

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

L'ossidazione dell'idrossilamina ad ossido di azoto, e la formazione consecutiva di emaglobinaossiazotico ci spiega ora, almeno in parte, perchè l'idrossilamina sia tanto più tossica dell'acido nitroso. Quest'ultimo nel sangue dà luogo soltanto a metaemoglobina assai meno stabile dell'emoglobinaossiazotica, la quale è certo fra i composti più stabili che l'emoglobina formi coi vari gas (come è noto l'emoglobinaossiazotico è ancor più stabile della carbossiemoglobina stessa). Non dobbiamo poi dimenticare che negli animali avvelenati con cloridrato di idrossilamina si riscontrano fatti spiccatissimi di emolisi (emoglobinuria) ed alterazioni profonde degli organi, per cui senza alcun dubbio il meccanismo della sua azione tossica è assai complesso.

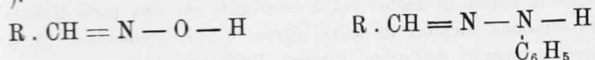
Come conclusione possiamo dire:

- 1) L'idrossilamina è un veleno 4-5 volte più energico dell'acido nitroso.
- 2) Nel sangue *in vitro* vien ossidata oltre che ad acido nitroso, come finora era stato osservato, anche ad ossido d'azoto, molto probabilmente per formazione intermedia di biossiammoniaca secondo quanto abbiamo esposto.
- 3) L'ossidazione dell'idrossilamina sarebbe effettuato dall'ossigeno atmosferico per mezzo del sangue che agirebbe da catalizzatore.
- 4) L'emoglobina ossiazotica oltre che per azione del sale di Angeli (Beccari e Rimini) e per azione dell'ossido d'azoto sul sangue (Hermann, Hoppe-Seyler) si ottiene, benchè mista a metagemoglobina, anche nell'azione dell'idrossilamina.

Chimica. — *Azione dell'ipoazotide sugli aldeidofenilidrazoni.*

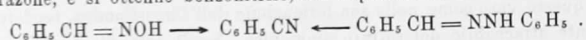
Nota di R. CIUSA ed U. PESTALOZZA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Uno di noi (Ciusa) ha da un certo tempo intrapreso una serie di ricerche comparative sul comportamento chimico delle aldossime e degli aldeidofenilidrazoni (2).



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

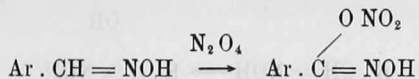
(2) A questo scopo fu studiata l'azione di un disidratante, il cloruro di zinco, sul benzalfenilidrazone, e si ottenne benzonitrile, con separazione di anilina



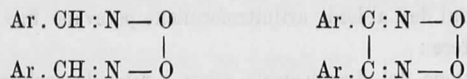
Fu pure studiata l'azione dell'acido cloridrico gassoso sulle soluzioni anidre degli idrazoni. A freddo si ottengono i rispettivi cloridrati *più o meno intensamente colorati*; a caldo si ottiene un miscuglio di diverse sostanze bianche, colorate intensamente in verde da una sostanza colorante che contemporaneamente si forma. Su ciò verrà riferito in seguito.

In questa nota pubblichiamo i risultati che si riferiscono al comportamento degli aldeidofenilidrazoni aromatici colla ipoazotide.

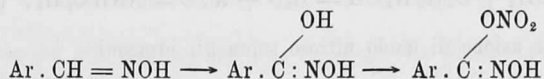
Come è noto dalle ricerche di G. Ponzio (1), per azione dell'ipoazotide sulle aldossime aromatiche si ottengono i cosiddetti dinitroidrocarburi aromatici



Come prodotti secondari si ottengono inoltre il perossido dell'ossima, ed il perossido della ossima corrispondente (*).

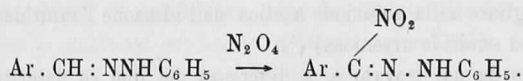


Secondo l'interpretazione data dall'autore come prodotto intermedio si può immaginare che si formi l'acido idrossammico



che poi vien eterificato.

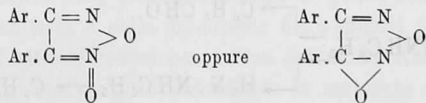
Per azione dell'ipoazotide sugli aldeidofenilidrazoni — benzal-, m-nitrobenzal-, anisal- e piperonalfenilidrazina — abbiamo ottenuto invece con rendimento quasi quantitativo i fenilidrazoni delle aldeidi arilnitroformiche.



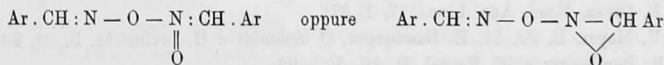
Come prodotto secondario, ma sempre in assai piccola quantità, abbiamo potuto isolare le aldeidi libere, nitrato di diazobenzolo e ancora in minor quantità e non in tutti i casi un prodotto di ossidazione.

(1) G. Ponzio, Gazz. Ch. It., 1906, II, pagg. 287 e 588.

(*) Recentemente H. Wieland e L. Semper hanno dimostrato che i perossidi delle gliossime sono da considerarsi come derivati del furazano — furoxani —

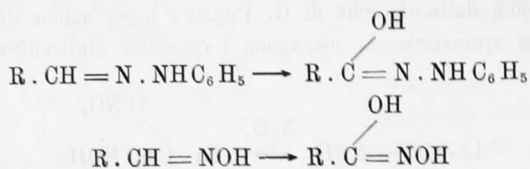


Molto verosimilmente i perossidi delle ossime, per le relazioni genetiche che li legano a quelli delle gliossime dovranno considerarsi analogamente come derivati delle anidridi corrispondenti.



An. d. Ch. 358, 36.

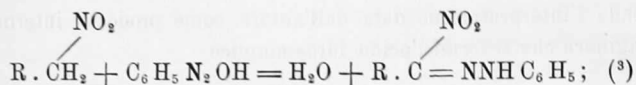
Questo diverso comportamento sta in accordo col fatto che gli idrazoni non danno mai, come le ossime (1), il corrispondente composto ossigenato



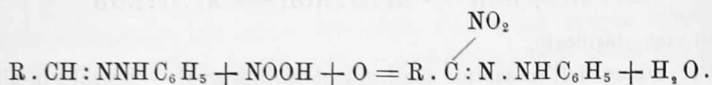
altro che in speciali condizioni di esperienza: ossidandoli con nitrobenzolo sotto l'azione della luce (2).

I fenilidrazoni dell'aldeidi arilnitroformiche potevano fino ad ora prepararsi in due maniere:

1) per azione del diazobenzolo sopra i nitrodrocarburi primari



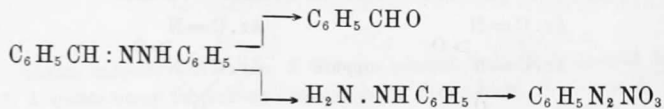
2) per azione di acido nitroso sopra gli idrazoni



Quest'ultimo metodo che è quello trovato da E. Bamberger si può eseguire sia facendo agire sull'idrazone un nitrito — nitrito di amile — (4) sia facendo gorgogliare nella soluzione acetica dell'idrazone l'anidride nitrosa (da acido nitrico ed anidride arseniosa) (5).

Il metodo da noi trovato è, a differenza dei due su descritti che sono molto laboriosi, molto comodo, generale e porta immediatamente, con rendimento quasi quantitativo, a prodotti puri.

Tanto col metodo trovato da Bamberger, quanto col nostro, si ottengono come prodotti secondari, le aldeidi libere e nitrato di diazobenzolo. Queste due sostanze si originano in entrambi i casi certamente per idrolisi dell'idrazione e nella successiva diazotazione della fenilidrazina,



come ha ammesso Bamberger a proposito della sua reazione.

(1) E. Bamberger, B. 33, 1781 e B. 34, 2023.

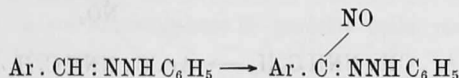
(2) R. Ciusa, Rend. Acc. Linc., 17, I, 371.

(3) V. Meyer, B. 21, 11. E. Bamberger, O. Schmidt e H. Levinstein, B. 33, 2043.

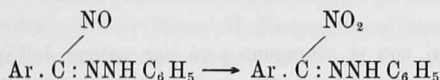
(4) E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 57 e 92.

(5) E. Bamberger e Grob, B. 34, 2017; E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 347.

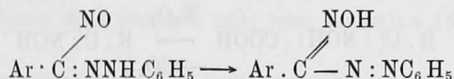
Secondo E. Bamberger (1) nell'azione dell'acido nitroso, in qualsiasi maniera esso si faccia agire sugli aldeidoidrazoni si forma sempre come prodotto intermedio il nitroso derivato



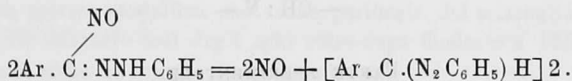
il quale in parte vien ulteriormente ossidato a nitroidrazone,



in parte si trasforma nell'azossima corrispondente



ed in parte per eliminazione del NO dà luogo alla formazione dei differenti prodotti di ossidazione



Questi prodotti di ossidazione come ha trovato Bamberger (2) si ottengono *sempre* in qualsiasi condizione si faccia agire l'acido nitroso.

Nel nostro caso il passaggio dell'idrazone a nitroidrazone è, come abbiamo detto, quasi quantitativo: la quantità di dibenzaldifenilidrotetrazone è di qualche centigrammo su 20 gr. di idrazone; sicchè si può ammettere che l'ipoazotide agisca direttamente ed unicamente nitrando.

Ad ogni modo del meccanismo della reazione avremo occasione di parlare a proposito di altre esperienze in corso; però fin da ora facciamo notare che il gruppo nitrico sostituisce l'atomo di idrogeno metinico. Ciò dà una prova ulteriore della peculiare attività di questo atomo di idrogeno, attività che si manifesta e nella formazione dei composti formazilici (3) e nella formazione dei nitrosoidrazoni per azione dell'acido nitroso (4) e nell'ossidazione per azione dell'ossigeno atmosferico in ambiente alcalino (5).

(1) E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 347.

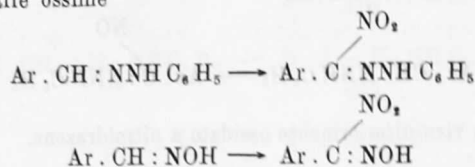
(2) Id. Id. B. 36, 61.

(3) H. Pechmann, B. 27, 320.

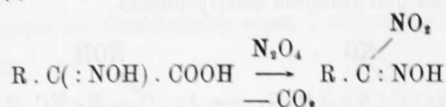
(4) E. Bamberger, loc. cit.

(5) H. Biltz. An. d. Ch. 305, 170.

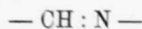
I nitroidrazoni, che come è noto sono solubili negli alcali e riprecipitabili cogli acidi e sono pseudo acidi, stanno agli idrazoni come gli acidi nitrolici stanno alle ossime



Questi ultimi non si ottengono però per azione dell'ipoazotide sull'ossima, ma con una reazione molto simile per azione dell'ipoazotide sugli α -isonitrosoacidi (1)

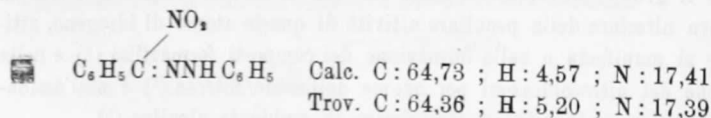


Stiamo estendendo queste ricerche agli aldeidofenilidrazoni della serie grassa e ad altri derivati aldeidici contenenti l'aggruppamento



PARTE SPERIMENTALE.

1° Alla soluzione di gr. 10 di benzalfenilidrazone in 360 ccm. di etere anidro furono aggiunti due ccm di ipoazotide. Si notò quasi subito la formazione di aghi sottilissimi, mentre la soluzione imbruniva leggermente. Si filtrò dopo due ore e si distillò l'etere. Rimase una sostanza rosso-bruna che stemperata con poco alcool si ruppe in una massa cristallina rosso-viva. Dopo una cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool (2), si ottennero degli splendidi cristalli rosso-rubino fondenti esattamente a 102-103°. gr. 0,1372 di sost. diedero gr. 0,3238 di CO₂ e gr. 0,0643 di H₂O. gr. 0,1199 di sost. diedero 17,7 cm. di N (t = 11° p = 751)



Questo fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica dà, come ha trovato Bamberger, con acido solforico concentrato una colorazione rosso-sangue che

(1) G. Ponzio, Gazz. Ch. It., 1903, I, 508.

(2) Tutti i nitroidrazoni da noi preparati si purificano molto bene da un miscuglio di alcool e benzolo sciogliendoli prima in poco benzolo ed aggiungendo poi il doppio volume di alcool.

passa immediatamente al rosso-violetto e successivamente al violetto intenso. Si scompone conservato a lungo anche in essicatore, e più rapidamente in presenza di vapori nitrosi.

Nell'alcool in cui fu stemperato il prodotto della reazione fu riconosciuta l'aldeide benzoica.

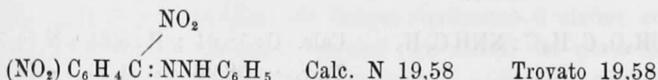
La sostanza cristallina che si forma immediatamente dopo l'aggiunta dell'ipoazotide esplodeva per riscaldamento. Trattata sul filtro stesso con acqua lasciava un residuo giallo-canarino insolubile in alcool, poco solubile in benzolo e fondente a 180° come il dibenzaldifenilidrotetrazone di Minunni (1): si scioglieva in acido solforico conc. con colorazione violetta. Da 20 gr. di idrazone, due preparazioni, si ottennero gr. 0,07 di sostanza.

La soluzione acquosa conteneva nitrato di diazobenzolo: trattata con soluzione alcalina di β -naftolo diede un precipitato rosso, che cristallizzato dall'alcool si ottenne sotto forma di aghi rossi fondenti a 138° come il benzolazo- β -naftolo.

2° Alla soluzione di gr. 9 di *m*-nitrobenzalidrazone sciolti in 360 ccm di etere anidro si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Non si ebbe alcun precipitato.

Distillato l'etere dopo due ore e ripreso il residuo rosso-vino con alcool, si ebbe una polvere cristallina che venne purificata dal miscuglio di alcool e benzolo. Si ottennero così degli aghi rosso-cupo fondenti a 135° con decomposizione, come ha trovato Bamberger (l. c.).

gr. 0,1209 di sost. diedero ccm, 21,7 di N ($t = 30^\circ$ $p = 764$ mm)



Il rendimento in nitroidrazone è quantitativo.

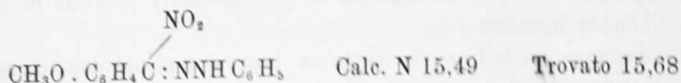
3° Alla soluzione di gr. 9 di ainsalfenilidrazone sciolti in 360 ccm di etere anidro, si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Si notò immediatamente un leggero intorbidamento. Dopo due ore si filtrò e si distillò l'etere. Il residuo fu ripreso con etere e cristallizzato una prima volta dall'alcool. In questa maniera si poté separare una piccola quantità di una sostanza, gr. 0,06 pochissimo solubili in alcool bollente e che cristallizzò da molto alcool sotto forma di aghi rosso-bruni appiattiti fondenti esattamente a 147°. Il punto di fusione di questa sostanza coincide con quello dato da E. Bamberger per la fenilazoanisaldossima; ma la solubilità nei diversi solventi ed il colore fanno escludere che nel nostro caso si trattasse di una tale sostanza.

Il nitroidrazone cristallizzato una prima volta dall'alcool fu purificato cristallizzandolo dal miscuglio di alcool e benzolo, e si ottenne sotto forma

(1) Gazz. Chim. Ital. 22, 2°, 228, 1892, Pechmann, a cui dagli autori si attribuisce la scoperta di questo corpo, ha pubblicato la nota relativa nel 1893. B. 26, 1045, vedi anche G. 27, II, 217.

di aghi rossi fondenti a 113°. Anche le altre proprietà coincidono con quelle date da Bamberger.

gr. 0,1644 di sost. diedero ccm 23,9 di N ($t = 30$, $p = 756$ mm)

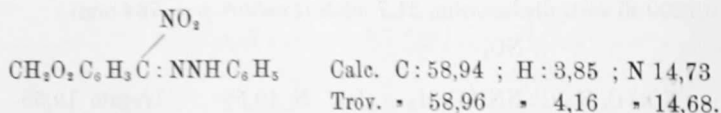


La quantità di sostanza rimasta sul filtro dopo filtrato il miscuglio della reazione è addirittura trascurabile. Si potè riconoscere la presenza di un sale diazoico.

4° Alla soluzione di gr. 9 di piperonalfenilidrazone in 360 ccm di etere anidro si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Si notò anche qui la formazione di un leggerissimo precipitato. Distillato dopo due ore l'etere e ripreso il residuo rosso-vino con alcool si ottenne il nitroidrazone sotto forma di una polvere cristallina rossa. Purificato col solito metodo, cristallizzandolo da un miscuglio di benzolo ed alcool, questo nitroidrazone, che non era ancora noto, si presentò sotto forma di aghi prismatici rosso-rubino fondenti a 119°, poco solubili in alcool a caldo, pochissimo a freddo, solubilissimi in benzolo ed in etere, poco solubili in ligroina.

gr. 0,2085 di sost. diedero gr. 0,4508 di CO_2 e gr. 0,0782 di H_2O

gr. 0,2004 di sost. diedero 26 ccm di N ($t = 23$ ° $p = 763$ mm)



Il fenilidrazone dell'aldeide metilendiossifenilnitroformica si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione violetta che passa al rosso; si scioglie negli alcali con colorazione rosso-scura e riprecipita cogli acidi; dalla soluzione in potassa per aggiunta di un eccesso di potassa concentrata si ha il sale potassico sotto forma di una polvere cristallina giallo-oro.

Sul filtro dove si filtrò l'etere della reazione si poterono osservare tracce di una sostanza diazoica (nitrato di diazobenzolo).

Il rendimento in nitroidrazone è quasi quantitativo.

Nell'alcool di stemperamento si distingueva un debole odore di piperonalia.