

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

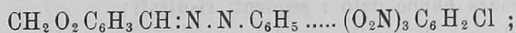
1911

dell'aldeide benzoica si addiziona con due molecole, quello del piperonalio con una molecola di cloruro di picrile.

2) Gli altri trinitrobenzolderivati si addizionano per due molecole soltanto al benzalidrazone, al cinnamilidenfenilidrazone ed al p-tolilbenzalidrazone. Tutti gli altri idrazoni, comunque sostituiti, si addizionano ad una sola molecola di nitroderivato. I metilfenilidrazoni danno dei composti di addizione assai instabili.

Riservandoci di tornare sopra l'argomento in una prossima Nota, da questi risultati ci par lecito concludere che con ogni probabilità una delle due molecole di trinitrobenzolderivato, che si addizionano al benzalidrazone, una si attacca al resto fenilico aldeidico: infatti introducendo in esso un gruppo nitrico il benzalidrazone perde la capacità di addizionare due molecole di cloruro di picrile (e di trinitrobenzolderivato in genere) ed il nitroidrazone che così si ottiene addiziona soltanto una molecola di cloruro di picrile di trinitrobenzolo ecc. ecc.; se vi si introduce un gruppo metossilico o diossimetilenico si conserva la capacità di addizionare 2 molecole di cloruro di picrile, ma non si addiziona più che una sola molecola di trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, trinitrofenolo ecc. In fondo tutto ciò sta in accordo con quanto ha trovato G. Bruni, col metodo termico, che il numero di molecole di cloruro di picrile che si addiziona ad un idrocarburo aromatico è al massimo uguale al numero di gruppi fenilici contenuti nell'idrocarburo (¹).

Per ciò che si riferisce alla seconda molecola di trinitrobenzolderivato si può, per considerazioni analoghe, escludere che essa si addiziona al resto fenilico idrazinico: il p-nitrofenilidrazone della benzaldeide si addiziona infatti ancora con due molecole di cloruro di picrile. Se si osserva poi che il metilfenilidrazone del piperonalio si addiziona con una molecola di cloruro di picrile, mentre il semplice fenilidrazone corrispondente si attacca a due molecole



e che in generale i metilfenilidrazoni forniscono dei composti d'addizione assai instabili si può dire senza tema di essere azzardati che la seconda molecola di trinitrobenzolderivato si attacca all'azoto secondario (terziario negli alchilfenilidrazoni, difenilidrazoni ecc).

(¹) G. Bruni • E. Ferrari, Chemischer Zeitung, 30, 658.

a) COMPOSTI COL CLORURO DI PICRILE.

Benzalfenilidrazone cloruro di picrile. $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Questa sostanza fu già descritta nella Nota precedente (1).

Piperonalfenilidrazone cloruro di picrile.

$CH_2O_2C_6H_3CH:N.NHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Benchè descritto nella Nota precedente questo prodotto fu analizzato un'altra volta

$CH_2O_2C_6H_3CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 42,45 ; H: 2,17
Trovato " 42,60 " 2,41

Aghi splendenti quasi neri fondenti a 123°.

Anisalfenilidrazone cloruro di picrile.

$CH_3OC_6H_4CH:N.NHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Anche questo è stato descritto nella stessa Nota: siccome non ne era stata fatta che una determinazione di azoto, dalla quale non è sempre lecito in queste sostanze dedurre la composizione, fu fatta la determinazione del carbonio e idrogeno

$CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 43,27 ; H: 2,49
Trovato " 43,74 " 2,75

Fonde a 92°.

p-Nitrofenilidrazone della benzaldeide cloruro di picrile.

$C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Si prepara mescolando assieme le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti.

$C_6H_5CH:NNHC_6H_4.NO_2.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato C: 44,11 ; H: 2,20
Trovato " 43,98 " 2,46

Aghetti rosso-carminio fondenti a 132°.

Benzalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.

$C_6H_5CH:N.N(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

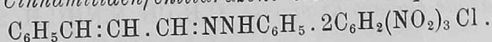
Si prepara come il precedente.

$C_6H_5CH:NN(CH_3)C_6H_5.2C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato N 15,81 ; Cl 10,05
Trovato N 15,91 " 10,30

Aghi rosso-scuro fondenti a 65°.

(1) Questi Rendiconti, R. Ciusa e C. Agostinelli, vol. XVI, 1°, 418.

Cinnamilidenfenilidrazone cloruro di picrile.

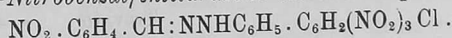


Descritto anche questo nella Nota precedente: ne fu fatto una determinazione di carbonio o idrogeno.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{NNHC}_6\text{H}_5.2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$	Calcolato	C: 45,18 ; H: 2,50
	Trovato	" 45,21 " 2,83

Fonde a 122-123° (1).

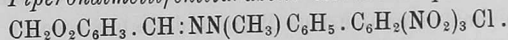
m-Nitrobenzalfenilidrazone cloruro di picrile.



$\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{NNHC}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$	Calcolato	C: 46,67 ; H: 2,66
	Trovato	" 46,92 " 3,01

Aghi rosso-scuro fondenti a 98°.

Piperonalmetilfenilidrazone cloruro di picrile.



$\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{NN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$	Calcolato	N: 13,95 ; Cl: 7,06
	Trovato	" 14,19 " 7,52

Aghi neri a riflessi violacei fondenti a 115°.

b) COMPOSTI CON ALTRI TRINITROBENZOLDERIVATI.

Benzalfenilidrazone trinitrobenzolo. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NNHC}_6\text{H}_5.2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3.$

Questo prodotto è stato già descritto precedentemente (2) come formato da una molecola di idrazone o una di trinitrobenzolo; in questi casi non basta fare soltanto la determinazione dell'azoto per decidere del numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si uniscono ad una sostanza pure azotata, specialmente quando la percentuale d'azoto dell'altro componente è abbastanza elevata come in questo caso (14,3 % di N), ma bisogna farne l'analisi completa.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2.$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	Calcolato	C: 55,74 ; H: 3,66
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2.2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	"	48,23 " 2,86
		Trovato	48,50 " 3,22

Aghi rosso-scuro fondenti a 134°.

(1) Nella Nota precedente per errore era stato scritto 112-113° invece di 122-123°.

(2) R. Ciusa, Gazz. Chim. it., 36, 2°. Recentemente anche J. J. Sudborough e S. H. Beard hanno descritto questo composto, Journ. Chem. Soc. 97, 773.

Benzalfenilidrazone trinitrotoluolo. $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

Anche per questo composto si può ripetere quello che si è detto per il precedente.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	Calcolato	C: 56,73	H: 4,02
$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_2CH_3$	"	" 49,92	" 3,22
	Trovato	" 50,08	" 3,78

Aghi appiattiti rosso-scuri fondenti a 84°.

Benzalfenilidrazone trinitrofenolo. $C_6H_5CH:NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vedi osservazione per i composti precedenti.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Calcolato	C: 53,53	H: 3,53
$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	"	" 45,87	" 2,75
	Trovato	" 46,04	" 2,99

Aghi nero-violacei fondenti a 117°.

o-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$			
$C_{13}H_{11}O_2N_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,22	H: 3,08
	Trovato	" 50,02	" 3,21

Aghi rosso-scuri fondenti a 132°.

Benzal-p-tolilfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_6H_5CH:N \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 49,05	H: 3,14
	Trovato	" 49,38	" 3,62

Scagliette nere lucenti fondenti a 142°.

Cinnamilidenfenilidrazone trinitrobenzolo.

$C_{15}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,00	H: 3,08
	Trovato	" 49,87	" 3,28

Aghi rosso-bruno fondenti a 167°.

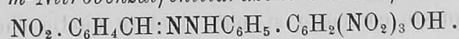
m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.

$(NO_2)C_6H_4CH:NNHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{13}H_{11}O_2N_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calcolato	C: 50,22	H: 3,08
	Trovato	" 50,65	" 3,34

Aghi rosso-scuri fondenti a 136°.

m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrofenolo.

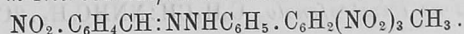


Già descritto in una Nota precedente: per maggior sicurezza ne fu fatta una determinazione di carbonio e idrogeno.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ Calcolato C: 48,51; H: 2,98
Trovato " 48,57 " 3,07

Aghetti marrone-scuro splendenti fondenti a 118°.

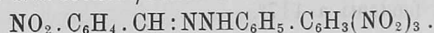
m-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrotoluolo.



$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ Calcolato C: 51,28; H: 3,41
Trovato " 51,38; H: 3,82

Aghi rossi fondenti a 105-106°.

p-Nitrobenzalfenilidrazone trinitrobenzolo.



$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ Calcolato C: 50,22; H: 3,08
Trovato " 50,62 " 2,96

Scagliette rosso-scure lucenti fondenti a 144°.

Anisalfenilidrazone trinitrobenzolo. $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3.$

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ Calcolato C: 54,64; H: 3,84
Trovato " 54,39 " 4,23

Aghi rosso-bruni fondenti a 113°.

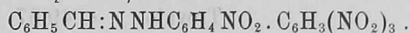
Piperonalfenilidrazone trinitrobenzolo.



$\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ Calcolato C: 52,98; H: 3,31
Trovato " 52,84 " 3,70

Aghi quasi neri a riflessi violacei fondenti a 147°.

Benzal-p-nitrofenilidrazone trinitrobenzolo.



$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ Calcolato C: 50,22; H: 3,08
Trovato " 50,24 " 3,57

Aghi rossi fondenti a 164-165°.

Furono anche preparati i composti d'addizione seguenti:

benzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi rosso-mattone; assai instabile;

piperonalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni a riflessi metallici; si scompone in essiccatore;

m-nitrobenzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni; si scompone per semplice lavaggio con alcool;

m-nitrobenzalmetilidrazone cloruro di picrile, id. id.

Dobbiamo inoltre ricordare che recentemente — queste ricerche erano già ultimate — J. J. Sudborough e S. H. Beard nelle loro ricerche sui prodotti d'addizione delle amine coi nitroderivati, hanno descritto oltre ad alcuni prodotti d'addizione descritti in questa Nota i composti: *acetofenonfenilidrazone trinitrobenzolo* $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$ e *acetofenilidrazone trinitrobenzolo* $(CH_3)_2C : NNHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ ⁽¹⁾ la cui composizione sta in perfetto accordo con quella dei composti descritti da noi.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecy-parissus*.
Formula del Santolinen-one $C^{10}H^{16}O$ ⁽²⁾. Nota III di L. FRANCESCONI e P. SCARAFIA, presentata dal Socio PATERNÒ.

- 1° Una idrossilamminossima di un composto carbonilico $C^{10}H^{16}O$.
- 2° Una ossima del medesimo composto.
- 3° Una ossima diversa dalla precedente, corrispondente ad un altro composto carbonilico.
- 4° Una idrossilammina semplice.
- 5° Terpene ed altri componenti l'essenza inalterati.

Le proprietà del primo composto sono le seguenti:

Cristallizza in grossi prismi massicci, lucenti: pochissimo solubile in acqua a freddo, poco a caldo; più solubile in alcool. più ancora in etere ed in etere acetico. Fonde a 190° e per riscaldamento a temperatura alquanto superiore si trasforma in un miscuglio dei suoi prodotti di ossidazione e di riduzione, cioè in una Diossima ed una Amminossima. L'acido nitroso vi agisce come ossidante e dà la Diossima, che si forma anche per azione dell'ossigeno dell'aria sulla soluzione alcoolica della base. Riduce il Fehling previo riscaldamento con acido cloridrico diluito.

La formazione dell'Idrossilamminossima dimostra:

1° Che nella essenza della S. Ch. è contenuto un composto carbonilico, probabilmente un chetone della formula $C^{10}H^{16}O$.

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 773.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari