

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

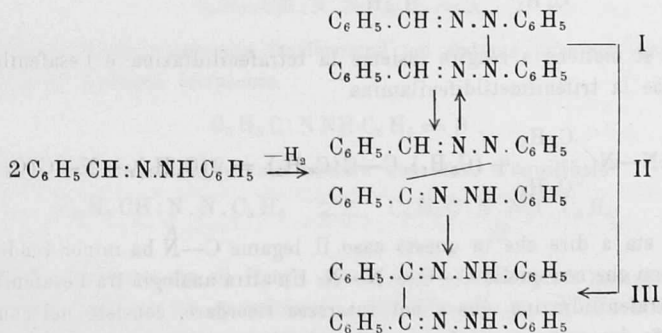
1913

NiCy₄K₂, in soluzione acquosa, al 4-5 %, può rappresentare addirittura un'esperienza di scuola, a proposito dei composti del nichel monovalente. La riduzione si compie infatti rapidamente a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente alla soluzione agitata del nichelocianuro piccoli pezzi di amalgama di sodio; il colore della soluzione passa in modo visibilissimo dal giallognolo al rosso intenso, e quest'ultimo, sospesa la riduzione, torna nuovamente al giallognolo per semplice agitazione in presenza dell'ossigeno atmosferico o per l'aggiunta, ad es., di poche gocce di acqua ossigenata. In parallelo può ancora mostrarsi che, mentre, per aggiunta di acidi diluiti, la soluzione gialla del comune nichelocianuro NiCy₄K₂ lascia precipitare il cianuro verdastro NiCy₂, dalla soluzione rossa ottenuta per riduzione precipita il cianuro rosso-aranciato NiCy, di cui si può subito dimostrare la facilissima ossidabilità aggiungendo un po' di acqua ossigenata che lo trasforma rapidamente nel cianuro verdastro NiCy₂.

Stiamo continuando le ricerche su questo argomento.

Chimica. — *Sulla trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nel deidrobenzaldifenilidrazone e nel benzilosazone*⁽¹⁾. Nota di R. CIUSA e B. TOSCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per ossidazione del benzaldifenilidrazone si ottengono, oltre ad altri prodotti, tre isomeri C₂₆H₁₂N₄: il dibenzaldifenilidrotetrazone I, il deidrobenzaldifenilidrazone II e l'osazone del benzile III⁽²⁾.



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

(²) G. Minunni, Gazz. (1892), 22 b, 217; (1896), 26 a, 441; (1897), 27 b, 219, 244, 277; (1899), 29 b, 420, 434, 437; E. Bamberger, Berichte, 34, 523, 2017; 36, 57, 92; H. v. Pechmann, Berichte, 26, 1045; 27, 2920; H. Ingle e H. H. Mann, Journ. of Chem. Soc. (1895), 606; Japp e Klingemann, Ann., 247, 222.

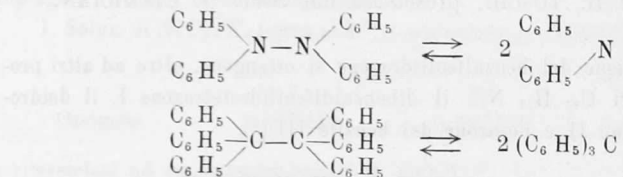
Ciò che però rende particolarmente interessanti questi prodotti d'ossidazione, è la proprietà, scoperta e studiata da G. Minunni, che ha il dibenzaldifenilidrotetrazone I, di potersi trasformare nel deidrobenzalfenilidrazone II e nell'osazone del benzile III. Il deidrobenzalfenilidrazone II, può ritrasformarsi nell'idrotetrazone I per azione dell'acido nitroso. Benchè non sia stato dimostrato direttamente, anche il deidroidrazone II ⁽¹⁾ può trasformarsi nell'osazone del benzile III.

Per la trasformazione dell'idrotetrazone in osazone del benzile, noi abbiamo trovato che è assai conveniente di far bollire per alcuni minuti l'idrotetrazone con acido cloridrico alcoolico: se si opera con una quantità sufficiente di alcool, si può osservare che l'idrotetrazone, dopo alcuni minuti, si scioglie, mentre contemporaneamente si separa l'osazone: il rendimento è buonissimo.

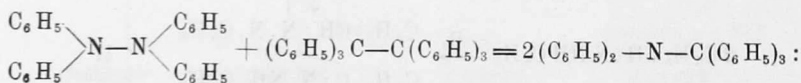
Queste trasposizioni sono di facilissima esecuzione: la spiegazione non è stata però, per quanto noi sappiamo, neanche tentata.

Le eleganti ricerche di Wieland sul contegno della tetrafenilidrazina e sulle analogie di questa coll'esafeniletano ⁽²⁾, a nostro avviso, chiariscono completamente il meccanismo di queste trasposizioni, non solo, ma quello di molte altre trasposizioni che con esse presentano una grande somiglianza.

La tetrafenilidrazina e l'esafeniletano sono dissociabili rispettivamente in azotodifenile ⁽³⁾ e trifenilmetile:



Se si mettono a reagire insieme la tetrafenilidrazina e l'esafeniletano, si ottiene la trifenilmetildifenilamina



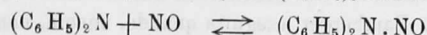
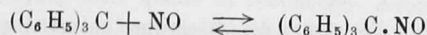
ciò che sta a dire che in questo caso il legame C—N ha minor tendenza a dissociarsi che non quello C—C e N—N. Un'altra analogia fra l'esafeniletano e la tetrafenilidrazina, che a noi interessa ricordare, consiste nel contegno di queste due sostanze di fronte all'ossido d'azoto. Per azione dell'ossido di

⁽¹⁾ Il deidrobenzalfenilidrazone è fortemente fototropo: saranno istituite delle esperienze per vedere se anche gli altri deidroidrazoni lo sieno, e in che grado.

⁽²⁾ Ann. 392, 127, 133, 156, 169, 186.

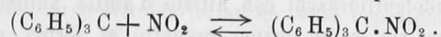
⁽³⁾ Si potrebbe forse meglio chiamarlo *difenilamino*, per analogia col trifenilmetile.

azoto si ottengono rispettivamente il trifenilnitrosometano (') e la difenilnitrosamina (*)

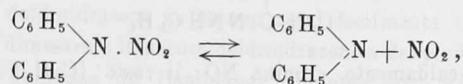


Tanto la difenilnitrosamina quanto il trifenilnitrosometano, per riscaldamento si dissociano rispettivamente nei loro componenti.

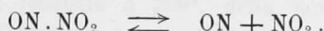
L'esafeniletano si comporta analogamente coll'ipozotide



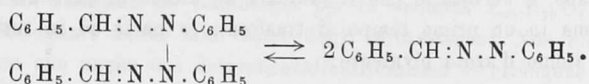
Le esperienze istituite per preparare la difenilnitramina, che si sarebbe dovuta comportare come il trifenilnitrometano



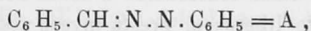
non ci han dato ancora alcun risultato positivo. La difenilnitramina corrisponderebbe all'anidride nitrosa



Se si considera ora il dibenzaldifenilidrotetrazone come un'idrazina tetrasostituita, si può ammettere una tendenza a dissociarsi:



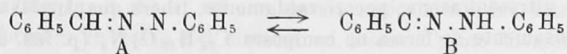
Il sistema non saturo, con un atomo d'azoto bivalente



non è, però, stabile: esso può trasformarsi nel sistema pure non saturo, con un atomo di carbonio trivalente,



Fra i due sistemi devesi ammettere uno stato d'equilibrio



Noi ci troviamo ora di fronte ad un caso perfettamente paragonabile a quello della reazione fra azotodifenile e trifenilmetile: se A si combina con se stesso, si ha l'idrotetrazone di partenza; se A si combina con B, si ha il deidroidrazone; se B si combina con se stesso, si ha l'osazone del benzile. Siccome l'osazone del benzile non pare che si trasformi in nessuno dei suoi isomeri, si dovrebbe concludere che il legame C—C di esso ha minor ten-

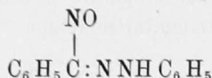
(') Berichte, 44, 1169.

(*) Wieland, loc. cit.

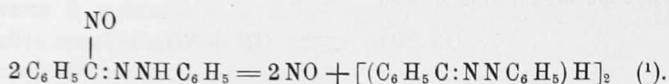
denza a dissociarsi che non il legame C—N deidroidrazonico e N—N tetrazonico.

Che sia possibile l'esistenza dei sistemi non saturi A e B, lo dimostrano le esperienze di E. Bamberger, eseguite quando, ancora, non solo non si aveva alcuna idea sull'esistenza dell'azotodifenile, ma anche l'esistenza del trifenilmethylene era molto discussa.

E. Bamberger, nelle sue eleganti ricerche sul meccanismo dell'ossidazione degli aldeidofenilidrazoni con nitrito d'amile, anidride nitrosa ecc., ha potuto dimostrare che come primo prodotto si forma un C-nitrosifenilidrazone



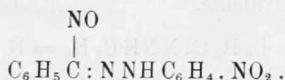
il quale, per riscaldamento, elimina NO; il resto (C₆H₅C:NNHC₆H₅) si condensa con se stesso per dar luogo ai tre prodotti d'ossidazione, il dibenzaldifenilidrotetrazone, deidrobenzalfenilidrazone e osazone del benzile



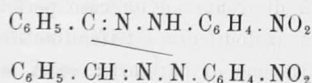
Evidentemente, perchè ciò avvenga, ricordando il contegno del trifenilnitrosometano, è necessario che il radicale ad atomo di carbonio trivalente, che si forma in un primo tempo, si trasformi, in parte od in tutto, nel radicale ad atomo d'azoto bivalente:



Il nitrosoidrazone della benzaldeide a causa della sua instabilità, non è stato ottenuto allo stato libero: si presta invece assai bene, sempre secondo le esperienze di Bamberger, il nitrosoderivato del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide:



Questo nitrosoidrazone, per riscaldamento, libera quantitativamente NO. Contemporaneamente si forma un composto C₂₆H₂₀O₄N₆ (p. fus. 236°-238°), al quale Bamberger assegna la costituzione:

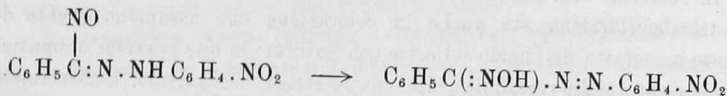


Sarebbe, quindi, un deidroidrazone.

Noi abbiamo ripetuto le esperienze di Bamberger, allo scopo di vedere se nelle acque madri della reazione fosse possibile di riscontrare la presenza

(1) E. Bamberger e W. Pemsel, Berichte, 36, 161; 347.

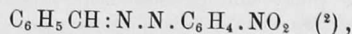
di qualche altro prodotto (di ossidazione del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide) $C_{26}H_{20}O_4N_6$, oltre quello di Bamberger. Abbiamo ottenuto ancora l'azossima corrispondente al nitrosoidrazone



riconosciuto al suo punto di fusione ed alle sue proprietà. Si ottiene inoltre una certa quantità del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide. La formazione di quest'ultimo prodotto dal suo nitrosoderivato, fa supporre la formazione di qualche altro prodotto meno idrogenato della sostanza fondente a 236-238°: non siamo però riusciti ad isolare alcun altro corpo.

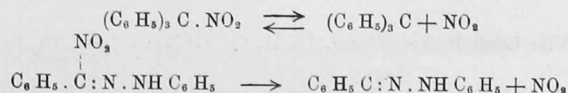
Siccome i deidroidrazoni forniscono assai facilmente un derivato benzoilico, così, per dimostrare la natura deidroidrazonica del prodotto $C_{26}H_{20}O_4N_6$ (p. f. 236-238°) ammessa da Bamberger, abbiamo fatto agire su di esso il cloruro di benzoile: in soluzione piridica le due sostanze non reagiscono. Perchè reagiscano è necessario scaldarle a 130-135°: si ottiene in questa maniera una sostanza fondente a 259°, della formula $C_{40}H_{30}O_4N_6$ (1) e che non è un benzoilderivato. Assai probabilmente, si tratta di un prodotto analogo a quelli che Minunni ottiene per azione del cloruro di benzoile sull'idrotetrazone. Ciò, veramente, non parlerebbe in favore della natura deidroidrazonica ammessa da Bamberger per la sostanza $C_{26}H_{20}O_4N_6$, che si potrebbe assegnare anche alla classe degli idrotetraconi. Non bisogna però dimenticare che anche dal deidrobenzalifenilidrazone si ottengono per azione cloruro di benzoile, dei prodotti differenti dal semplice benzoilderivato. A questo proposito non ci pare fuor di luogo il far notare come sarebbe necessario continuare lo studio dell'azione del cloruro di benzoile sui prodotti di ossidazione degli idrazoni, anche per estendere la conoscenza delle reazioni anomale del cloruro di benzoile.

Comunque, siccome la sostanza $C_{26}H_{20}O_4N_6$ di Bamberger, fondente a 238°, è ben differente dal nitrofenilosazone del benzile che fonde a 290°, si deve ammettere che il resto $C_6H_5C:NNH.C_6H_4.NO_2$ ad atomo di carbonio trivalente, e che si ottiene per scomposizione del nitrosoderivato, si sia trasformato in parte nel sistema ad atomo d'azoto bivalente



(1) La sostanza brucia con estrema difficoltà.

(2) I nitroidrazoni, come i nitrosoidrazoni e come il trifenilnitrometano, per riscaldamento, si scompongono eliminando ipoazotide,



Non è però facile stabilire che cosa avvenga del resto $C_6H_5C:N.NH.C_6H_5$: variando

e che questi gruppi si sieno uniti fra di loro per dare origine al deidrodrazone.

In relazione coll'analogia di contegno fra il dibenzaldifenilidrotetrazone e la tetrafenilidrazina, sta anche la colorazione che assumono queste due sostanze a contatto dell'acido solforico concentrato: le due reazioni cromatiche vanno spiegate, assai verosimilmente, con lo stesso meccanismo. Perfettamente analoghe sono pure la ben nota reazione della difenilamina cogli ossidanti in soluzione solforica (1), e quella, pure in soluzione solforica, del benzalfenilidrazone cogli ossidanti, messa in evidenza da uno di noi (2).

Le trasformazioni del dibenzalfenilidrotetrazone ricordano, come già si disse, altre trasposizioni, che assai facilmente potrebbero essere spiegate in modo analogo.

Nelle trasposizioni benzidinica e semidinica, ed in quelle, ben note, della fenilidrazina, fenilidrossilamina, della diacetanilide, delle nitrosamine, nitramine, diazamidobenzolo ecc., avviene sempre che l'azoto, si stacca dall'azoto e si stabilisce un legame C—N oppure C—C. Non è improbabile che il meccanismo di queste trasposizioni sia simile a quello delle trasformazioni degli idrotetraconi (3).

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente* (4). Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute finora da noi (5), risulta che lo iodio plurivalente ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentaatomici, unendosi con quattro atomi di carbonio. Ciò è stato dimostrato colle esperienze nella serie del difenile. Invece, quelle fatte collo stesso scopo nella serie del difenilmetano (6) non ci hanno ancora fornito una prova certa della formazione di nuclei eterociclici costituiti da cinque atomi di carbonio ed uno di iodio. Era quindi

anche di poco le condizioni d'esperienza, si ottengono prodotti differenti, sempre però in piccolissima quantità. In massima parte il prodotto si resinifica.

(1) Wieland e Gambarjan, *Ber.*, 39, 1053; Kehrman e Micewicz, *Ber.*, 45, 2641.

(2) R. Ciusa, *Gazz. chim.*, XXI. In fondo non è altro che la reazione di Bülow, (*Ann.* 236, 195; *Ber.*, 35, 3684). Per ciò che si riferisce agli idrazoni, vedi Neufville und Pechmann, *Ber.*, 23, 3375.

(3) Vedi, per ciò che si riferisce alla trasformazione benzidinica, le idee in proposito di Wieland, *Die Hydrazine*, Stuttgart (1912), pp. 52 e segg.

(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(5) Nota VII: *Rend. R. Acc. Lincei*, 21, II, 617 (1912); e *Gazz. ch. it.*, 43, 26. (1913).

(6) *Rend. R. Acc. Lincei*, 19, II, 338 (1910), e *Gazz. ch. it.*, 42, I, 75 (1912); *Rend. R. Acc. Lincei*, 21, I, 145 (1912), e *Gazz. ch. it.*, 42, I, 623 (1912).