent tota classe de precaucions per a evitar tot contacte amb l'aire o la humitat, s'hi afegiren 2 grams de Difenilcetena. Es deixà reposar la dissolució durant un dia anant-se precipitant, a poc a poc, uns cristalls de color groc clar. P.F. = 203°.

Hidrazona de la Benzofenoma i Difenilcetena.—2'3 grams de la Hidrazona, dissolts en Benzèn perfectament sec, foren tractades en atmosfera d'Anhidrid carbònic per 2'3 grams de Difenilcetena. Se formaren uns cristalls blancs que foren recristal·litzats d'Alcohol. P.F. = 151°-152°.

L'anàlisi elemental donà els resultats següents:

- I. — 0'1586 grams de substància donaren 0'4822 grams de CO₂ i 0'0836 grams de H₂O.
- II. — 0'1748 grams de substància donaren 0'5312 grams de CO₂ i 0'0912 grams de H₂O.
- III. — 0'1808 grams de substància donaren 12 centímetres cúbics de N₂ (17'5° i 708 mil·límetres).

CALCULAT PER C ₂₇ H ₂₂ ON ₂	TROBAT		
	Comb. I	Comb. II	Comb. III
C = 83'08 per 100	82'92	82'88	—
H = 5'64 per 100	5'89	5'83	—
N = 7'18 per 100	—	—	7'33

El nou compost, descrit ara per primera vegada, és soluble dins Clorofom, Acetona i Àcid acètic glacial; poc soluble dins l'Èter, Èter de petroli, Sulfur de Carboni i Alcohol.

II

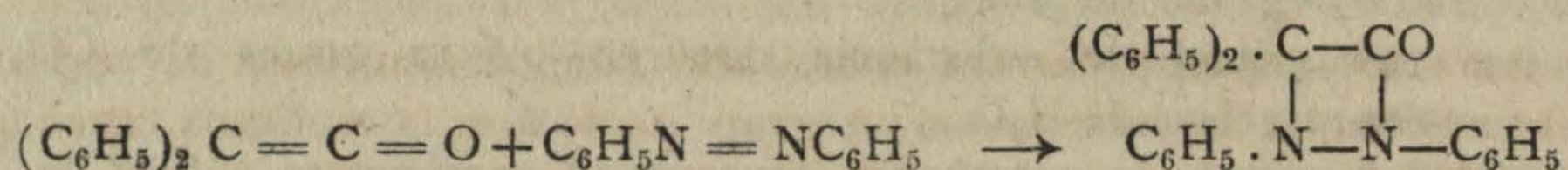
REACCIONS ENTRE ELS COMPOSTOS DIAZOICS ALIFÀTICS I LA DIFENILCETENA

L'any de 1905 descobrí Staudinger (1) la Difenilcetena, primer representant d'una nova sèrie interessantíssima de cossos que responen a la fórmula general R₂C = C = O. Aquests cossos estan caracteritzats per tenir una extraordinària capacitat de reacció i presentar una gran varietat en les seves reaccions. Malgrat de les dificultats que té la seva obtenció, i de la

(1) *B.*, 38, 1735 (1905).

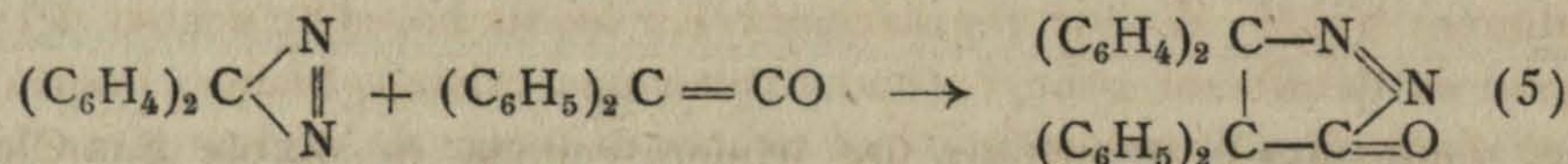
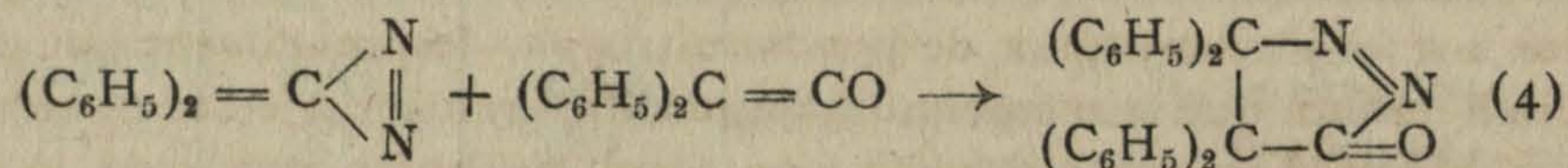
llur inestabilitat, han estat descrits ja bastants cossos d'aquest tipus (1). Les Cetenes són autooxidables; moltes d'elles es polimeritzen ja a la temperatura ordinària, i és una propietat seva molt característica la facilitat amb què es transformen en àcids i derivats àcids, per la qual causa alguns autors, per exemple, Bernthsen (2), els consideren com Anhídrids monomoleculars dels àcids. Molt interessant ha estat, sobretot, l'estudi de les reaccions d'addició de les Cetenes amb cossos no saturats. D'algunes d'aquestes reaccions tractarem aquí.

Fins ara, les reaccions entre la Difenilcetena amb derivats que tenien en la seva molècula un doble enllaç, $N = N$, havien produït cossos amb anells nitrogenats. Així, verbigràcia, per l'acció de la Difenilcetena sobre l'Azobenzèn, es formava a 100° el producte següent:



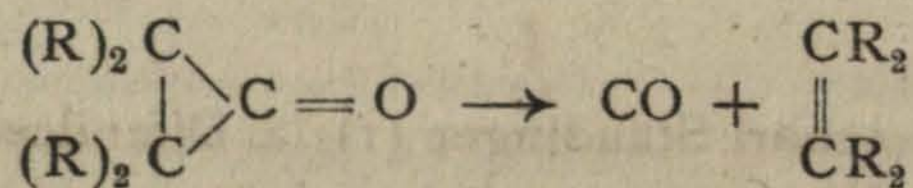
De la mateixa manera reaccionen l'Azoanisol i el p. Dimetilamidoazobenzol (3).

De una manera semblant es condensen amb la Difenilcetena el Difenildiazometan i el Difenilendiazometan:



Nosaltres hem obtingut aquests diversos cossos amb la intenció de fixar la seva constitució, encara incerta, i de deduir d'ella la manera com la reacció ha tingut lloc.

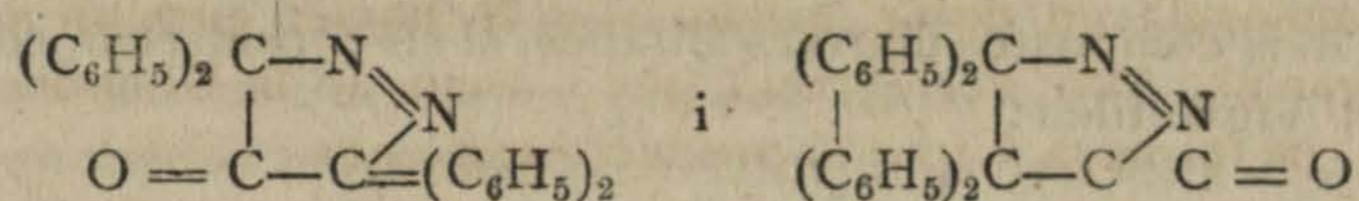
Si els cossos tiguessin efectivament la fórmula apuntada, deurien pendre fàcilment son nitrogen formant-se un derivat ceto-tri-metilènic, representant d'una sèrie de cossos encara inconeguda, dels quals fóra d'esperar, a causa de la seva gran tensió, que es descompondrien en òxid de carbó i un derivat etilènic:



- (1) H. Staudinger: *Die Ketene*, Stuttgart, 1912, pàg. 4.
 (2) K. Lehrb. d.: *Organischen Chemie.*, Braunschweig, 1914, pàg. 211.
 (3) Staudinger i Ziwjan: *Die Ketene*, pàg. 91.
 (4) Pfenninger: *Diphenyldiazomethan. Diss.*, Zürich, 1915, pàg. 30.
 (5) Gaule: *Beiträge zur Kenntniss aliphatischer Diazoverbindungen. Diss.*, Zürich, 1916, pàgina 33.

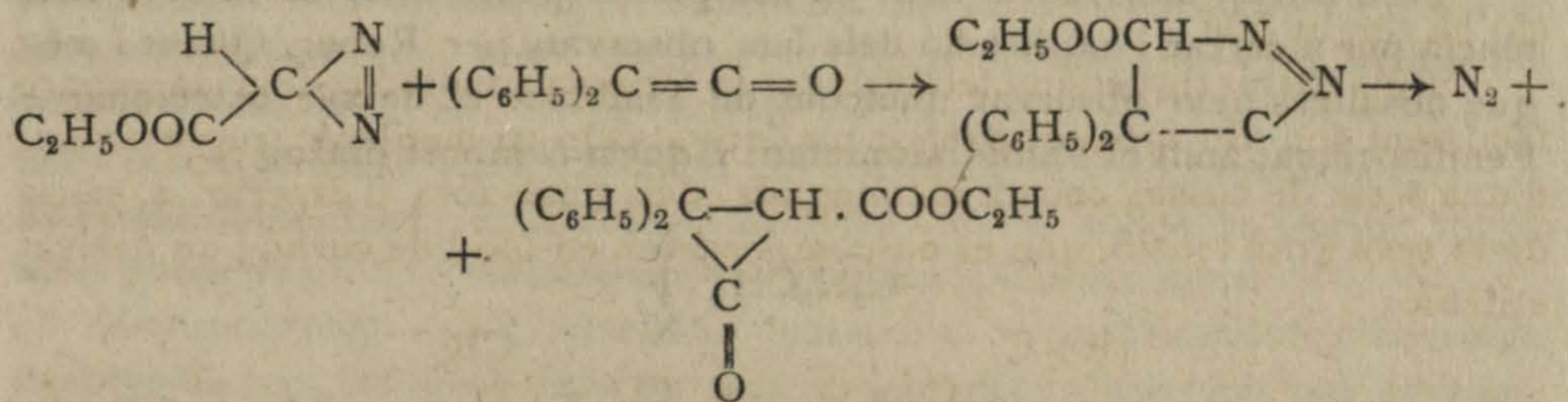
Amb tot, com pot veure's a la part pràctica d'aquest treball, aquests cossos no desprenen quantitativament per la calor son nitrogen, i tampoc he pogut comprovar desprendiment d'òxid de carbó, i com el cos pel calor es resinifica totalment, resulta impossible estudiar els productes que han resultat.

Aquests resultats, del tot inesperats, podrien fer pensar que els cossos de què tractem no tenen la constitució que hem representat, sinó un altra isòmera de l'anterior. Staudinger i Pfenninger i Staudinger i Gaule han assenyalat les següents com a probables:



Amb tot, aquesta darrera constitució tampoc deu ésser la veritable tenint en compte la presència d'un grup Azoic dins la molècula, cosa que on s'avé molt amb la grossa estabilitat que presenten els cossos.

Resulta molt curiós comparar la manera de reaccionar el Difenildiazometan i el Difenilendiazometan amb la Difenilcetena i la manera com aquesta darrera reacciona amb l'ester etílic de l'àcid Diazoacètic, segons experiències inèdites d'En Reber (1). D'elles resulta que la dissolució etèrica de color de taronja de l'ester de l'àcid Diazoacètic i Difenilcetena ja a -5° perd la color i a -1° comença a despendre nitrogen, desprendiment que es fa més viu a mesura que la temperatura augmenta, arribant a ésser tumultuós a 15° . Si el líquid es manté refredat a un parell de graus sota zero, el desprendiment gaseós té lloc regularment, i a les sis hores ha acabat del tot; el líquid és dèbilment groc i s'han format uns cristalls blancs. Podria deduir-se d'aquestes observacions, que primer es forma un derivat pirazolínic, anàleg al suposat en el cas del Difenildiazometan i Difenilendiazometan, el qual, per pèrdua de nitrogen, es transforma en un derivat ciclopropànic:



Els fets, però, no confirmen aquesta hipòtesi. Els cristalls formats estan constituïts per dos isòmers de la fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$, que tenen cadascun les fórmules següents:

(1) *Diplomarbeit*. Dec a l'amabilitat del professor Staudinger el poder publicar aquestes dades.

fa pasar un corrent d'anhídrid carbònic perfectament sec. Quan ja no quedà gens d'aire, es fa bullir la dissolució escalfant-la al bany de maria. Hi hagué enèrgic desprendiment de nitrogen i formació de Difenilcetena. A la mitja hora la reacció està acabada.

Aleshores es destil·là el Benzèn prenent totes les precaucions necessàries perquè, com ja hem dit, la Difenilcetena és molt sensible a l'aire i a l'aigua. La qual cosa fou verificada de la manera següent: es substituï el refrigerant per un tub doblement corbat, un extrem del tub es submergí dins la dissolució fins arribar a tocar el fons del matràs, i l'altre extrem uneix al coll d'un matràs de Claisen, on es té de destil·lar. El tub va proveït d'una aixeta per poder graduar el pas de la dissolució d'un matràs a l'altre, pas que té lloc gràcies a la pressió produïda dins el matràs de bromar per un corrent d'anhídrid carbònic. Naturalment, abans de destil·lar, s'ha expulsat per complet tot l'aire del matràs de Claisen, fent passar un corrent de anhídrid carbònic per la tubuladura destinada a rebre el termòmetre. El matràs està dins un bany d'oli escalfat a 110° - 120° . Es pot graduar l'entrada de la dissolució de Difenilcetena de manera que entri la mateixa quantitat que destil·la.

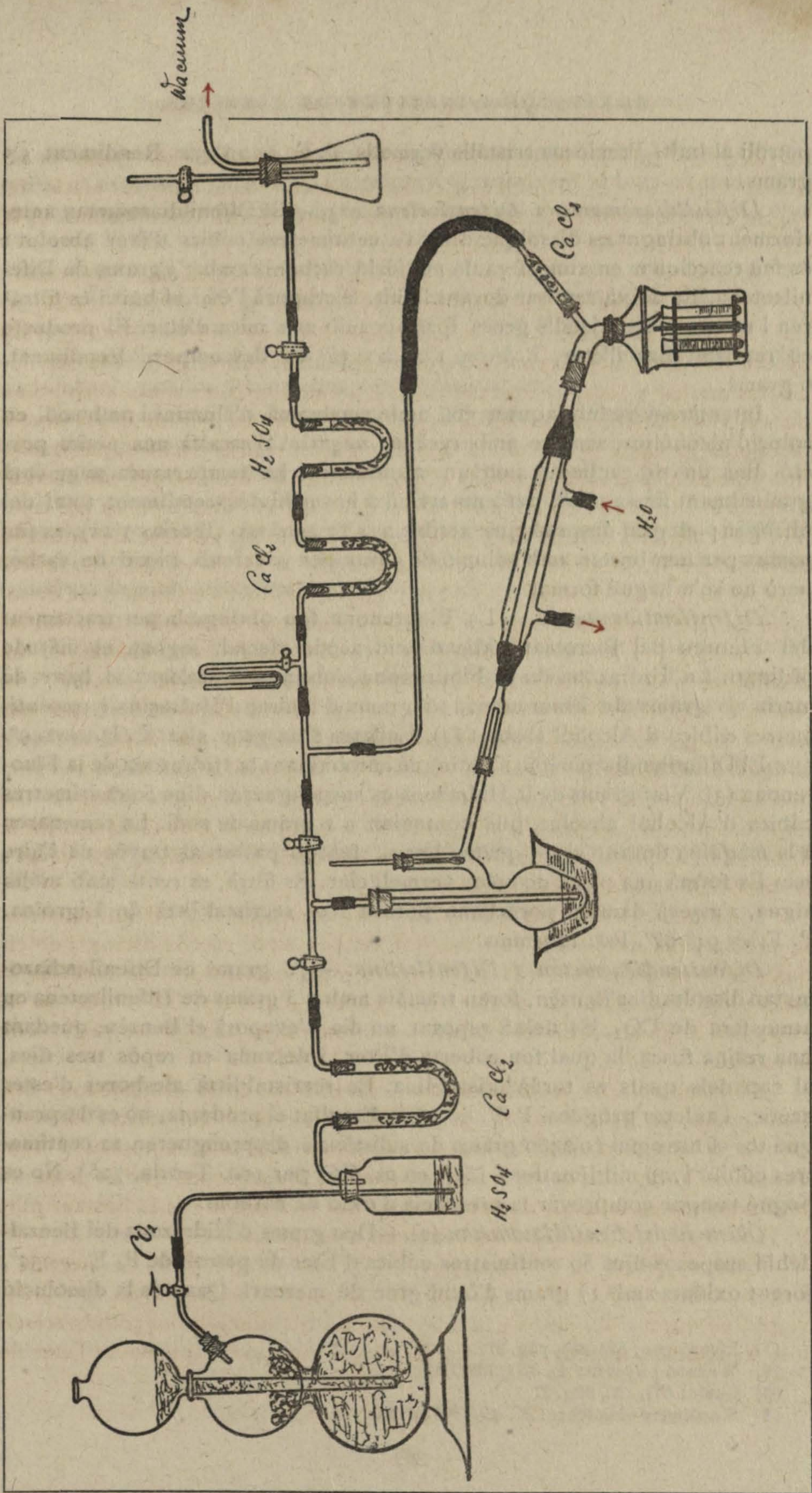
Quant tot el Benzèn ha destil·lat, es substitueix el tub corbat per un decapil·lar molt fi, enllaçat a un aparell productor d'anhídrid carbònic, i es baratà el recipient on es recollí el Benzèn per la disposició ideada per Steinkopf per les destil·lacions fraccionades. L'aire ha estat expulsat de tot el dispositiu; abans de començar a destil·lar la Difenilcetena hi ha absoluta necessitat que no resti gens de Benzèn, perquè els vapors d'aquest cos impedirien tenir una pressió adequada per a destil·lar la Difenilcetena. En la figura que acompanya, que dec a mon bon amic J. Vendrell, pot veure's la disposició usada per la destil·lació.

Finalment, es destil·là la Difenilcetena que passà a 154° i 16 mil·límetres. El producte es recull dins de tubs que havien sigut pesats abans, i en els quals se'ls havia extret a la part superior prèviament a fi de facilitar el tancar-los a la làmpara, cuidant que quedin plens de CO_2 i que no hi entri aire ni humitat. El rendiment, per terme mitja, ha sigut 40 per 100 de la teoria.

Obtenció del Difenildiazometan. — Hidrazona de la Benzofenona (1). Cent grams de Benzofenona; 35'2 grams d'Hidrat d'Hidracina i 25 centímetres cúbics d'Alcohol absolut, s'escalfaren dins una Autoclau a 160° durant sis hores. Es deixa refredar i s'asseca la Hidrazona que es presenta cristal·litzada en fulletes, damunt un plat porós. Com el cos es bastant pur, P. F. = 197° - 198° , no hi ha necessitat de cristal·litzar-lo.

Quatre grams de l'Hidrazona; 4'5 grams d'òxid groc de mercuri i 20 centímetres cúbics d'èter de petroli, de punt d'ebullició baix (30° - 40°), s'agitaren durant sis hores a la màquina. La dissolució pren color vermell fosc separant-se mercuri metàl·lic. Es filtra i s'evaporà ràpidament l'èter de

(1) Compari's Curtius i Rauterberg: *J. pr. Ch.*, 44, 92-200 (1891).



petroli al buit. Preciosos cristalls vermells. P. F. = 29°-30°. Rendiment 3'3 grams.

Difenildiazometan i Difenilcetena (1). — El Difenildiazometan anteriorment obtingut es dissolgué dins 10 centímetres cúbics d'èter absolut i es feu reaccionar en atmosfera de anhídrid carbònic amb 3'3 grams de Difenilcetena. Es deixà reposar durant la nit. S'evaporà l'èter al buit i es filtraren i rentaren els cristalls grocs formats amb una mica d'èter. El producte es recristal·litzà d'èter, P. F. = 133° a 135° es descompon. Rendiment, 6 grams.

Intentàrem reduir aquest cos amb amalgama d'alumini i amb sodi en solució alcohòlica, sempre amb resultat negatiu. S'escalfà una petita porció dins un tub enllaçat amb un azotòmetre. La temperatura augmentà gradualment fins a 250°, però no arribà a haver-hi desprendiment total del nitrogen; el gas, després que arribà a 1'77 per 100 (teoria, 7'22), es féu passar per una bureta amb solució de coure per a retenir l'òxid de carbó, però no se'n hagué format.

Difenilendiazometan. — La Fluorenona fou obtinguda per tractament del Fluoren pel Bicromat sòdic o àcid acètic glacial, segons el mètode ordinari. La Hidrazona de la Fluorenona s'obtingué escalfant al bany de maria 40 grams de Fluorenona, 16 grams d'Hidrat d'Hidracina i 10 centímetres cúbics d'Alcohol absolut (2). Fulletes d'un groc clar. P. F. = 149°.

El Difenilendiazometan s'obtingué autooxidant la Hidrazona de la Fluorenona (3). Vint grams de la Hidrazona es suspengueren dins 50 centímetres cúbics d'Alcohol absolut, que contenien 0'5 grams de sodi. Es remenaren a la màquina durant vint-i-quatre hores, fent-lo passar al través de l'aire sec. Es formà una pasta de color vermell clar. Es filtrà, es rentà amb molta aigua, s'assecà damunt porcellana porosa i es recristal·litzà de Ligroïna. P. F. = 94°-95°. Rd. 12 grams.

Difenilendiazometan i Difenilcetena. — 3'5 grams de Difenilendiazometan dissolts dins Benzèn, foren tractats amb 3'5 grams de Difenilcetena en atmosfera de CO₂. Es deixà reposar un dia, s'evaporà el Benzèn, quedant una resina fosca, la qual fou coberta d'Èter, i deixada en repòs tres dies, al cap dels quals es tornà cristal·lina. Es recristal·litzà aleshores d'èster acètic. Tauletes grogues. P. F. = 162°. Escalfat el producte, no es despreguè tot el nitrogen (0'2460 grams de substància despregueren 12 centímetres cúbics [729 mil·límetres i 15°], ço és, 5'54 per 100. Teoria, 7'25). No es pogué tampoc comprovar la presència d'òxid de carboni.

Obtenció del Fenildiazometan (4). — Deu grams d'Hidrazona del Benzal·dehid suspesos dins 50 centímetres cúbics d'Èter de petroli de P. E. = 32°, forent oxidats amb 17 grams d'òxid-groc de mercuri. Quan és la dissolució

- (1) Pfeuninger: *Bis. cit.*, pàg. 37.
 (2) Wieland i Roseen: *A.*, 381, 231 (1911).
 (3) Gaule: *Bis. cit.*, pàg. 27.
 (4) Staudinger i Miescher: *B.*, 49, 1905 (1916).

vermella fosca i el mercuri es separà ràpidament anant-se'n al fons de l'ampolla, es decantà la dissolució i s'evaporà el dissolvent al buit el més ràpid que es poguè. L'oxidació s'és feta refredant els cossos a -12° . Una volta evaporat l'Èter, l'oli obscur que quedà es destil·là al buit absolut fent ús d'una bomba de mercuri de Gaede. Passà un líquid vermell entre 35° - 42° a 1'2 mil·límetres de pressió. Al matràs restà una quantitat relativament grossa de Benzalacina.

El rendiment no fou mai superior a 4 grams. Com el cos és molt explosiu, s'han de pendre precaucions per a destil·lar-lo.

Fenilsocianat i Fenildiazometan. — 3'5 grams de Fenildiazometan dissolts dins 25 centímetres cúbics d'Èter de petroli, es tractaren amb 3'5 grams de Fenilsocianat dissolt en 10 centímetres cúbics d'Èter de petroli. Les dissolucions estaven refredades a -12° . De seguida començà la reacció desprenent-se gasos. Es formà una massa blanquinosa que fou impossible de cristal·litzar i que no tenia nitrogen. Manca de temps, no ens ha permès continuar l'estudi d'aquesta reacció.

Aquest treball fou realitzat a l'Institut de Química de l'Escola Tècnica Superior Federal de Zuric, sota la direcció del professor H. Staudinger, al qual me plau poder expressar-li, des d'aquí, els meus sentiments de reconeixença per l'interès que hi prengué.

J. SUREDA I BLANES

NOTA. — Les abreviatures empleades a la Bibliografia són les proposades per la Societat Química de Berlín.