

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

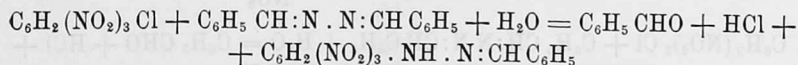
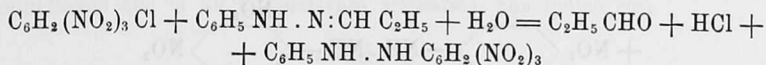
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Sui nitroderivati aromatici* (1). Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che gli alogeno nitroderivati aromatici si differenziano dai semplici derivati alogenici aromatici per la facilità con cui l'alogeno può reagire: un atomo di alogeno in posizione *orto* (meno in *para*, ancor meno in *meta*) rispetto ad un gruppo nitrico può essere infatti facilmente sostituito coll'idrossile o col residuo amidico (2). Questa reattività dell'atomo di alogeno in presenza dei gruppi nitrici fu messa in evidenza da alcune reazioni studiate e descritte da me in una Nota precedente (3). In quella Nota ho mostrato come il cloruro di picrile reagendo sul fenilidrazone della aldeide propionica, sulla benzal- e piperonalazina e sulla benziliden- e cinnamiliden-anilina — a differenza del modo di comportarsi coi fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, colle quali si addiziona (4) — mette in libertà una molecola di aldeide, formando rispettivamente il trinitroidrazobenzolo, trinitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica e piperonilica e picrilanilina



Io ora ho ripreso ed esteso queste ricerche.

In una prima serie di esperienze ho studiato l'azione del cloruro di picrile sull'acetonzina, sul s-trinitrofenilidrazone, 2,4 dinitrofenilidrazone e p-nitrofenilidrazone dell'acetone. Lo scopo immediato di queste esperienze era di vedere in primo luogo se la reazione sulla acetonzina portasse all'esantroidrazobenzolo, mettendosi in libertà due molecole di acetone, e secondariamente di vedere se la presenza dei gruppi nitrici nella molecola degli idrazoni ne ritardasse l'idrolisi. Il risultato delle esperienze fu il seguente: il cloruro di picrile agisce sull'acetonzina mettendo in libertà una sola molecola di acetone e formando il trinitrofenilidrazone dell'acetone, sul quale non agisce ulteriormente; reagisce invece assai facilmente sul dinitro- e mo-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) Berichte 24, 2101.

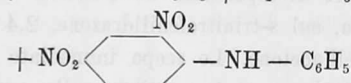
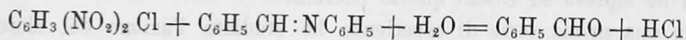
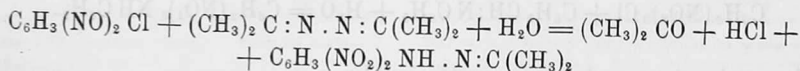
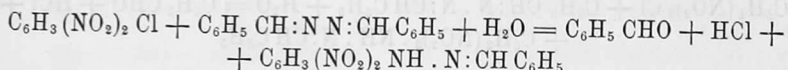
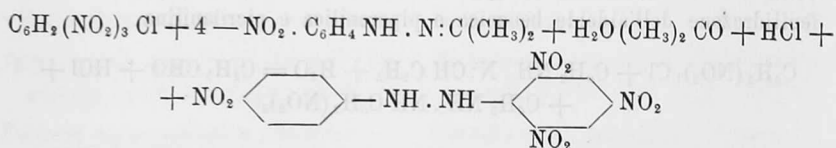
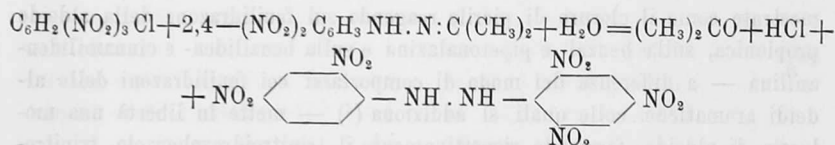
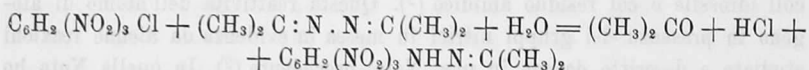
(3) Questi Rendiconti XV, II, 238; Gazzetta chimica 37, 214.

(4) Questi Rendiconti, XVI, 1° 409.

nonitrofenilidrazione dell'acetone mettendo in libertà acetone con formazione rispettivamente del 2,4,6,2',4'-pentanitroidrazobenzolo, e 2,4,6,4'-tetranitroidrazobenzolo.

In una seconda serie di esperienze fu studiato il comportamento del 1,2,4-clorodinitrobenzolo. Questo cloronitroderivato si comporta in modo perfettamente analogo al cloruro di picrile: reagendo sulla benzalazina, acetonzina e benzilidenanilina fornisce rispettivamente dinitrofenilidrazione dell'aldeide benzoica e dell'acetone e dinitrodifenilamina.

Tutte queste reazioni per metterne meglio in evidenza l'andamento si possono rappresentare colle seguenti equazioni

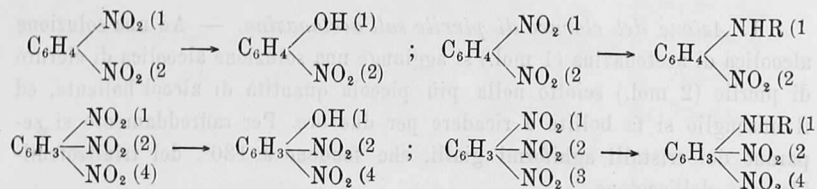


Con queste reazioni io credo di aver messo in chiaro ancora meglio la reattività dell'atomo di cloro sia nel cloruro di picrile sia nel 1,2,4-clorodinitrobenzolo. Ma questa reattività non è propria solamente degli alogeni ma anche di altri gruppi (negativi) che eventualmente li sostituissero. In particolar modo un gruppo NO_2 stesso in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico si comporta analogamente all'atomo di cloro: l'*o*-dinitrobenzolo ⁽¹⁾ e l'*as*-trinitrobenzolo ⁽²⁾ reagiscono con la massima facilità con la

(1) Berichte. 11, 1155.

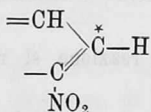
(2) Annalen. 215, 361.

potassa, con l'ammoniaca o con un'amina sostituendo un gruppo nitrico con l'idrossile, col residuo NH₂ od NHR.



Anche l'atomo di idrogeno stesso in posizione *orto* rispetto ad un gruppo nitrico pare acquisti una reattività speciale: la facilità con cui il trinitrobenzolo simmetrico, ed il m-dinitrobenzolo passano per ossidazione rispettivamente ad acido picrico e dinitrofenolo (1) stà molto facilmente in relazione coll'influenza dei gruppi nitrici su un atomo di idrogeno in posizione *orto* rispetto ad un gruppo nitrico.

Un'altra proprietà notevole dei nitro-derivati aromatici che dipende dall'influenza dei gruppi nitrici, e che si collega molto intimamente alla reattività più sopra studiata (2) è quella trovata da Bruni (3) di essere fortemente dissociati in soluzione formica. Questa dissociazione si può spiegare ammettendo che in un nitroderivato aromatico, che indico così



l'atomo di idrogeno od un alogeno od un gruppo nitrico uniti all'atomo di carbonio segnato con asterisco si trovino in soluzione formica allo stato di ione. Il gruppo metilico invece che è unito alla molecola dei nitro derivati allo stesso modo con cui è unito p. es. nel toluolo, non si trova allo stato di ione, ciò che stà in accordo col fatto che il trinitromesitilene non è in soluzione formica affatto dissociato.

Tutto ciò che ho detto sinora sta a dimostrare che l'atomo di idrogeno di alogeno ad un gruppo nitrico (in posizione *orto* rispetto ad un gruppo nitrico) sono uniti alla molecola di un nitroderivato aromatico in un modo del tutto speciale. In altre parole la valenza colla quale questi atomi o gruppi di atomi sono legati alla molecola non pare sia la valenza solita del carbonio.

Mi riservo di tornare sopra questo argomento quando alcune ricerche che ho in corso saranno ultimate.

(1) Annalen, 215, 356.

(2) P. Walden, *Abnorme Elektrolyte*, Zeitschrift f. Phy. 43, 305.

(3) Gazzetta chim. 30, II, 76, 317; 34, II, 479.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Azione del cloruro di picrile sull'acetonzina.* — Ad una soluzione alcoolica di acetonzina (1 mol.) si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro di picrile (2 mol.) sciolto nella più piccola quantità di alcool bollente, ed il miscuglio si fa bollire a ricadere per due ore. Per raffreddamento si separano dei cristalli aghiformi gialli, che fondono a 130°, del trinitrofenilidrazone dell'acetone.

Gr. 0,2207 di sostanza diedero 45,6 ccm. di N misurati a 12° e 756 mm.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NHN:C}(\text{CH}_3)_2$; Calc. N:24,73; Trovato 24,40.

Purgotti⁽¹⁾ e Curtius e Dedichen⁽²⁾ che preparano quasi contemporaneamente questo idrazone trovano 125° per punto di fusione. Per accertarmi dell'identità del mio corpo col trinitro fenilidrazone dell'acetone l'ho fatto bollire con acido cloridrico; si mette in libertà acetone ed in soluzione rimane il cloridrato della trinitrofenilidrazina. Per aggiunta di aldeide benzoica, infatti, alla soluzione fredda del cloridrato si ha immediatamente il benzaltrinitrofenilidrazone fondente a 272-273°⁽³⁾. Ad ogni modo è noto che negli idrazoni il punto di fusione è sommamente influenzato dal modo di riscaldamento.

Nelle acque madri della reazione si riscontra facilmente acetone ed acido cloridrico.

Facendo reagire ulteriormente fra di loro cloruro di picrile e trinitrofenilidrazone dell'acetone non si ha alcun risultato⁽⁴⁾.

2. *Azione del cloruro di picrile sul dinitrofenilidrazone dell'acetone.* — Gr. 3,65 di dinitrofenilidrazone dell'acetone sciolti in pochissimo alcool bollente si fanno bollire a ricadere con una soluzione alcoolica concentrata di gr. 4 di cloruro di picrile. Dopo circa un quarto d'ora di ebullizione comincia a separarsi una sostanza cristallina gialla che finisce per impedire totalmente l'ebullizione. Si filtra a caldo ed il liquido filtrato si fa bollire ancora col che si separano altra quantità di sostanza.

Questa sostanza è pochissimo solubile in alcool anche a caldo, si scioglie meglio in acido acetico glaciale, acetone ed etere acetico. Si purifica sciogliendola in etere acetico ed aggiungendo a caldo un eccesso di alcool con

⁽¹⁾ Gazzetta chim. 24, 1, 569.

⁽²⁾ Journal f. pract. Chemie [2], 50, 274.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, XV, II, 238.

⁽⁴⁾ Per azione del cloruro di picrile sull'acetaldazina si mette in libertà aldeide acetica e si ottengono piccole quantità di una sostanza cristallina, che contiene cloro fondente a 123° e che contiene il 18,06 di N %.

alcune gocce di acido acetico. All'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un pentanitroidrazobenzolo

gr. 0,1316 di sostanza diedero gr. 0,1688 di CO_2 e gr. 0,0288 di H_2O
gr. 0,1162 di sostanza diedero 25,6 ccm. di N misurati a 29° e 754 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_{10}\text{N}_7$ Calc. C: 35,20 ; H: 1,71 ; N: 23,96
Trovato C: 34,98 ; H: 1,93 ; N: 23,73.

Questo 2,4,6,2',4'-pentanitroidrazobenzolo cristallizza in tavole microscopiche giallo-dorate fondenti a 226° con decomposizione. Le sue soluzioni per aggiunta di un alcali anche in piccolissima quantità si colorano in violetto scuro intenso: è bene perciò aggiungere nella cristallizzazione alcune gocce di acido acetico alla soluzione.

Nelle acque madri della reazione si riscontra acetone ed acido cloridrico: il rendimento è quasi quantitativo.

3. *Azione del cloruro di picrile sul p-nitrofenilidrazone dell'acetone.* — Quantità equimolecolari di cloruro di picrile e di p-nitrofenilidrazone dell'acetone in soluzione alcoolica concentrata si fanno bollire a ricadere per due ore. Per raffreddamento ed in parte anche durante l'ebullizione stessa si separa una sostanza cristallina che fu purificata sciogliendola a caldo in poco etere acetico ed aggiungendo un eccesso di alcool.

All'analisi si ebbero dei numeri che concordano con quelli richiesti da un tetranitroidrazobenzolo:

gr. 0,1492 di sostanza diedero gr. 0,2179 di CO_2 e gr. 0,0351 di H_2O
gr. 0,1123 di sostanza diedero 22,2 ccm. di N misurati a 17° e 758 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6$ Calc. C: 39,29 ; H: 2,19 ; N: 23,07
Trovato C: 39,84 ; H: 2,68 ; N: 22,89

Questo 2,4,6,4', tetranitroidrazobenzolo fonde a 210° , e forma dei cristalli gialli aghiformi poco solubili nei solventi ordinari: si scioglie bene a caldo nell'acetone, nell'acido acetico glaciale e nell'etere acetico. Le sue soluzioni cogli alcali, anche in piccolissima quantità si colorano in scuro intenso (¹).

Nelle acque madri della reazione fu riscontrato l'acetone e l'acido cloridrico.

4. *Azione del 1,2,4,-clorodinitrobenzolo sull'acetonzina.* — Quantità equimolecolari di acetonzina e dinitroclorobenzolo sciolti in poco alcool a caldo si fanno bollire a ricadere per due ore. Dopo raffreddamento si sepa-

(¹) Tra i derivati nitrici dell'idrazobenzolo questi due nitroderivati da me preparati completano la lacuna esistente tra il trinitroidrazobenzolo (A 190, 132; 253, 2; J. p. Ch. [2], 37, 346; questi Rendiconti, vol. XV, 2^o, 240) e l'esanitroidrazobenzolo recentemente preparato da E. Grandmougin e Lecman (B 39, 4384).

rano dei cristalli gialli aghiformi del dinitrofenilidrazone dell'acetone fondenti a 128° come hanno trovato Curtius e Dedichen (1). E. Fischer, che ha preparato questo nitroidrazone per nitratura del fenilidrazone dell'acetone, trova 127° (2), Purgotti trova 117°. Per identificarlo l'ho fatto bollire con acido cloridrico concentrato, col che si rimette in libertà acetone che distilla, mentre rimane in soluzione il cloridrato della dinitrofenilidrazina. Per aggiunta di benzaldeide si ha immediatamente la formazione del dinitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica riconosciuto col suo punto di fusione 203-204° (3).

Nelle acque madri della reazione si riscontra acetone ed acido cloridrico.

5. *Azione del 1, 2, 4-clorodinitrobenzolo sulla benzalazina.* — Quantità equimolecolari delle due sostanze sciolte a caldo in poco alcool si fanno bollire a ricadere per sei ore. Per raffreddamento ed in parte anche durante l'ebollizione si separano dei cristalli aghiformi giallo arancio del dinitrofenilidrazone dell'aldeide benzoica fondente a 203-204° (3).

Per distillazione in corrente di vapore delle acque madri della reazione si ha benzaldeide, mentre nelle acque madri stesse si riconosce facilmente l'acido cloridrico.

6 *Azione del 1, 2, 4,-clorodinitrobenzolo sulla benzilidenanilina.* — Soluzioni alcoliche equimolecolari concentrate delle due sostanze si fanno bollire a ricadere per due ore. Il miscuglio si colora in rosso, e per raffreddamento si separa una polvere cristallina rossa che fu ricristallizzata dall'alcool. Fonde a 156° ed alla analisi dà dei numeri richiesti dalla 2, 4-dinitrodifenilamina

gr. 0,1476 di sostanza diedero gr. 0,2998 di CO₂ e gr. 0,0506 di H₂O

$C_6H_5NH C_6H_3(NO_2)_2$ Calc. C: 55,59 ; H: 3,47
Trovato C: 55,39 ; H: 3,80

Nelle acque madri della reazione si riscontrano agevolmente l'aldeide benzoica e l'acido cloridrico.

Tutte le reazioni descritte nella parte sperimentale avvengono con buonissimo rendimento, e tutte queste sostanze polinitrate diventano quindi più facilmente preparabili. Mi riservo perciò di fare su di esse uno studio più dettagliato.

(1) Journal f. practische Chemie 50, [2], 266.

(2) Annalen 253, 58.

(3) Gazzetta, 24, 1°, 569.