

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Chimica. — *Sopra alcuni sali a struttura p-o, e m-chinoide.*
 Nota di R. CIUSA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I p-nitrofenilidrazoni si colorano a contatto degli alcali — meglio se in soluzione acetonica — intensamente in violetto ⁽²⁾. Per aggiunta di acqua o per acidificazione si riottiene inalterato l'idrazone di partenza. I sali corrispondenti si ottengono molto facilmente (vedi parte sperimentale).

Che la costituzione di questi sali sia differente da quella del p-nitrofenilidrazone di partenza lo dimostra il differente colore delle soluzioni ed il loro differente spettro di assorbimento.

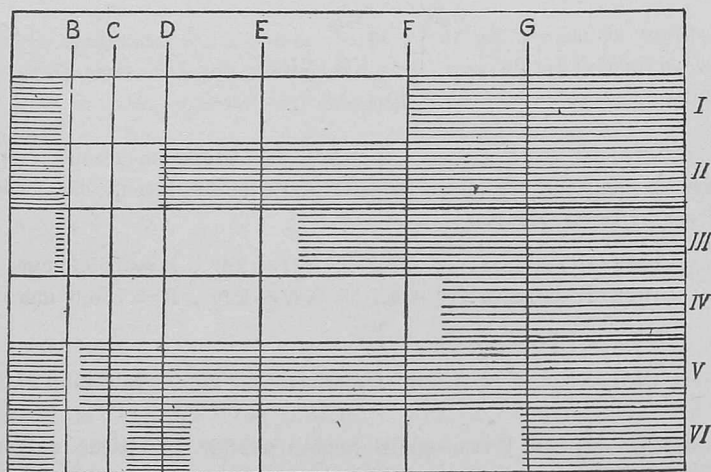
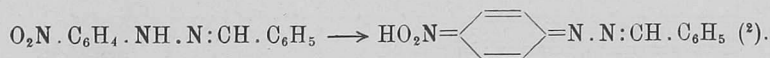


FIG. 1. — I p-Nitrofenilidrazone della benzaldeide: soluzione acetonica N/1000.
 II Sale sodico id. id.
 III p-Nitrofenilidrazone della p-dimetilaminobenzaldeide: soluzione acetonica N/1000.
 IV Id. id.: soluzione N/16000.
 V Sale sodico id. id. N/1000.
 VI Sale sodico id. id. N/16000.

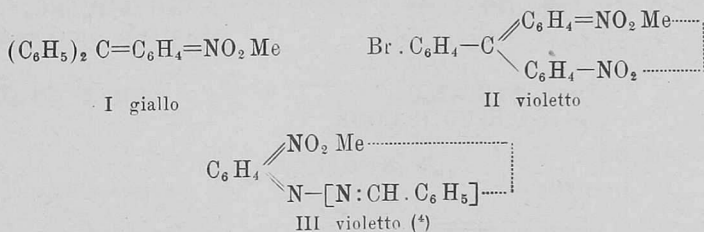
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ E. Bamberger, Berichte 22, 1806 (1889).

Per quanto, per mancanza di uno spettrografo adatto, mi sia dovuto limitare all'osservazione della parte visibile dello spettro ⁽¹⁾, si può dedurre che nella salificazione è avvenuto un profondo cambiamento di struttura: i p-nitrofenilidrazoni debbono essere considerati come pseudo-acidi, ed i loro sali derivano dall'acido nitronico p-chinoide



Per rendersi però conto completamente del colore intenso dei sali corrispondenti, non basta la semplice costituzione chinoide: bisognerà prendere in considerazione una formula complessa III, nella quale il metallo sia legato per valenze secondarie al resto della molecola. Debbo infatti far osservare che i sali del mononitrotrifenilmetano sono gialli (I), mentre sono violetti quelli del bromodinitrotrifenilmetano (II) ⁽³⁾.



Così non bisogna dimenticare, a maggior conferma, che, mentre i sali dei mononitroidrocarburi alifatici sono incolori, sono colorati invece quelli dei dinitroidrocarburi. Una formula complessa analoga va attribuita a tutti i sali chinoidi dei quali mi occupo in questa Nota.

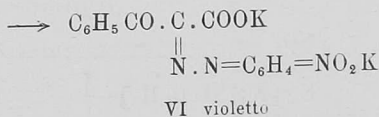
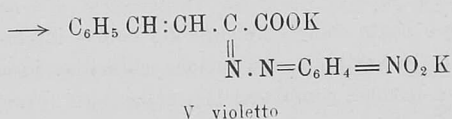
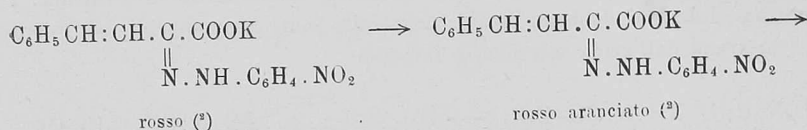
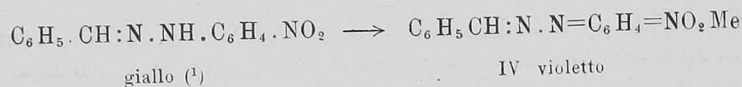
Oltre il sale potassico p-chinoide del p-nitrofenilidrazone della benzaldeide (IV), ho preparato il sale bisodico del p-nitrofenilidrazone dell'acido benzalpiruvico (V), ed il sale bipotassico del p-nitrofenilidrazone dell'acido benzoilgliossilico (VI).

⁽¹⁾ Mi riservo di comunicare la curva completa dell'assorbimento delle sostanze delle quali mi occupo in questa Nota, quando mi sarò procurato uno spettrografo a prisma e lenti di quarzo.

⁽²⁾ L'atomo di idrogeno metinico non prende parte alla trasformazione, perchè i p-nitrofenilidrazoni dei chetoni si comportano analogamente. La stessa osservazione vale per gli o-, e m-nitroidrazoni.

⁽³⁾ A. Hantzsch, Berichte, 52, 493.

⁽⁴⁾ Rimanendo per ora incerti sul punto d'attacco della valenza secondaria.



Anche gli o-nitrofenilidrazoni si sciolgono negli alcali in soluzione alcoolica, e meglio acetonica, con colorazione *azzurra*.

Mentre non son riuscito ad ottenere sali cristallizzati dall' o-nitrofenilidrazione della benzaldeide (VII), il cui sale sodico esiste certamente in soluzione, ho ottenuto un sale bipotassico dell' o-nitrofenilidrazione dell'acido benzoilgliossilico (VIII).

(¹) R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rendiconti R. Accademia Lincei, XX, 1^o, 803.

(²) R. Ciusa, Gazzetta chimica italiana, XLIX, 1^o, 166; R. Ciusa e A. Bernardi, Gazzetta chimica italiana, XLI, 1^o, 144.

(³) M. Busch (Berichte, 43, 1540) a proposito del p-nitrofenilidrazione del benzofenone — da lui preso in esame in occasione di ricerche di un ordine completamente differente dalle mie — attribuisce la colorazione che assumono le sue soluzioni a contatto della potassa alcoolica, alla formazione, di composti a struttura chinolica contenente una molecola d'alcool. I sali alcalini, dei quali mi occupo in questa Nota, non contengono alcool, come pure non contengono alcool alcuni sali analoghi, come per es. il sale potassico della picril- α -naffilamina, (Berichte, 43, 1540), ed il sale sodico dell'acetil-p-nitrofenilidrazione (Berichte, 32, 1814).

Lo spettro d'assorbimento della soluzione alcalina degli o-nitrofenilidrazoni è differente da quello delle soluzioni dei nitroidrazoni corrispondenti.

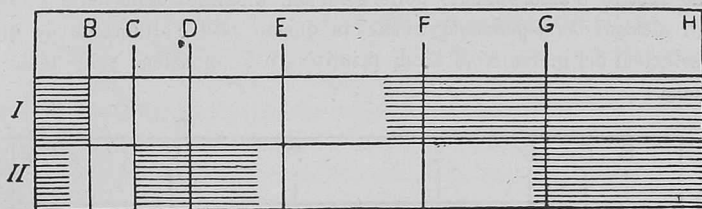
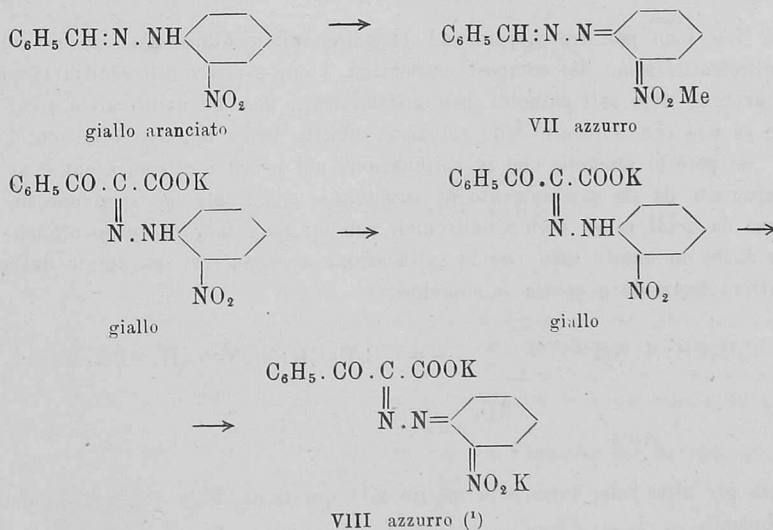


FIG. 2. — I o-Nitrofenilidrazone della benzaldeide: soluzione acetonica N/1000.
II Sale sodico id. id.

Anche per gli o-nitroidrazoni bisogna ammettere quindi che nella salificazione avvenga una trasformazione e che quindi i sali alcalini derivino da una forma o-chinoide.



A proposito dei m-nitroidrazoni era stato affermato che il m-nitrofenilidrazone del benzofenone non si salifica a contatto della potassa alcoolica⁽²⁾. Osservando però attentamente, si vede che, per aggiunta di potassa alcoolica alla soluzione alcoolica di un m-nitrofenilidrazone, avviene un leggerissimo cambiamento di colore: se però si scioglie un m-nitrofenilidrazone (compreso

⁽¹⁾ Allo stato solido: cristalli splendidi color bronzo; dall'acetone: polvere azzurra.

⁽²⁾ Berichte, 49, 361.

quello del benzofenone) in acetone, si ha, per aggiunta di potassa alcoolica, una colorazione *verde*. Per aggiunta di acqua si riottiene il m-nitroidrazone inalterato.

Lo spettro d'assorbimento delle soluzioni alcaline, ossia delle soluzioni dei sali alcalini corrispondenti, anche in questo caso è differente da quello delle soluzioni dei metanitroidrazoni primitivi, e si mantiene tale anche per diluizione.

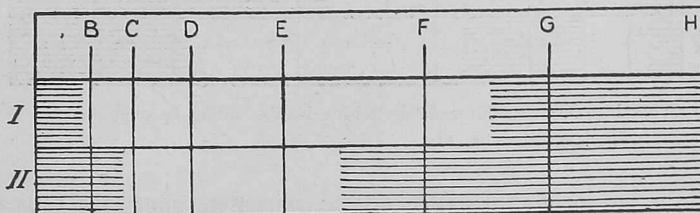
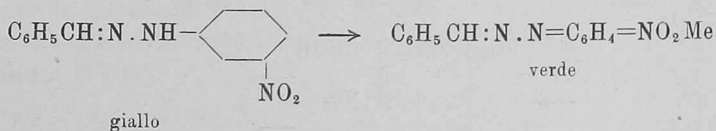


Fig. 3. — I m-Nitrofenilidrazone della benzaldeide: soluzione acetonica N/1000.
II Sale sodico id. id.

Non sono peraltro riuscito ad ottenere sali cristallizzati: anche coi m-nitrofenilidrazoni dei composti carbonilici, i cui p- ed o-nitrofenilidrazoni mi avevano dato sali chinoidi ben cristallizzati, non ho avuto altro risultato se non che il colore delle soluzioni diventa verde oppure verde-scuro.

Se però si ammette che la salificazione nei p- ed o-nitroidrazoni è accompagnata da un cambiamento di struttura e che i sali corrispondenti derivano da acidi p- ed o-chinonnitronici, non mi pare fuor di luogo ammettere anche in questo caso che la salificazione avvenga col passaggio dalla struttura benzoide a quella m-chinoide



(senza per altro voler entrare in merito alla questione della costituzione dei m-chinoni).

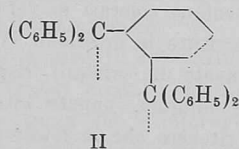
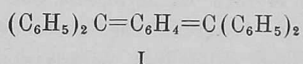
Questi composti salini m-chinoidi sono certamente assai facilmente idrolizzabili, e di ciò si può avere in certo qual modo una misura dal contegno dei tre nitrofenilidrazoni della benzaldeide cogli alcali. Il cambiamento di colore comincia ad essere nettamente visibile

- per il p-nitrofenilidrazone: col carbonato sodico all'ebollizione;
- per l'o-nitrofenilidrazone: con la potassa alcoolica in soluzione alcoolica;
- per il m-nitrofenilidrazone: con la potassa alcoolica in soluzione acetonia.

La formazione dei sali m-chinoidi per azione della potassa alcoolica sulla soluzione acetonica dei m-nitrofenilidrazoni va ammessa certamente con riserva, almeno per ora; non bisogna però dimenticare che l'esistenza di sali a struttura m-chinoide è ora generalmente ammessa, sia per considerazioni d'indole puramente teorica (1), sia in seguito a risultati sperimentali (2).

La tendenza a formare composti a struttura m-chinonica è certamente assai piccola. Per ora pare che l'unico composto a struttura m-chinonica, oltre ai sali dei m-nitrofenoli di Hantzsch (loc. cit.), sia il tribromoresochinone di Liebermann e Diller (3). Invece la struttura m-chinoide, per un certo tempo attribuita all'idrocarburo $C_{32}H_{24}$ (4) ottenuto dall'acido isoftalico allo stesso modo col quale Thiele ottenne il tetrafenil-p-xililene (I), è stata riconosciuta errata: Schlenk ha dimostrato che si tratta di un derivato del trifenilmetile con due atomi di carbonio trivalente (II) (5).

Ciò sta ad indicare la difficoltà della formazione di un m-chinone. Tale difficoltà, come fa notare lo stesso Hantzsch, è minore per i composti m-chinonici salini (6).



La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

(1) Baly, Edwards, and Stewart: Journal of the chem. Society, 89, 520.

(2) A. Hantzsch, Berichte, 40, 330. Questi (Berichte, 52, 506) dice che, secondo J. Lifschitz (Berichte, 48, 1738), anche i cianuri di o-m, e p-nitrobenzile $O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ forniscono sali violetti. Nei summi del Central Blatt, del Bulletin e del Journal of the chem. Society, non ho trovato alcun dato ulteriore. Il fascicolo corrispondente del 48° volume dei Berichte (1915) manca in questo Istituto.

(3) Annalen der Chemie, 169, 252; R. Meyer und Kurt Deramai, Berichte, 41, 2437.

(4) Berichte, 46, 659, 2252, 2542; 47, 125.

(5) Berichte, 48, 661.

(6) I fenil- e benzil-fenilidrazoni delle o-m- e p-nitrobenzaldeide si colorano intensamente in verde, per aggiunta di potassa alcoolica alla loro soluzione acetonica.