

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

rico, oppure, il che è lo stesso, ad annullare l'azione degli acidi stessi, dovranno anche esprimere l'energia relativa degli acidi cloridrico, nitrico, solforico: dovranno cioè essere proporzionali ai numeri coi quali Thomsen espresse l'*avidità degli acidi*, proporzionali, quindi, ai coefficienti di affinità di Guldberg e Waage.

I numeri, dati da Thomsen ad esprimere l'avidità dei detti acidi, sono:

per 1 molecola di acido cloridrico	=	1
" 1 " " nitrico	=	1
" 1/2 " " solforico	=	0,49

I numeri che ho dato sopra stanno fra loro nel rapporto:

pel residuo Ch.	=	6480000	. . .	1
" " NO ³	=	6430000	. . .	0,99
" " SO ⁴	=	3980000	. . .	0,61
		2		

L'accordo coi numeri di Thomsen è dunque perfetto per l'acido cloridrico e nitrico. Il leggero disaccordo per l'acido solforico, trova ampia giustificazione nella maggiore difficoltà incontrata nelle esperienze relative al solfato ferrico pel quale la insolubilità dell'idrato ferrico, non consente di cogliere con sufficiente esattezza il punto della completa decomposizione; in prova di ciò, mi basta di far rilevare che si avrebbe avuto accordo perfetto, qualora la quantità di acqua necessaria a determinare la decomposizione relativamente ad 1 p. in peso di solfato ferrico, fosse risultata di p. 50000 anziché di 60000, vale a dire per una differenza del contenuto in solfato di gr. 0,00033%.

Credo dunque poter concludere che lo studio delle decomposizioni idrolitiche relativamente ai diversi sali, possa condurre alla misura dei coefficienti di affinità dei vari acidi (e dei vari metalli) come i metodi di Thomsen e di Oswald ed in modo molto più semplice.

Chimica. — *Ricerche sui prodotti di ossidazione degli idrazoni.* I. *Ossidazione del benzalfenilidrazone* (1). Nota di G. MINUNNI ed E. RAP, presentata dal Socio PATERNÒ.

Per ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica uno di noi (2) ottenne tempo fa una sostanza gialla ben cristallizzata fusibile a 180°, che all'analisi diede numeri corrispondenti alla formola C₂₆ H₂₂ N₄. H. v. Pechmann (3) trovò in seguito che questo

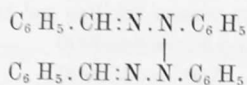
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Palermo.

(2) Gazz. chim. Ital., t. XXII, parte II, 228.

(3) Berichte, XXVI, 1045.

prodotto di ossidazione si forma anche per trattamento del benzalfenilidrazone con nitrito di amile in soluzione eterea e per azione dell'aldeide benzoica sulla nitrosifenilidrazina. Recentemente poi H. Ingle e H. H. Mann ⁽¹⁾ ottennero l'identica sostanza trattando l'idrazone dell'aldeide benzoica con jodio ed etilato sodico in soluzione eterea. In quest'ultima reazione si forma contemporaneamente un corpo fusibile a 208°, che i chimici inglesi considerano come uno stereoisomero dell'osazone del benzile.

Al prodotto di ossidazione del benzalfenilidrazone uno di noi attribuì la formola di struttura



che fu poi accettata da H. v. Pechmann, il quale diede al suddetto prodotto il nome di dibenzaldifenilidrotetrazone ⁽²⁾.

Gli studi sui prodotti di ossidazione degli idrazoni furono continuati in questo laboratorio. Noi ci siamo occupati specialmente del benzalfenilidrazone, ed abbiamo trovato che esso fornisce non uno ma tre prodotti di ossidazione, due dei quali sono isomeri fra di loro e capaci di subire delle trasformazioni chimiche interessanti. Sul meccanismo di queste trasformazioni e sulla costituzione dei composti che ne risultano non è stata fatta ancora piena luce; pur nondimeno, per ragioni di priorità, crediamo opportuno, dopo le pubblicazioni di v. Pechmann e di Ingle e Mann, comunicare sommariamente i risultati finora ottenuti ⁽³⁾.

Ed anzitutto dobbiamo rettificare le inesattezze in cui sono incorsi i suddetti chimici a proposito del punto di fusione del dibenzaldifenilidrotetrazone.

Secondo H. v. Pechmann questo corpo fonde a 190° e non già a 180° come aveva osservato uno di noi. Evidentemente v. Pechmann non lesse il lavoro originale pubblicato nella Gazzetta chimica (t. XXII, II, 228): ivi è detto che la sostanza fonde con decomposizione a 180° in un bagno precedentemente riscaldato, e così è realmente. Ma nella fusione il dibenzaldifenilidrotetrazone si trasforma, come noi abbiamo trovato, in un composto isomero che fonde a temperatura più elevata, e si differenzia dall'idrotetrazone anche per le sue proprietà chimiche. Provvisoriamente chiameremo questa sostanza *deidrobensalfenilidrazone*.

In un bagno riscaldato precedentemente a 200° circa il dibenzaldifenilidrotetrazone fonde a 180-181° con sviluppo di gas, e viene lanciato con vio-

⁽¹⁾ Journal of the chem. Society 1895, 606.

⁽²⁾ Berichte, XXVII, 2920.

⁽³⁾ La descrizione particolareggiata delle esperienze eseguite si trova, unitamente ai dati analitici, in una Memoria che è stata già presentata alla Direzione della « Gazzetta chimica italiana » e che verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli di detto periodico.

lenza nella parte superiore del tubicino, ove immediatamente si solidifica. Quando si riscalda lentamente la trasformazione nell' isomero avviene egualmente fra 175-180°, ma non è preceduta dalla fusione, anzi l' alterazione che subisce la massa in queste condizioni di esperienza, nel momento in cui ha luogo la trasposizione molecolare, è appena visibile. Continuando a riscaldare, il deidrobenzalfenilidrazione formatosi fonde fra 185 e 190°, ma questo non è che il punto di fusione del prodotto grezzo, il deidrobenzalfenilidrazione puro fonde verso 198-200°.

Ingle e Mann non si accorsero neppure essi della trasformazione che subisce l' idrotetrazone per azione del calore; essi trovarono per il deidrobenzalfenilidrazione grezzo il punto di fusione 186°, che erroneamente attribuirono all' idrotetrazone.

In una nota successiva uno di noi descriverà altre esperienze ora in corso, da cui risulta che anche i prodotti di ossidazione di altri idrazoni sono in grado di subire analoghe trasformazioni per azione del calore.

Abbiamo inoltre osservato che il deidrobenzalfenilidrazione si forma anche direttamente dall' idrazione dell' aldeide benzoica. Ossidando quest' ultimo con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica più o meno concentrata, si ottiene costantemente un miscuglio di deidrobenzalfenilidrazione e di dibenzaldifenilidrotetrazone. Operando invece con ossido di mercurio in soluzione cloroformica molto diluita, oppure in soluzione eterea, si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazione.

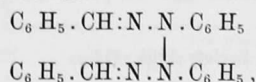
H. v. Pechmann ossidando l' idrazione dell' aldeide benzoica con nitrito di amile ottenne soltanto l' idrotetrazone.

Appena egli pubblicò la sua nota noi ripetemmo l' esperienza e constatammo che in questa reazione si formano invece tre prodotti, cioè l' idrotetrazone, il deidrobenzalfenilidrazione, che noi avevamo fin d' allora ottenuto per le vie suindicate ed un terzo composto ossigenato che, a differenza dell' idrotetrazone e del suo isomero, è insolubile nel benzolo anche a caldo; esso si scioglie invece nell' alcool bollente da cui cristallizza in aghi od in granellini che non fondono neppure a 240°. Su questa sostanza non abbiamo potuto fare uno studio accurato, perchè si forma in piccolissima quantità e non fu ottenuta allo stato di chimica purezza.

La formazione del deidrobenzalfenilidrazione nella reazione fra l' idrazione dell' aldeide benzoica ed il nitrito di amile, è stata constatata anche da Ingle e Mann, ma questi chimici non fanno alcun cenno del terzo prodotto di ossidazione che noi siamo riusciti ad isolare.

Per quanto riguarda le proprietà chimiche dei due isomeri, noi ci siamo occupati per ora principalmente del loro comportamento col cloruro di benzoile.

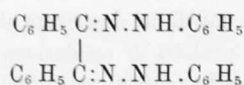
Il dibenzaldifenilidrotetrazone



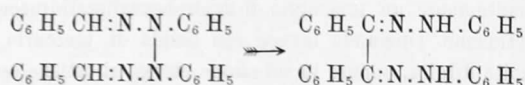
pur non contenendo idrogeno immidico, reagisce, come noi abbiamo constatato, con grande facilità col cloruro di benzoile dando un miscuglio di diversi corpi. Ma il prodotto principale della reazione, che noi abbiamo ottenuto chimicamente puro e che fonde a 211-213°, non è un derivato benzoilico.

All'analisi esso diede numeri corrispondenti alla formola $C_{14}H_{10}N$. Su questo composto, cui molto probabilmente compete una formola doppia di quella suindicata, non abbiamo ancora fatto uno studio profondo; abbiamo però osservato un fatto importante che contribuirà certamente a chiarire la sua costituzione.

Secondo le nostre esperienze la sostanza fusibile a 211-213° si forma anche per azione del cloruro di benzoile sul β -osazone del benzile (p. di f. 255°):



Molto probabilmente nella reazione fra il cloruro di benzoile e l'idrotetrazone si formerà dapprima per trasposizione molecolare

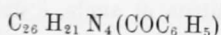


l'osazone del benzile, che in una seconda fase fornisce col cloruro di benzoile la sostanza fusibile a 211-213°.

In favore di questa interpretazione parla la proprietà che ha l'idrotetrazone di trasformarsi in benzileosazone (punto di fusione 225°) per azione della potassa alcoolica (1).

Il deidrobenzalifenilidrazone riscaldato con cloruro di benzoile a 100° fornisce anch'esso il composto fusibile a 211-213°, però in soluzione benzolica, oppure per l'azione diretta del cloruro di benzoile a 95-97° fornisce come prodotto principale un composto anch'esso ben cristallizzato e fusibile a 173°.

Avendo tentato di cristallizzare quest'ultimo corpo dall'alcool bollente, abbiamo constatato che esso si trasforma in un nuovo prodotto fusibile a 186°, che ha la composizione di un derivato monobenzoilico dalla formola



La sostanza fusibile a 173° non è stata ancora analizzata, non avendo potuto riprepararla per mancanza di materiale. È probabile che ad essa compete anche la formola suindicata di un derivato monobenzoilico, e che per l'azione dell'alcool subisca semplicemente una trasposizione molecolare.

(1) Journal of the chem. Society 1895, 611.

Uno di noi ha già in corso altre esperienze dirette a chiarire la costituzione dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone e dei loro derivati. Le ricerche saranno estese anche ad altri idrazoni.

Nella seguente tabella sono riunite le trasformazioni che abbiamo precedentemente accennate.

