

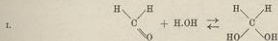
Polimerizzazione fulminica e polimerizzazione metilenica (*)

RISUMMO. — Viene fatto un parallelo fra la polimerizzazione «fulminica» e la polimerizzazione «metilenica», e mentre la prima, nei suoi molteplici risultati, viene interpretata ponendo alla base di essa il fatto, già sperimentalmente dimostrato dall'A., della tautomeria fra l'acido formico di carbilosima (con carbonio bivalente) e la forma pseudo-acida di formosetri-ossido (con triplo legame fra carbonio ed azoto), si fa rilevare, che meccanismi del tutto analoghi possono immaginarsi per la tautomeria dell'aldeide formica e per il multiforme sostegno di questa nella polimerizzazione: la quale, infatti, attraverso il glicol metilenico — idrato comune ai due tautomeri — può sboccare tanto nella formazione di ossi-metileni, quanto nella sintesi di carbo-idrati.

1. - La polimerizzazione metilenica

Molti anni or sono, nel 1909, discutendo varie questioni relative all'acido fulminico, e in special modo il meccanismo della polimerizzazione nel cosiddetto acido *m. fulminurico* di Scholvien (*), manifestavo una mia particolare veduta sulla «polimerizzazione metilenica», concependola in tesi generale come un fatto di *condensazione di idrati*, e ponendo perciò alla base di essa un medesimo meccanismo tanto per il caso particolare dell'acido fulminico, dalla struttura di isonotroso-metilene $\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{NOH}$, quanto per i casi di altre sostanze le quali esistano in soluzione acquosa come idrati di composti con carbonio bivalente, e si trovino per tal fatto in equilibrio — comunque spostato — con i corrispondenti composti insaturi (con $\overset{\cdot}{\text{C}}$).

Alla «polimerizzazione fulminica» avvicinavo pertanto la polimerizzazione («metilenica») dell'aldeide formica, nella quale polimerizzazione, secondo il mio modo di vedere, sarebbe stato da ravvisarsi come punto di partenza il glicol metilenico, di cui in realtà era sin d'allora dimostrata l'esistenza nella soluzione acquosa di aldeide formica, secondo lo schema (1):

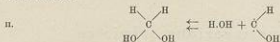


A tale riguardo osservavo però, che il glicol metilenico, appunto con la sua qualità di idrato, non corrisponde soltanto all'aldeide formica, ma può ugualmente inter-

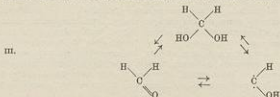
(*) Nota presentata dall'Accademico Domenico Marotta.

(1) Gazz. chim. Ital. 39, II, 249 (1909).

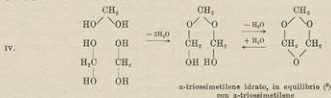
pretarsi come prodotto di addizione degli elementi dell'acqua ad un tautomero dell'aldeide formica dal carattere di « molecola radicaloide », l'ossidrile metilene con carbonio bivalente:



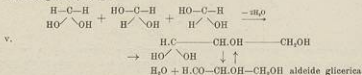
Per conseguenza, attraverso il glicol metilenico — idrato comune all'aldeide formica e all'ossidrile metilene — potrebbe realizzarsi, indipendentemente da ogni migrazione dell'idrogeno, tanto la trasformazione dell'aldeide formica in ossidrile metilene, quanto quella, inversa, dell'ossi-metilene in aldeide formica:



I risultati sostanzialmente diversi a cui conduce di fatto, nei diversi casi, la polimerizzazione della formaldeide — gli ossi-metileni da un canto, gli zuccheri dall'altro — sarebbero allora chiariti nel più semplice dei modi: la diversità tanto sostanziale dipenderebbe solo dal modo in cui si verificano le condensazioni, essendo infatti chiaro, che queste possono sboccare tanto in prodotti in cui gli atomi di carbonio dei singoli monomeri sono concatenati indirettamente, mediante atomi di ossigeno, per es. secondo lo schema (iv):

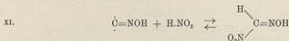


quanto in prodotti, come i diversi zuccheri, in cui si trova invece costituita una catena di atomi di carbonio, direttamente uniti l'un con l'altro, per es. secondo gli schemi che seguono (v e vi):



(°) Cfr. Auerbach, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte, 22, 584 (1900); Centralblatt 1905, II, 1682.

E di simile possibilità si può vedere del resto una prova indiretta, e non per ciò meno suggestiva, anche nel fatto che l'acido metil-nitrolico — la nitroformossima da me ottenuta analogamente alle mono-alogenoformossime, per addizione diretta dell'acido nitroso alla carbillossima (5):



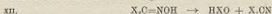
può eliminare acido nitroso non soltanto nel senso di rigenerare la carbillossima, ma ancora per dare, in altre condizioni, formonitril-ossido (6).

Similmente, anche i derivati di acidi idrossimici



interpretabili come prodotti di addizione della carbillossima, in tanto generano furossani, in quanto, intermediariamente, per eliminazione di XH , danno nitril-ossidi $\text{R.C}=\text{N} \rightarrow \text{O}$.

Infine, dallo stesso punto di vista non è meno significativo anche l'altro fatto, che la dicloro — e la dibromo-formossima, ambedue tipici prodotti di addizione diretta degli alogeni alla carbillossima, ottenuti appunto per questa semplice via da Birkenbach e Sennewald (7), nel dissociare alogeno, non riproducono la carbillossima, ma si comportano invece come se provenissero dall'addizione di acido ipocloroso o ipobromoso al cloruro o bromuro di cianogeno:

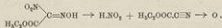


Come si comprende facilmente, l'equilibrio fra le due forme tautomere $\text{C}=\text{NOH}$ e $\text{H.C}=\text{N} \rightarrow \text{O}$ potrà trovarsi nelle diverse condizioni più o meno spostato in favore di una o di un'altra; basta considerare a questo riguardo, che esso sarà in ogni caso alla dipendenza di svariati fattori — temperatura, concentrazione della soluzione, valore del pH, catalizzatori, etc. — i quali incidono in grado maggiore o minore sulla conversione della carbillossima nel pseudo-acido, e di questo nell'aci-forma; ma, ciò non di meno, è chiaro, che con la coesistenza di due tautomeri, sia pure in uno stato assai mutevole di equilibrio, il caso dell'acido fulminico mostra una analogia ancora più stretta con quello dell'aldeide formica, in quanto ambedue i tautomeri possono derivarsi da una forma idrata comune ad entrambi, l'ossi-formossima dello schema (X), così come nello schema (III) l'aldeide formica ed il suo tautomero ossi-metilene sono derivati da quella forma idrata, comune ai due termini, che è il glicolmetilenico.

I due casi messi a raffronto hanno infatti questo di caratteristicamente comune, che in entrambi stanno in equilibrio con una terza sostanza, e quindi fra di loro, un

(5) Reind. Accad. Lincei, 36, 1, 545 (1909).

(6) È un nitril-ossido (dimerizzato in carbosietil-furossano) da anche l'acido carbosietil-nitrolico



(7) Ann. 488, 7 (1931).

prodotto non saturo con carbonio bivalente (isonitroso-metilene, e risp. ossi-metilene) ed un prodotto al quale, per la presenza di un triplo o di un doppio legame (formonitril-ossido, e risp. aldeide formica), deve egualmente spettare un notevole potere di addizione.

In armonia con ciò, viene pertanto ad avvalorarsi ancor più la supposizione, che nei due casi in parola anche i processi di polimerizzazione, multiformi che siano nei loro risultati, abbiano a svolgersi secondo linee del tutto analoghe, prendendo le mosse, a seconda delle condizioni del campo, da uno o da un altro dei tautomeri in equilibrio, o, eventualmente, dall'uno e dall'altro, a seconda che quelle condizioni favoriscano la polimerizzazione per valenze latenti, o quella in virtù del doppio o triplo legame, oppure consentano in pari tempo l'uno e l'altro tipo di polimerizzazione. Ed in tale ipotesi è allora evidente, che quanto già è noto per la polimerizzazione dell'acido fulminico in soluzione acquosa potrà far luce sul contegno da prevedersi per il glicol metilenico in una soluzione acquosa che lo contenga in stato di equilibrio con i vari possibili prodotti di dissociazione, con valenze latenti o con doppio legame.

3. - I meccanismi della polimerizzazione fulminica

Sul riguardo della polimerizzazione fulminica conviene perciò sottolineare, che questa, pur essendo contrassegnata da notevole molteplicità, può ricondursi in ogni caso all'equilibrio sopra indicato delle due forme tautomere, l'aci-forma di carbilosima e la forma pseudo-acida di formonitril-ossido, delle quali, come già rilevato, si può supporre che l'una vada soggetta alla polimerizzazione in virtù delle valenze latenti dell'atomo di carbonio, e l'altra s'impegni in analogo processo a spese del triplo legame fra carbonio e azoto, secondo la tipica polimerizzazione dei nitril-ossidi nei furiosani dimeri; sicché, teoricamente, come prodotti primari della polimerizzazione sono da attendersi due diversi dimeri, dai quali prenderà ulteriormente le mosse una polimerizzazione più complessa.

Mentre dell'equilibrio in parola fra i due tautomeri dell'acido fulminico io dissi già nel 1912 una netta dimostrazione sperimentale, isolando dalla reazione dell'acido azotidrico sul fulminato sodico due ossitetrazoli isomeri, derivati, rispettivamente, dalla carbilosima e dal formonitril-ossido (*), un'ulteriore conferma, di notevole evidenza, la si ha oggi nella struttura che è stata assodata per quel tetramero dell'acido fulminico ottenuto da Scholvin nel 1885 (**), sin da allora noto col nome di «acido isocianilico», nonché nella struttura di un dimero, che Birkembach e Sennevald (***) hanno identificato nel 1935 come primario prodotto della polimerizzazione fulminica.

Con i loro pregevoli contributi su tale soggetto, questi Autori hanno certamente chiarito non pochi fatti di notevole interesse teorico relativamente all'acido fulminico libero, alla vita più o meno breve del monomero, al calore di polimerizzazione, al diverso andamento e alla diversa velocità di questa in funzione del solvente (acqua o etere), del pH della soluzione acquosa, etc.; ma, benché le influenze dei vari fattori e delle condizioni che, caso per caso, imperano nel campo della polimerizzazione, possa-

(*) Cfr. Rend. Accad. Lincei, I. c., nonché PALAZZO e MARONA, Gazz. chim. Ital. 45, 1, 69 (1915).

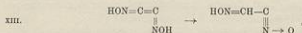
(**) J. pr. [2], 32, 464 (1885).

(***) Ann. 529, 201 (1935).

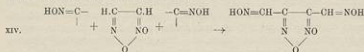
no rendere in qualche modo conto della molteplicità dei risultati, come essa si manifesta in definitiva con la formazione di un trimero e di un tetramero in rapporti variabili, è tuttavia sfuggito agli Autori, che quelle influenze sull'andamento del processo di polimerizzazione non riguardano in realtà un solo individuo chimico, un solo monomero; alla radice del meccanismo di polimerizzazione, che gli Autori hanno inteso chiarire, si deve evidentemente porre in primo luogo la natura del monomero di partenza, giacché la molteplicità dei risultati in ultima analisi è da riferirsi proprio al fatto, che la polimerizzazione non prende le mosse da un solo monomero, bensì da una coppia di tautomeri in un certo stato di equilibrio, il quale, ancora prima di rendersi stazionario, può venire già turbato dalla polimerizzazione di un solo o di entrambi i tautomeri; polimerizzazione, la quale, evidentemente, può ben essere influenzata a sua volta nella velocità, e per conseguenza nella resa di un dato polimero, dalle condizioni che, caso per caso, vigono nel campo.

Poiché nella polimerizzazione dell'acido fulminico, accanto al derivato iso-oxazonico (l'acido m. fulminurico di Scholvien), si forma costantemente, sia pure in più scarsa quantità, il suddetto tetramero (l'acido isocianilico di Scholvien) di altra natura, è ovvio supporre, che nei meccanismi di polimerizzazione che conducono a due diversi prodotti non reciprocamente trasformabili, vi sia qualche diversità, che non si potrebbe tuttavia far consistere unicamente nelle influenze di condizioni e di fattori esterni, ma che deve piuttosto riguardare più profondamente la struttura del monomero che s'ingaggia nella polimerizzazione.

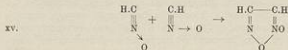
Orbene, l'unico dimer che B. e S. hanno riconosciuto come prodotto primario della polimerizzazione, la dicarbonil-diossima $\text{HON}=\text{C}=\text{C}=\text{NOH}$ ⁽¹⁾, può certo prestarsi alla trasformazione nel tetramero, ma in tal caso la costituzione del nucleo furossanico dovrebbe evidentemente passare per la formazione intermedia del nitril-ossido isomero, secondo lo schema XIII):



ed allora tanto varrebbe condensare direttamente la carbilossima (2 mol.) con il furossano (1 mol.) secondo lo schema XIV):



derivando il furossano dalla dimerizzazione del formonitril-ossido, secondo la ben nota, tipica polimerizzazione dei nitril-ossidi:



⁽¹⁾ Caratterizzata come slogenio-gliossima per addizione di idracido alogenico al doppio legame:
 $\text{HON}=\text{C}=\text{C}=\text{NOH} + \text{HX} = \text{HON}=\text{CH}-\text{CX}=\text{NOH}$.

In ogni soluzione acquosa di acido fulminico ottenuta dal fulminato sodico per acidificazione con acido solforico, con valori variabili di pH, e in ogni estratto etero di tale soluzione acquosa, debbono ritenersi sempre presenti i due tautomeri, così come questi sono presenti in una soluzione acquosa ottenuta dal fulminato sodico per acidificazione con acido azotidrico; e nell'una come nell'altra soluzione i due tautomeri si pongono in un equilibrio, che, da un caso ad un altro, può trovarsi più o meno spostato a favore di uno di essi, in relazione alla velocità con la quale procede nelle diverse condizioni la tautomerizzazione della forma iniziale. Nel caso dell'acido azotidrico — adoperato per la sintesi degli ossi-tetrazoli in forte eccesso — l'equilibrio viene ben tosto rotto dalla formazione di un'azide (a carico della carbillossima) che si condensa in N-ossi-tetrazolo, e dalla diretta condensazione dell'acido azotidrico col formonitril-ossido in iso-ossitetrazolo; nel caso dell'acido solforico, l'equilibrio si rompe al primo insorgere dei fatti di polimerizzazione a carico di uno dei tautomeri o di entrambi.

Il fatto, nettamente osservato da B. e S., e tuttavia da loro stessi riconosciuto piuttosto oscuro, che non sia indifferente per i risultati definitivi aggiungere l'acido solforico alla soluzione di fulminato sodico, o, inversamente, questa soluzione all'acido solforico, non è in realtà che una conseguenza delle diverse condizioni che vengono a crearsi nel campo della reazione per la concentrazione dell'acido fulminico e per il valore del pH, e che hanno manifestamente un'influenza acceleratrice o ritardatrice per quello stato di equilibrio che dovrà raggiungersi in definitiva.

Ma gli stessi fattori potranno evidentemente manifestare un'influenza, oltretutto sulla velocità di tautomerizzazione di una forma nell'altra, anche sulla polimerizzazione di ciascuna di esse, se questa, anche a motivo di una certa interdipendenza fra i diversi fattori, non insorge sempre a un determinato valore, costante, della concentrazione, né ad un determinato valore, anch'esso costante, del pH; se i valori « critici » per l'inizio della polimerizzazione possono venire raggiunti dentro intervalli di tempo variabili da un caso a un altro, le polimerizzazioni si inizieranno a stati d'equilibrio dei tautomeri più o meno diversi, epperò, sotto il rapporto quali-quantitativo, saranno pure necessariamente diversi nei differenti casi i risultati con i quali si sarà conclusa in definitiva la polimerizzazione; è infatti evidente, che i polimeri definitivi (trimero e tetramero), per la loro diversa costituzione, impegnano la carbillossima ed il formonitril-ossido in rapporti diversi (14).

Così del tetramero, che normalmente si ricava in quantità più o meno esigua rispetto al derivato iso-oxazolonicco, si può, opportunamente variando le condizioni sperimentali, incrementare entro certi limiti la formazione a scapito del derivato iso-oxa-

(14) Per questi motivi, non sarebbero neppure da attendersi nei diversi casi valori costanti per il « calore di polimerizzazione », alla determinazione del quale B. e S. hanno dedicato numerosi e delicati esperimenti. Infatti, la variabilità del rapporto quantitativo trimero: tetramero è in ultima analisi un riflesso della variabilità del rapporto fra i tautomeri, e della diversa misura in cui questi concorrono alla formazione di uno o di un altro dimero, come del diverso rapporto in cui l'uno e l'altro dimero reagiscono con i tautomeri (monomeri) per dar luogo al trimero ed al tetramero. Ma per tali diversità nell'andamento della polimerizzazione, dalla prima all'ultima fase, sono naturalmente da prevedersi corrispondenti diversità nella grandezza del calore di polimerizzazione.

zolenico; ma ciò trova appunto una plausibile spiegazione nel fatto, che alla costituzione dei polimeri definitivi non concorrono soltanto dei dimeri, ma anche dei monomeri ancora inalterati — formonitril-ossido per il prodotto iso-oxazolotico, carbilossima per il tetramero — e quindi, in relazione alle condizioni del campo che regolano il complesso equilibrio dei tautomeri, i risultati definitivi possono essere altrettanto notevoli dal lato dei rapporti quantitativi fra trimero e tetramero ⁽¹⁵⁾.

4. - Le "molecole radicaloidi,, nelle cellule clorofilliche

L'interesse teorico del ravvicinamento che ho prospettato in quanto precede — sia pure in termini necessariamente concisi — fra la polimerizzazione fulminica, con la sua evidente molteplicità, e la polimerizzazione metilenica in senso più lato, mi sembra fin troppo ovvio, perchè debba dilungarmi a chiarirne i motivi.

Supposto per un momento, che i processi sintetici, quali si svolgono nel cloroplasto di ogni cellula clorofillica, con l'utilizzazione dei più semplici materiali inorganici, conducano in qualsiasi modo, come prima tappa della sintesi organica, alla formazione del glicol metilenico, a questo interessante prodotto si potrà, o forse si dovrà, attribuire realmente una capitale importanza per l'ulteriore marcia delle sintesi, considerandolo proprio come il fulcro dell'attività chemosintetica della cellula verde, sia che le varie sintesi esordiscano direttamente da esso, secondo schemi analoghi a quelli v) e vi) già considerati, sia che esse prendano invece le mosse da prodotti ancora più semplici, quali possono ben attendersi dalla fotolisi del glicol metilenico, eventualmente appoggiata, catalizzata, dagli enzimi presenti nel cloroplasto.

Ma poiché in tal caso si generano frammenti di molecole, «molecole radicaloidi» non sature (con $\overset{n}{C}$), il loro contegno, nei riguardi delle sintesi che esordiranno da esse, può venire previsto alla stregua di quello, oramai ben noto, che è mostrato da ogni più semplice radicale libero, e in modo particolare dall'acido fulminico, considerato questo nella sua forma radicaloidè, non satura, di isonitroso metilene $\overset{\cdot}{C}=\text{NOH}$.

Ma su tale questione, che offre così alto interesse dal lato biochimico, e su altre ancora che sono con essa strettamente collegate, mi riservo di riferire prossimamente con l'ampiezza che esse meritano.

Firenze. — Istituto di Chimica agraria e forestale (sezione organica) dell'Università. 1948.

⁽¹⁵⁾ Un fatto del tutto analogo lo ebbi a constatare nella reazione di condensazione, già citata, dell'acido fulminico con l'acido azotidrico. Semplicemente variando le condizioni — soprattutto di temperatura — nelle quali si effettua la sintesi dei due ossi-tetrazoli isomeri, si può notevolmente incrementare la formazione dell'iso-ossitetrazolo (riferibile al formonitril-ossido tautomero della carbilossima) a scapito del N-ossi-tetrazolo generato dalla carbilossima. E tale risultato può interpretarsi come conseguenza o di un diverso equilibrio che si stabilisce fra i due tautomeri nelle mutate condizioni, o di una diversa velocità nelle due diverse reazioni di condensazione.