

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate* ⁽¹⁾. Nota III di R. CIUSA e C. AGOSTINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente furono descritti i picrati dei fenilidrazoni dell'acetone, dell'aldeide propionica e della canfora. Fu pure studiato il comportamento del cloruro di picrile con questi idrazoni e con alcune aldazine e basi di Schiff aromatiche ⁽²⁾. Con questi corpi il cloruro di picrile reagisce in un modo perfettamente analogo ai cloruri dei radicali acidi: si forma il picrilderivato della base unita all'aldeide e quest'ultima vien messa in libertà; per le aldazine si osserva che viene spostata una sola molecola di aldeide.

In questa Nota comunichiamo i risultati dello studio dell'azione del cloruro di picrile sui fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, e che abbiamo creduto opportuno comunicare separatamente date le conclusioni cui ci hanno condotto.

In una prima Nota ⁽³⁾ furono descritti i composti di addizione che formano i fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche col trinitrobenzolo, trinitrotoluolo ed acido picrico: il cloruro di picrile si addiziona anch'esso agli stessi idrazoni per dare dei composti parimenti intensamente colorati, ma formati da una molecola di idrazone e due di cloruro. Questi prodotti di addizione si preparano nel modo solito: mescolando soluzioni alcooliche concentrate bollenti di un idrazone (una mol.) e di cloruro di picrile (due mol.) si ha immediatamente una colorazione scura, e per raffreddamento si separa il composto di addizione in cristalli splendidi di un colore che varia dal rosso-scuro sino al nero. Questi picrilderivati sono poco solubili nei solventi ordinari a freddo e mostrano, al pari dei corrispondenti trinitrobenzol-, trinitrotoluol-, e trinitrofenolderivati, nel colore e nella solubilità, delle variazioni che stanno certamente in relazione coi diversi radicali che entrano nel nucleo benzolico dell'aldeide di partenza. Da questi radicali dipende anche la stabilità dei prodotti di addizione pel fatto che, mentre dai fenilidrazoni dell'aldeide benzoica, m-nitrobenzoica e anisica non si riesce ad isolare il composto d'addizione col m-dinitrobenzolo (composto di addizione che esiste in soluzione, perchè al momento del miscuglio delle soluzioni alcooliche dei componenti si ha la solita colorazione scura del miscuglio), dal fenilidrazone del piperonale si ha col m-dinitrobenzolo un prodotto di addizione ben cristallizzato

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XV, II, 1906, 238. Uno di noi ha già istituito delle ricerche sulle azzine alifaliche: su ciò verrà riferito in una prossima Nota.

⁽³⁾ Gazzetta Chim. Ital., 36, 2^o, 94.

caratteristico. Ciò sta in relazione con quanto hanno trovato Bruni e Tornani (1). Questi autori hanno osservato infatti che l'isosafrolo e l'isoapiolo contenenti il gruppo biossimetilenico danno dei picrati assai più stabili dell'isometileughenolo ed asarone contenenti solamente dei gruppi ossimetilici.

Da tutti i fatti trovati sinora e da ciò che dirò più avanti, si può desumere che i fenilidrazoni si comportano in modo perfettamente analogo alle amine secondarie, e come tali, se derivano dalle aldeidi o chetoni grassi, hanno carattere basico assai spiccato (2) e danno dei picrati gialli, se derivano invece dalle aldeidi aromatiche non hanno o non mostrano più alcun carattere basico e danno dei picrati, trinitrobenzol-, trinitrotoluolderivati intensamente colorati. Come è noto infatti le amine secondarie alifatiche danno dei picrati gialli, mentre la difenilamina (3) gli indoli (4) ed il carbazolo (5) danno coi polinitroidrocarburi aromatici dei composti di addizione intensamente colorati.

L'analogia dei fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche colle amine secondarie oltre che dalla formula di struttura



risulta anche e riceve una conferma dal modo di reagire di questi idrazoni col cloruro di picrile. Tutte queste quattro classi di corpi hanno la proprietà comune di dare col cloruro di picrile dei prodotti di addizione costituiti da una molecola dei suddetti corpi con due di cloruro. Ciò veramente non era ancor noto per gli indoli mentre lo è per il carbazolo (6) e per la difenilamina (7). Abbiamo perciò creduto opportuno estendere anche agli indoli le nostre ricerche.

Mescolando a caldo soluzioni alcooliche concentrate di un indolo (una mol.) e di cloruro di picrile (due mol.) si ha immediatamente una colorazione rosso scura del miscuglio e per raffreddamento si separa il composto di addizione sotto forma di aghi lunghi rosso-scuro poco solubili in alcool a freddo e che all'analisi danno dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un corpo formato da una molecola dell'indolo con due di cloruro di pi-

(1) Gazzetta Chim. Ital., 34, II, 476.

(2) Schmidt, Annalen, 252, 306.

(3) Berichte 39, 76.

(4) Berichte 10, 1223; 12, 1314.

(5) Annalen 163, 343.

(6) Herz, Berichte 22, 2540.

(7) Wedekind, Berichte 33, 434.

erile. Questi composti sono più stabili dei corrispondenti picrati e possono essere adoperati con vantaggio per caratterizzare gli indoli.

L'analogia del comportamento chimico dei fenilidrazoni colle amine secondarie pare sufficientemente dimostrata: i fenilidrazoni, all'infuori delle sintesi degli indoli, indolenine, tetrazoni e pirazoli, non servivano ad altro che a caratterizzare i rispettivi chetoni od aldeidi; dato ora il nuovo punto di vista dal quale si possono riguardare, ossia di amine secondarie in tutto paragonabili p. es. alla difenilamina, acquistano una nuova importanza e fanno prevedere nuove e interessanti sintesi.

Benzalphenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione, come pure tutti quelli che vengono descritti più avanti, si prepara nel modo descritto nella parte teorica, e si ottiene sotto forma di aghi splendenti di color marrone scuro fondenti a 90-91°.

Gr. 0,1642 di sost. diedero gr. 0,2627 di CO₂ e gr. 0,0456 di H₂O
Gr. 0,1498 di sost. diedero cm³ 21,8 di N (21°, 762 mm)
Gr. 0,1406 di sost. diedero gr. 0,0572 di AgCl
C₁₃H₁₂N₂ · [C₆H₂O₆N₃Cl]₂ Calc. C 43,47; H 2,31; N 16,23; Cl 10,14.
Trov. " 43,64; " 3,08; " 16,61; " 9,88.

Piperonalphenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghi splendenti quasi neri fondenti a 123° e pochissimo solubili nell'alcool a freddo.

Gr. 0,1558 di sost. diedero gr. 0,2441 di CO₂ e gr. 0,0390 di H₂O
Gr. 0,1673 di sost. diedero cm³ 21, 4 di N (7°,5, 758 mm)
Gr. 0,1302 di sost. diedero cm³ 16,7 di N (9°, 763 mm).
C₁₄H₁₂O₂N₂ · [C₆H₂O₆N₃Cl]₂ Calc. C 42,45; H 2,17; N 15,23
Trov. " 42,71; " 2,13; " 15,43; 15,48

Piperonalphenilidrazone e m-dinitrobenzolo.

Questo composto di addizione forma prismi rombici ben conformati di color rosso scuro fondenti a 73°-74°.

Gr. 0,1530 di sost. diedero gr. 0,3320 di CO₂ e gr. 0,0580 di H₂O
Gr. 0,1624 di sost. diedero cm³ 19 di N (7°, 744 mm)
C₁₄H₁₂O₂N₂ · C₆H₄(NO₂)₂ Calc. C 58,82; H 3,94; N 13,72
Trov. " 59,17; " 4,21; " 13,95

Anisalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo composto di addizione forma aghi appiattiti neri splendenti e fondenti a 92°

Gr. 0,1578 di sost. diedero cm³ 21,2 di N (12°, 754 mm)

$C_{14}H_{14}ON_2 \cdot [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 15,53

Trov. = 15,74

m-Nitrobensalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghi lucenti rosso-mattone fondenti a 105°.

Gr. 0,1581 di sost. diedero cm³ 23 di N (7°, 752 mm)

$C_{13}H_{11}O_2N_3 \cdot [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 17,12

Trov. = 17,45

Cinnamilidenfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghetti minutissimi colorati in rosso-mattone assai poco solubili nell'alcool e fondenti a 112-113°.

Gr. 0,1334 di sost. diedero cm³ 18,4 di N (21°, 761 mm)

$C_{15}H_{14}N_2 \cdot [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 15,65

Trov. = 15,72

Picrilderivato dell' α -metilindolo.

Si prepara nel modo indicato nella parte teorica. Forma degli aghetti lunghi rosso scuri poco solubili nell'alcool a freddo e fondenti a 115-116°.

Gr. 0,2326 di sost. diedero cm³ 32,4 di N (29°, 764 mm)

Gr. 0,2590 di sost. diedero gr. 0,1172 di AgCl

$C_9H_9N \cdot [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 15,65; Cl 11,34

Trov. = 15,70; = 11,20

Picrilderivato del β -metilindolo.

Forma aghi lunghi rosso-scuro poco differenti nelle proprietà fisiche da quelli dell' α -metilindolo e fondenti a 112-113°.

Gr. 0,2284 di sost. diedero gr. 0,1032 di AgCl

$C_9H_9N \cdot (C_6H_2O_6N_3Cl)_2$ Calc. Cl 11,34

Trov. = 11,18.