

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Ricerche sugli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente uno di noi (Ciusa) ha mostrato come il metilfenilidrazione della m-nitro-, e p-nitrobenzaldeide sieno capaci di esistere ciascuno in due modificazioni cromoisomere ⁽²⁾. Tale proprietà non è speciale per questi idrazoni, ma come sarà più ampiamente detto in una prossima Nota, tutti gli idrazoni delle aldeide aromatiche nitrate possono esistere in due o tre modificazioni cromoisomere: alcune di queste modificazioni assai spesso mancano, sicchè la maggior parte dei fenilidrazoni delle aldeide nitrate su accennate si conoscono in una sola forma.

Per aver maggiori dati sull'argomento abbiamo voluto vedere se la proprietà di fornire dei cromoisomeri persiste quando negli aldeidofenilidrazoni il gruppo nitrico entra nel resto fenilidrazinico. I nitrofenilidrazoni studiati furono, perchè più accessibili, i p-nitrofenilidrazoni.

Nella letteratura sono descritti il p-nitrofenilidrazione del glucosio e del mannosio come capaci di esistere ciascuno in due modificazioni (dello stesso colore) ⁽³⁾. Noi però, almeno per ora, non abbiamo creduto occuparci di questi idrazoni, perchè la causa della loro isomeria, assai verosimilmente, è di un ordine completamente differente da quella dei p-nitrofenilidrazoni che formano oggetto della presente Nota.

Inoltre E. Bamberger descrive tutta una serie di nitrofenilidrazoni capaci di esistere in due modificazioni cromoisomere. Tali idrazoni si ottengono per azione dell'o-, m- e p-nitrodiazobenzolo sull'etere benzoilacetico, e sono da considerarsi come i nitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoilformica:



Secondo Bamberger l'isomeria è dovuta al doppio legame carbonio-azoto ⁽⁴⁾.

È pure da ricordare che il p-nitrofenilidrazione della m-nitroanisaldeide quando è perfettamente secco è giallo: diventa invece rosso appena tolto dall'essiccatore ⁽⁵⁾.

I p-nitrofenilidrazoni studiati da noi furono quelli delle aldeidi benzoica o-, m-, p-nitrobenzoica e anisica. Tutti, ad eccezione del p-nitrofenilidrazione

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

⁽²⁾ R. Ciusa e M. Padoa. *Questi Rendiconti*, vol. XVIII, 2°, pag. 621.

⁽³⁾ W. A. van Ekenstein e I. I. Blanksma, *Rec. trav.*, 22, 434.

⁽⁴⁾ E. Bamberger e O. Schmidt, *Berichte*, 34, 2001.

⁽⁵⁾ R. Ciusa, *Gazzetta chimica*, 37, 2. *Questi Rendiconti*, pag.

dell'aldeide anisica, furono ottenuti in due modificazioni, quello dell'aldeide benzoica in tre modificazioni.

Il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide fu preparato da Ellis Hyde (1) e descritto come formato da cristalli rossi fondenti a 190° (il punto di fusione dato è 90°, evidentemente per un errore di stampa). Più tardi Biltz lo descrive come formato da scagliette brune fondenti a 192°-193° (2).

Il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si ottiene infatti sotto forma di aghi appiattiti giallo-bruni: se però il prodotto grezzo così ottenuto si cristallizza dall'alcool bollendolo con carbone animale fino a punto di fusione costante, si ottiene sotto forma di aghetti aranciati fondenti a 195°-196° (3).

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C: 64,72; H: 4,56. Trovato C: 64,52; H: 4,50.

Se questo idrazone sciolto in alcool vien precipitato a *caldo* con acqua si trasforma nella modificazione *gialla*. Questa modificazione fonde a 195° e si presenta sotto forma di squamette gialle splendenti.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C: 64,72; H: 4,56. Trovato C: 64,48; H: 4,73.

Se la precipitazione della soluzione alcoolica della forma aranciata si fa a *freddo* si ottiene la forma *rossa*: anzi se non si raffredda troppo fortemente si può osservare benissimo che il precipitato è, appena formatosi, giallo, e diventa rosso nello spazio di due tre minuti. Questa modificazione si presenta sotto forma di aghetti o scagliette rosse: scaldata nel tubicino a 140° diventa gialla e fonde a 194°.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato C: 64,72; H: 4,56. Trovato C: 64,86; H: 4,79.

Per cristallizzazione dai diversi solventi della forma rossa o della gialla si ottiene sempre la forma aranciata. La rossa si trasforma però appena viene a contatto del solvente a caldo prima nella modificazione gialla; questa poi si scioglie e cristallizza nella forma arancio. Se la forma rossa si lascia a contatto dei diversi solventi alla temperatura ordinaria, si trasforma a poco a poco nella gialla. La modificazione rossa si trasforma pure nella gialla se si

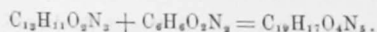
(1) Berichte, 32, 1813.

(2) Ann. 324, 321; vedi anche Rec. trav., 24, 33.

(3) Avendo adoperato per la preparazione del p-nitrofenilidrazone in questione un campione di p-nitrofenilidrazina conservata in vaso non chiuso alla lampada da oltre due anni, abbiamo ottenuto una sostanza giallo-arancio fondente a 167° e che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formula $C_{13}H_{11}O_2N_3$:

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Calcolato	C: 60,15	H: 4,48	N 18,48
Trovato	C: 60,00 59,90	H: 4,51 4,72	N 18,82

Tale sostanza $C_{13}H_{11}O_2N_3$ non è altro che il prodotto di addizione del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide colla p-nitroanilina contenuta come impurezza nella p-nitrofenilidrazina adoperata:



riscalda all'ebullizione il liquido acquoso-alcoolico da cui si ottiene, ed in cui per riscaldamento non si scioglie. La forma rossa sciolta rapidamente nei solventi, p. es. in alcool impartisce a questo una colorazione gialla più oscura di quella che si ottiene sciogliendo una eguale quantità della modificazione gialla: da una tale soluzione si separa la forma aranciata, ma alquanto più oscura e tendente al rosso di quella che si ottiene purificando l'idrazone grezzo con carbone animale.

In alcool metilico si può osservare che la soluzione a caldo di una qualunque delle modificazioni è molto più intensamente colorata che non a freddo: comunque si operi l'idrazone cristallizza sotto forma di aghetti aranciati.

Dalla formamide cristallizza esclusivamente la forma rossa.

La modificazione gialla si può trasformare nella rossa precipitandone la soluzione alcoolica con acqua a freddo, oppure cristallizzandola dalla formamide: *si può quindi trasformare una modificazione nell'altra a piacere.*

Il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide esiste quindi in due modificazioni cromoisomere, una gialla ed una rossa: esiste poi una (o più?) modificazione intermedia arancio, miscuglio, o combinazione delle due forme o soluzione solida.

Ellis Hyde ha ottenuto questo idrazone nella modificazione rossa assai probabilmente precipitandolo a freddo dalla soluzione alcoolica; oppure preparandolo aggiungendo a freddo la soluzione della p-nitrofenilidrazina in acido acetico al 50 %, alla soluzione dell'aldeide parimenti in acido acetico al 50 %, nelle quali condizioni si forma immediatamente la modificazione gialla che passa quasi subito alla rossa.

Data la facilità colla quale una modificazione si trasforma nell'altra non abbiamo creduto fare alcuna determinazione della grandezza molecolare.

Il p-nitrofenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide è stato già descritto precedentemente come formato da prismi rossi fondenti a 263° (1).

Noi l'abbiamo ottenuto ricristallizzandolo dall'acido acetico glaciale sotto forma di aghi rosso-arancio.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,09; H: 3,64.

Questo nitroidrazone riscaldato nel tubicino diventa nettamente rosso a 190° e fonde a 250°-251°.

Questa forma sciolta in alcool e precipitata a caldo o a freddo con acqua si trasforma nella modificazione giallo-arancio.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,48; H: 3,75.

Fonde alla stessa temperatura 250°-251°.

(1) Ann. chim. Phys. (8), 6, 408.

Questa modificazione gialla per cristallizzazione dell'acido acetico si trasforma nella precedente. Per cristallizzazione della modificazione rosso-arancio dell'alcool si ottiene la modificazione giallo-arancio.

Il p-nitrofenilidrazone della m-nitrobenzaldeide, già descritto da Hellis Hyde (l. c.), cristallizza dall'acido acetico sotto forma di cristalli rosso-aranciato fondenti a 250°-251°.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,46; H: 3,77

Sciolto in alcool e precipitato con acqua si trasforma nella modificazione gialla che fonde a 248°.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,38; H: 3,74

Questa forma per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale si trasforma nella forma rosso-aranciata; riscaldata nel tubicino a 130° acquista una colorazione sempre più intensa: giallo-aranciato → rosso-aranciato → rossa. Per raffreddamento si ha la colorazione primitiva. Evidentemente qui si ha a che fare con un caso di *termocromia* (¹), che noi abbiamo osservato anche negli altri idrazoni, ma non così marcatamente come in questo caso.

Il p-nitrofenilidrazone della p-nitrobenzaldeide fu descritto come formato da aghi appiattiti rosso-violetti lucenti (Ellis Hyde, l. c.): noi l'abbiamo ottenuto, cristallizzandolo dall'acido acetico glaciale sotto forma di scaglie rosso-mattone, fondenti a 247°.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,16; H: 3,79.

Anche questo idrazone per riscaldamento acquista una colorazione più intensa.

Precipitando la soluzione alcoolica con acqua, oppure per cristallizzazione dall'alcool si ottiene la forma giallo-aranciata che fonde a 245° e durante il riscaldamento non cambia colore.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Calcolato C: 54,54; H: 3,49. Trovato C: 54,50; H: 3,66.

Per cristallizzazione di questa forma dall'acido acetico glaciale si ha la modificazione rosso-mattone.

Il p-nitrofenilidrazone dell'aldeide anisica si ottiene sotto forma di aghetti rosso-violetti fondenti a 160°.

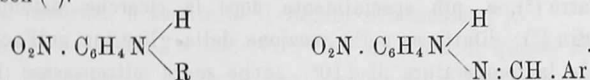
$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Calcolato C: 61,99; H: 4,79. Trovato C: 61,71; H: 4,92.

Non siamo riusciti ad ottenerlo in un'altra modificazione. Sciogliendo l'idrazone in alcool, e per aggiunta di acqua sia a caldo che a freddo si riottiene sempre la forma rossa. La soluzione in acetone è gialla: per ag-

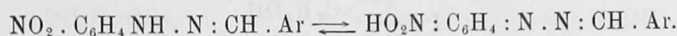
(¹) Ann. d. ch., 380, 17.

giunta d'acqua si ha un precipitato giallo che diventa immediatamente (in un minuto circa) rosso.

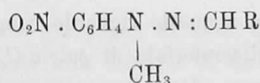
Una classe di sostanze che manifestano il fenomeno della *cromoisomeria*, e colle quali i p-nitrofenilidrazoni sono assai simili, è rappresentata dalle mononitroaniline studiate recentemente sotto questo punto di vista da A. Hantzsch (1).



Per i p-nitroidrazoni in questione si potrebbero fare quindi delle considerazioni analoghe a quelle, colle quali A. Hantzsch ha così genialmente chiarito la causa della cromoisomeria delle nitroaniline. Però nei p-fenilidrazoni, oltre che nel differente modo col quale vengono saturate le valenze secondarie del gruppo nitrico, la causa della cromoisomeria potrebbe essere ricercata anche nella possibilità di esistere in una forma chinoide (2).



Bisognerà perciò prendere in esame i nitrofenilmetilidrazoni:



nei quali il passaggio dalla forma benzoide alla chinoide è escluso.

Lo studio di queste sostanze formerà oggetto di ulteriori ricerche.

Chimica. — *Sul glicerofosfato sodico Poulenc, e sopra un acido glicerofosforico libero* (3). Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

L'importanza terapeutica che hanno assunto da qualche tempo i glicerofosfati, specialmente dopo le ricerche di Portes e Prunier (4), ha attirato l'attenzione dei chimici non soltanto sui loro caratteri analitici, ma, più recentemente, anche sulla loro fina struttura, e così, parecchi punti, prima oscuri, di questo interessante soggetto possono oggi dirsi ben chiariti.

Quando il glicerofosfato di calcio cominciava ad entrare nel dominio della terapia, Petit e Polonowski (5) segnarono, i primi, che i prodotti

(1) A. Hantzsch, *Berichte*, 43, 1662.

(2) Vedi a questo proposito le ricerche di Baly J., *Chem. Soc.*, 89, 982.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(4) *J. Pharm.* 29 [5] 393 (1894).

(5) *J. Pharm.* 30 [5] 193 (1894).