

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

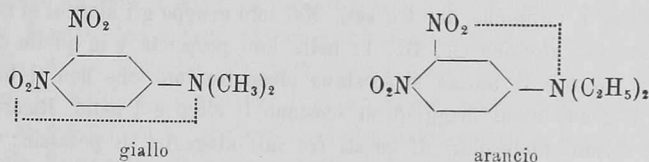
Chimica. — *Nitroderivati e nitroidrazoni* <sup>(1)</sup>. Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Un caso che può presentarsi in molte sostanze è che nella stessa molecola si trovino contemporaneamente gruppi nitrici e uno di quegli aggrupamenti caratteristici delle sostanze capaci d'addizionarsi ai nitroderivati. Qui mi limito a considerare sotto questo punto di vista le nitroaniline ed i nitroidrazoni aromatici.

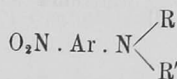
Il caso delle nitroaniline è stato, si può dire, trattato in questi ultimi tempi da A. Hantzsch <sup>(2)</sup>: queste nitroaniline esistono in diverse modificazioni di differente colore (*cromoisomeria*) o dello stesso colore (*omocromoisomeria*). In alcuni casi si presentano contemporaneamente le due isomerie.

La cromoisomeria delle nitroaniline può essere prodotta secondo Hantzsch da due differenti cause.

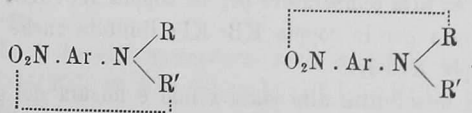
Nelle m-p-dinitroaniline a seconda che è il gruppo nitrico in posizione *para* o quello in *meta* che si unisce per valenze secondarie ai gruppi auxocromici si hanno i due cromoisomeri, per es.:



Nelle p-nitroaniline la causa della cromoisomeria, che è stata osservata soltanto in quelle a struttura *asimmetrica* della forma,



va ricercata nel fatto che al gruppo nitrico può essere unito per valenze secondarie uno o l'altro dei radicali RR' secondo lo schema



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

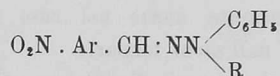
<sup>(2)</sup> A. Hantzsch e P. W. Robertson, *Berichte* 43, 106. Vedi anche A. Hantzsch e Meisenburg, *Berichte* 43, 95; A. Hantzsch, *Berichte* 43, 1651, 1662, 2512.

Se ora si osservano i fenilidrazoni, metilfenilidrazoni e difenilidrazoni delle tre nitrobenzaldeidi, si vede subito che la cromoisomeria presso gli idrazoni è un fenomeno ugualmente frequente come presso le nitroaniline.

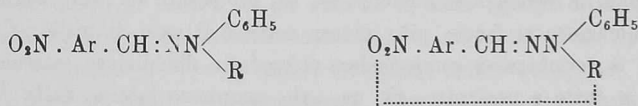
	Colore dei fenilidrazoni		Colore dei metilfenilidrazoni		Colore dei difenilidrazoni	
o-Nitrobenzaldeide	rosso-vivo	—	rosso-vivo	—	arancio	—
m- " "	— arancio	giallo?( <sup>1</sup> )	rosso ( <sup>2</sup> )	giallo	—	giallo-chiaro
p- " "	rosso-vivo	giallo( <sup>2</sup> )	rosso ( <sup>4</sup> )	giallo	—	giallo-bruno

A questi si possono aggiungere molti altri esempi: in generale gli idrazoni delle nitroaldeide aromatiche esistono nella forma rossa, gialla o arancio senza che queste differenti colorazioni possano sempre attribuirsi alla differente posizione del gruppo nitrico.

Secondo me per un nitroidrazione della forma



si può prevedere l'esistenza di due cromoisomeri in questo modo: che il nitroidrazione possa dar luogo o no ad un prodotto d'addizione interno secondo lo schema:



Tutte le proprietà degli idrazoni e dei nitroidrazoni si accordano infatti con questo modo di vedere.

Che la formazione di un composto d'addizione interno sia possibile, lo si può ammettere dalla tendenza spiccata degli idrazoni in genere a dare

(<sup>1</sup>) Il fenilidrazione della m-nitrobenzaldeide di color arancio non si riesce a sdoppiare nelle due forme gialla e rossa nelle quali esiste secondo ogni probabilità: sono riuscito ad ottenerlo soltanto in una forma un poco più gialla; la differenza di colore è però così poco marcata che non si può con sicurezza affermarne l'esistenza: non dispero di riuscire a separare le due forme.

(<sup>2</sup>) Il fenilidrazione del p-nitrobenzaldeide è descritto come formato da aghetti rossi: si può ottenere però in una forma gialla labilissima e la trasformazione di questa forma nella rossa, che avviene in pochi minuti, è uno dei fenomeni più interessanti della chimica.

(<sup>3</sup>) Forma meno stabile: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 621.

(<sup>4</sup>) Labilissimo: R. Ciusa e M. Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, id. id.

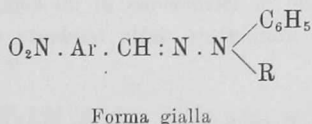
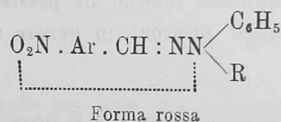
dei composti d'addizione coi derivati del trinitrobenzolo <sup>(1)</sup> dinitrobenzolo <sup>(2)</sup> e nitrobenzolo <sup>(3)</sup>.

In una mia Nota <sup>(4)</sup> sui prodotti d'addizione dei nitroderivati coi fenilidrazoni ammettendo che l'unione dei due componenti avviene per valenze secondarie, in modo che tali composti sono da considerarsi come i composti complessi organici <sup>(5)</sup>, ed osservando che a seconda che si introducono nel benzalfenilidrazone



dei gruppi differenti nel resto fenilico aldeidico, od all'idrogeno terziario o nel resto fenilico idrazinico si aggiungono due od una molecola di nitroderivato, sono arrivato alla conclusione che assai verosimilmente le due molecole di trinitrobenzolo si uniscono al benzalfenilidrazone — per valenze secondarie — una al gruppo fenilico aldeidico e l'altra all'azoto terziario. Per ciò mi pare giustificato l'aver ammesso che le valenze secondarie del gruppo nitrico vengono saturate, anche nel caso del prodotto d'addizione interno nei nitroidrazoni, dall'azoto terziario.

Per il fatto poi che i composti d'addizione su citati degli idrazoni coi nitroderivati aromatici sono sempre intensamente colorati — ciò che poi non è altro che un caso particolare di ciò che avviene quando entrano in gioco le valenze secondarie, la saturazione delle quali fa sì come si ammette ora o che appaia la colorazione come p. es. nei cromosali dei dinitrocarburi, o che la colorazione si faccia più intensa come è il caso di molti sali complessi — la forma rossa corrisponderà al prodotto d'addizione interno paragonabile in tutto e per tutto ad un sale complesso interno della chimica inorganica. La forma gialla corrisponderebbe invece ad una base di Schiff (colle quali si può paragonare un idrazone) e la cui colorazione sarebbe prodotta dalla presenza contemporanea dei gruppi cromosori C : N e NO<sub>2</sub>.



Potrà esistere una forma mista come in tanti casi analoghi studiati da Hantzsch, forma che qualche volta, come io credo che avvenga per il fenilidrazone della m-nitrobenzaldeide, corrisponderà a l'unica conosciuta.

<sup>(1)</sup> R. Ciusa, Gazz. XXXVI, 2°, 94; Rend. Acc. Lincei XVI, 1°, 409; id. id. vol. XX, 2°.

<sup>(2)</sup> R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei vol. XVI, 1°, 409.

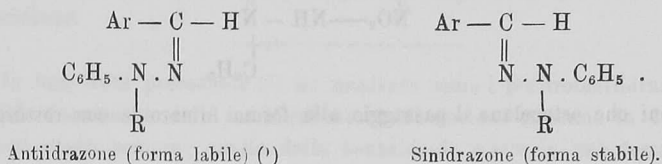
<sup>(3)</sup> R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei vol. XVII, 1°, 372.

<sup>(4)</sup> R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei vol. XX, 2°, pag. 377.

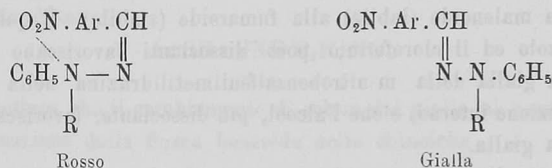
<sup>(5)</sup> Vedi a questo proposito R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, 2°.

Vi sono delle altre ragioni per le quali io credo che le cose debbano essere intese in questa maniera.

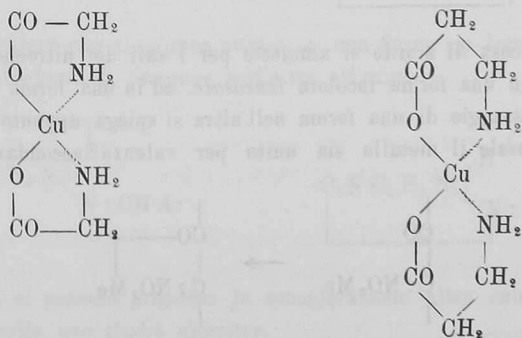
Gli idrazoni contengono un doppio legame C=N e quindi essi possono esistere secondo la teoria di Hantzsch e Werner in due forme stereoisomere.



Benchè questa isomeria non sia stata mai sviluppata così ampiamente come per le ossime, pure appare assai probabile che la formazione del composto d'addizione interno negli idrazoni delle nitroaldeidi possa essere accompagnata e favorita dalla disposizione degli atomi nello spazio, nel senso che alla forma rossa (composto d'addizione interno) spetti la configurazione malenoide, ed alla gialla la fumaroide

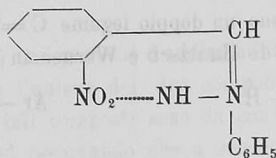


Con questo modo di vedere sta in accordo il fatto che gli idrazoni, fenil-, e metilfenilidrazone, dell'ortonitrobenzaldeide esistono nella sola forma rossa. Secondo Tschugaef e Werner infatti sarebbero più stabili quei sali complessi interni nei quali colla saturazione delle valenze secondarie si forma un anello a cinque od a sei atomi, come p. es. nel sale di rame della gli-cocolla e della β-alanina.



(1) Il benzilfenilidrazone esiste come è noto in due modificazioni delle quali, l'antiidrazone, PF 136° (Thiele e Pichard B. 31, 1240) si trasforma in pochi giorni nella forma ordinaria PF 156° stabile: il sinidrazone.

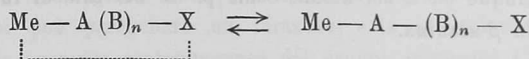
L'idrazione dell'o-nitrobenzaldeide si trova infatti in queste condizioni di stabilità



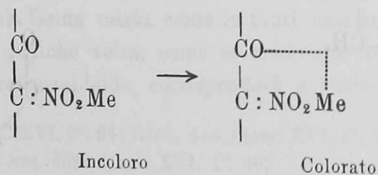
condizioni che ostacolano il passaggio alla forma fumaroide con rottura dell'anello.

L'obiezione che si può fare è però che nelle due m-nitrobenzalmetilfenilidrazione cromoisomere <sup>(1)</sup> una forma si può trasformare nell'altra per azione di determinati solventi: proprietà questa che secondo lo stesso Hahtzsch non si accorda col contegno dei corpi stereoisomeri. Bisogna però osservare che nel caso citato ci troviamo da una parte di fronte alla tendenza di questi nitroidrazoni a formare composti d'addizione interni, e dall'altra di fronte alla tendenza opposta degli idrazoni aromatici in genere a passare dalla forma malenoide (labile) alla fumaroide (stabile). È quindi naturale che il benzolo ed il cloroformio poco dissocianti favoriscano il passaggio della forma gialla della m-nitrobenzalfenilmetilidrazina nella rossa (composto d'addizione interno) e che l'alcool, più dissociante, favorisca il passaggio nella forma gialla.

La causa di questa cromoisomeria sarebbe dunque contemporaneamente isomeria geometrica ed isomeria di valenze, e corrisponderebbe sotto quest'ultimo punto di vista alla dissociazione intramolecolare che si ammette si verifichi in alcuni sali complessi interni della chimica inorganica quando cambia di colore col variare della temperatura



Qualche cosa di simile si ammette per i sali dei nitrochetoni. Questi sali esistono in una forma incolore *leucosale*, ed in una forma colorata *chromosale*; il passaggio di una forma nell'altra si spiega appunto ammettendo che nel cromosale il metallo sia unito per valenze secondarie al carbonile <sup>(2)</sup>



<sup>(1)</sup> R. Ciusa e M. Padoa, loc. cit.

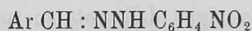
<sup>(2)</sup> A. Hantzsch, Berichte 40, 1523.

Non mi pare qui fuor di luogo ricordare che assai spesso l'isomeria geometrica dovuta al doppio legame C:C e N:N è accompagnata da una variazione della colorazione: non è inverosimile ammettere per una tale variazione di colore una causa analoga a quella ammessa per i nitroidrazoni in questione.

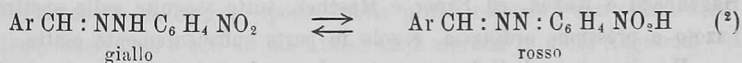
In una Nota precedente (1) ho mostrato come i p-nitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoica e delle tre nitrobenzaldeidi esistono ciascuno in due modificazioni cromoisomere: quelle della benzaldeide esiste in una terza (forma mista).

		Colore dei p-nitrofenilidrazoni		
	Benzaldeide	. . rosso	arancio	giallo
o-Nitro	"	. . rosso aranciato		giallo aranciato
m- "	"	. . rosso aranciato		giallo
p- "	"	. . rosso mattone		giallo aranciato

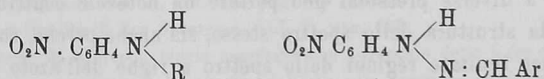
La spiegazione di questa cromoisomeria è meno facile perchè in un idrazione della forma



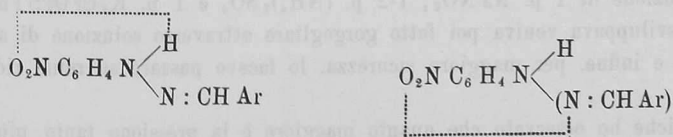
si può ammettere che il cambiamento di colore dal giallo al rosso sia dovuto alla trasformazione della forma benzoide nelle chinoiche



Se si paragonano alle p-nitroaniline di Hantzsch



si può ammettere che il gruppo nitrico in una forma sia legato per valenze secondarie all'atomo di idrogeno nell'altra all'azoto



Oltre queste si possono prendere in considerazione altre cause e perciò la questione merita uno studio ulteriore.

(1) R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, 1° sem., pag. 803.

(2) Baly J. Chem. Soc. 89, 982.