

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

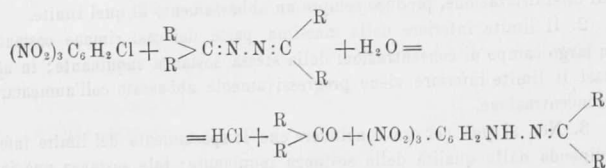
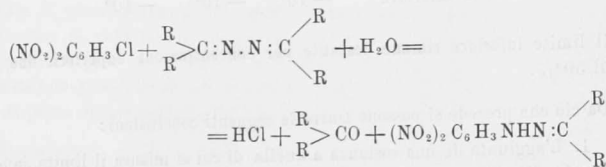
Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni.* Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulle relazioni del  $\alpha$ -benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate.* Nota di R. CIUSA e U. PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

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

In alcune Note precedenti ho mostrato come sia possibile ottenere assai facilmente i dinitro- e trinitrofenilidrazoni di aldeidi e chetoni, facendo reagire in soluzione alcoolica rispettivamente il 1, 2, 4 -clorodinitrobenzolo ed il cloruro di picrile sulle corrispondenti azine:



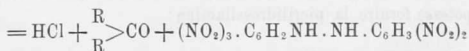
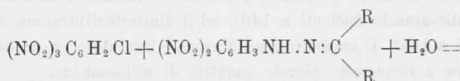
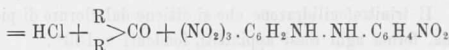
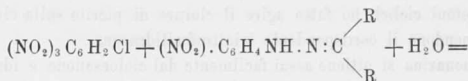
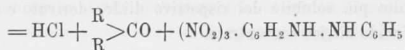
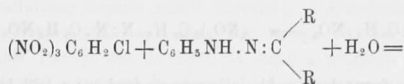
Si comportano ugualmente le azine grasse e le aromatiche. Questa reazione è assai generale e può ricevere diverse applicazioni (2).

Oltre che colle azine, il cloruro di picrile reagisce coi fenil-, p-nitrofenil-, e 1, 4 -dinitrofenilidrazoni alifatici, fornendo rispettivamente, con

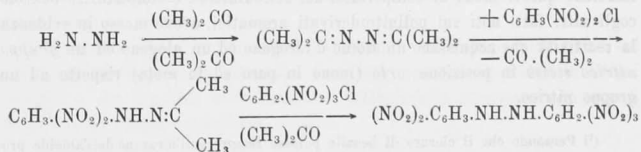
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XV, ser. 2<sup>a</sup>, 238; vol. XVI, ser. 2<sup>a</sup>, 133.

una reazione del tutto analoga, il 2, 4, 6 -trinitro-, 2, 4, 6, 4' -tetra-nitro-, e 2, 4, 6, 2', 4' -pentanitroidrazobenzolo:



Il cloruro di picrile non reagisce però sul trinitrofenilidrazione dell'acetone per dare, come sarebbe da aspettarsi, l'esanitroidrazobenzolo. Il pentanitroidrazobenzolo era stato preparato contemporaneamente a me per altre vie da E. Grandmougin (<sup>1</sup>). Di questa sostanza, applicando successivamente la reazione da me trovata, se ne può fare una sintesi graduale assai elegante partendo dall'idrazina:



Il tetranitroidrazobenzolo, già descritto nella Nota precedente, fornisce un sale bipotassico  $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{O}_8 \text{N}_6 \text{K}_2$ , che forma degli aghetti scuri a riflessi

(<sup>1</sup>) Berichte d. 39, 4384; vedi anche Hans Leemann, *Inaugural-Dissertation*, Zürich, 1908.

violacei, e per ossidazione con acido nitrico concentrato ( $d=1,42$ ), si trasforma nel tetranitrozobenzolo



Quest'ultima sostanza forma degli aghi giallo-arancio fondenti a 163-164°, è molto più solubile del rispettivo diidro derivato e si cristallizza inalterato dall'acido nitrico concentrato.

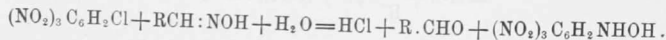
Per vedere se era possibile estendere questa reazione anche ai derivati idrazinici dei chetoni ciclici, ho fatto agire il cloruro di picrile sulla cicloesanonazina ottenendone il corrispondente trinitrofenilidrazone.

La cicloesanonazina si ottiene assai facilmente dal cicloesanone e idrato di idrazina: fonde a 35° e bolle a 165° a 25 mm. di pressione.

Il trinitrofenilidrazone che si ottiene dal cloruro di picrile e cicloesanonazina, forma aghi rossi appiattiti, fondenti a 133°.

Del cicloesanone ho anche preparato, col metodo comune, il mononitro-idrazone, aghi giallo-arancio fondenti a 146°, ed il dinitrofenilidrazone, aghi giallo-oro fondenti a 145°. Il mononitrofenilidrazone è insolubile in acqua, e si presta assai bene a riconoscere piccole quantità di cicloesanone.

Ho anche voluto vedere se il cloruro di picrile reagendo sulle ossime potesse fornire la picrilidrossilamina:



Per azione del cloruro di picrile sulla benzaldossima in soluzione alcoolica, ho ottenuto acido cloridrico e benzaldeide; invece della picrilidrossilamina ho ottenuto picramide. Lo studio di questa reazione sarà continuato (1).

Nella prima Nota sullo stesso argomento della presente (2), mettendo in relazione questo modo di comportarsi del clorodinitro-, e clorotrinitro-benzolo cogli altri fatti noti sui polinitroderivati aromatici, avevo messo in evidenza la reattività che acquistano un atomo d'idrogeno od un alogeno od un *gruppo nitrico stesso* in posizione *orto* (meno in *para* ed in *meta*) rispetto ad un gruppo nitrico.

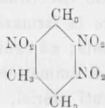
(1) Pensando che il cloruro di benzile potesse reagire sull'idrazone dell'aldeide propionica in modo analogo al cloruro di picrile, e fornire la benzilfenilidraziona simmetrica.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , ho fatto agire le due sostanze in soluzione alcoolica. Si mette in libertà una certa quantità di aldeide; si ottiene però scatolo, un'altra sostanza di natura indolica che sembra essere un benzilscatolo e diverse sostanze basiche. Questa reazione forma attualmente oggetto delle mie ricerche.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVI, 2°, 133.

G. Bruni (1), nelle sue ricerche sulla dissociazione dei nitroderivati aromatici, trova che, perchè la dissociazione si manifesti è necessario un atomo di idrogeno libero nella molecola. Infatti mentre il trinitromesitilene non è in soluzione formica affatto dissociato, lo sono fortemente il dinitrometilene, il trinitro-p-xilolo ecc., ecc., che ancora contengono un atomo di idrogeno libero. Per ciò che ho detto più sopra a proposito del contegno speciale che assumono un atomo di idrogeno, od un alogeno, od un *gruppo nitrico stesso* in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico, è naturale domandarsi se un polinitroderivato aromatico, che non contenga un atomo di idrogeno libero, ma che abbia un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico sia dissociato in un solvente molto dissociante.

Il trinitropseudocumolo



che si trova in tali condizioni, e che ho studiato sotto questo punto di vista, si è mostrato in acido formico bollente fortemente dissociato.

Solv. in gr.	Sost. gr.	Conc.	<i>d</i>	M
18,08	0,0717	0,3966	0,105	128,4
"	0,1463	0,8092	0,195	141
"	0,2893	1,60	0,36	151

$$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6(\text{NO}_2)_3 = 255.$$

A contatto degli alcali. poi. il trinitropseudocumolo dà acido nitroso, come pure dà acido nitroso bollito a lungo con acqua. Si comporta dunque come tutti gli o-dinitro derivati che hanno uno dei gruppi nitrici che funziona come un alogeno.

Ho pure cercato di riconoscere il prodotto dell'azione degli alcali sul trinitropseudocumolo: si ottengono però delle sostanze insolubili in tutti i solventi e che bruciano difficilmente. I dettagli delle esperienze ed i numeri delle analisi saranno pubblicati altrove.

(1) Gazzetta Chimica Ital., 30, 2°, 76, 317; 34, 2°, 479.

(2) La costante ebullioscopica  $k=34$ , è quella determinata da Bruni (Gazz. Chimica, 1900, pag. 317). Beckmann, che l'ha determinata più tardi, ha trovato un valore inferiore  $k=24$ . Io ho fatto alcune determinazioni della costante per controllo, adoperando come sostanze normali il benzile ed il trifenilmetano, ed ottenni dei numeri la cui media è 34.

Le proprietà del trinitropseudocumolo sono, secondo me, per la spiegazione della dissociazione dei polinitroderivati aromatici di non lieve importanza.

Le ipotesi che si fanno per spiegare questa dissociazione sono:

1. Formazione di un composto d'addizione, dissociabile, del nitroderivato col solvente.
2. Trasformazione del gruppo nitrico in isonitrico



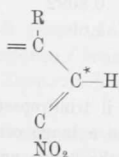
mediante un atomo di idrogeno mobile.

3. Dissociazione diretta di un atomo (o più atomi) di idrogeno del nucleo aromatico, sotto l'influenza dei gruppi nitrici. (Ipotesi di v. Meyer).

Contro l'ipotesi 1) sta il fatto che Bruni, mediante la curva di congelamento non ha potuto confermare la formazione di un composto d'addizione tra acido formico e cloronitrobenzolo; ad ogni modo, se la non dissociazione del trinitromesitilene può spiegarsi ammettendo che il composto d'addizione non possa formarsi per impedimenti sterici, tali considerazioni potrebbero farsi anche, per le stesse ragioni, per il trinitropseudocumolo, che invece è dissociato.

Le ipotesi 2) e 3) vengono immediatamente abbattute dalla dissociazione del trinitropseudocumolo che non contiene più alcun atomo di idrogeno libero nel nucleo.

Nella Nota precedente, su citata, per spiegare la dissociazione in questione, avevo espresso l'idea che in un nitroderivato aromatico,

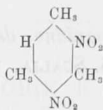


l'atomo di idrogeno, od un alogeno, od un gruppo nitrico stesso uniti all'atomo di carbonio segnato con asterisco si trovino in soluzione, in un solvente dissociante, allo stato di ione. Il gruppo metilico sarebbe unito allo stesso atomo di carbonio nello stesso modo con cui è unito, per es. nel toluolo, e ciò spiegherebbe perchè il trinitromesitilene non è dissociato.

Si potrebbe ammettere che sotto l'influenza del gruppo nitrico, la quarta valenza libera dell'atomo di carbonio segnato con asterisco, diventi una valenza speciale, e che si rivelerebbe come tale quando venga saturata da un atomo di idrogeno, di un alogeno, di un gruppo nitrico, e quindi anche, con ogni probabilità, da un gruppo negativo; non invece quando venga saturata da un alchile.

Questa valenza dissociabile sarebbe la « *Carbonium valenz* » di von Baeyer <sup>(1)</sup> e che ricorda pure la valenza che lega uno dei due atomi di cloro nei chetocloruri di F. Strauss <sup>(2)</sup>.

Dico subito, che mentre questo modo di vedere può servire bene a spiegare molti dei fatti inerenti alla dissociazione dei nitroderivati, non solo, ma a spiegarne il contegno coi diversi reattivi, non è sufficiente a spiegare per esempio la dissociazione del dinitromesitilene



in cui l'atomo di idrogeno libero si trova in posizione *meta* rispetto ai gruppi nitrici, nelle stesse condizioni quindi di un gruppo  $\text{NO}_2$ , rispetto agli altri gruppi nitrici del trinitromesitilene che non è dissociato, a meno che non si voglia ammettere, ciò che non è improbabile, che le cause che generano la dissociazione in questione sieno parecchie, o che l'influenza che esercitano i gruppi nitrici sia più intensa sugli atomi di idrogeno, che non sugli altri radicali.

Comunque si interpretino le cose, la dissociazione del trinitropseudo-cumolo mostra una volta di più come sieno delicate tutte le questioni inerenti ai nitroderivati aromatici, che appartengono ai corpi più interessanti della chimica organica.

La regola che « perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato è necessario un atomo di idrogeno mobile nel nucleo », va così trasformata:

« Perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato è necessario un atomo di idrogeno libero nel nucleo, oppure un gruppo nitrico stesso in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico » <sup>(3)</sup>.

Rimane ora a risolvere la questione se tra la proprietà dei polinitroderivati aromatici di dare come è noto dei composti di addizione, e quella di essere dissociati, vi sia o no una relazione. A questo scopo ho intenzione di iniziare delle ricerche nel prossimo anno accademico.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

<sup>(1)</sup> Berichte, 38, 572.

<sup>(2)</sup> Berichte, 42, 1804.

<sup>(3)</sup> Io credo che la dissociazione si verifichi anche quando in posizione *orto* rispetto ad un gruppo nitrico si trovi un alogeno ed in generale un radicale negativo; i quali radicali in vicinanza del gruppo nitrico acquistano tutti una reattività particolare.