BIBLIOTECA MEDICA ROMANA
MISCELL.
B 46
35

XXIII.

G. MINUNNI ed E. RAP

RICERCHE SUI PRODOTTI DI OSSIDAZIONE DEGLI IDRAZONI

I.

OSSIDAZIONE DEL BENZALFENILIDRAZONE

BIBLIOTECA MEDICA ROMANA

R. ACCADEMIA DEI LINCEI
Concorso al PREMIO Reale
Per la Chimica
Scadenza 31 Dic. 1899
N° 450.

Estr. dalla GAZZ. CHIM. ITAL. t. XXVI. parte I. 1896

PALERMO
TIPOGRAFIA " LO STATUTO "
1896

Ricerche sui prodotti di ossidazione degli idrazoni.
I. Ossidazione del benzalfenilidrazone;

di G. MINUNNI ed E. RAP.

Per ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica uno di noi [1] ottenne tempo fa una sostanza gialla, ben cristallizzata, fusibile a 180°, che all' analisi diede numeri corrispondenti alla formola $C_{26}H_{22}N_4$. H. v. Pechmann [2] trovò in seguito che questo prodotto di ossidazione si forma anche per trattamento del benzalfenilidrazone con nitrito di amile in soluzione eterea e per azione dell' aldeide benzoica sulla nitrosofenilidrazina. Recentemente poi H. Ingle e H. H. Mann [3] 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 formula di struttura

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{matrix}$$

che fu poi accettata da H. v. Pechmann, il quale diede al sudetto prodotto il nome di *dibenzaldifenilidrotetrazone* [4].

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

(1) Gazz. chim. ital., t. XXII, parte II, 228.
(2) Berichte, XXVI, 1045.
(3) Journ. of. the chem. Society, 1895, 606.
(4) Berichte, XXVII, 2920.

nondimeno, per ragioni di priorità, crediamo opportuno, dopo le pubblicazioni di v. Pechmann e di Ingle e Mann, comunicare i risultati finora ottenuti.

Ed anzitutto dobbiamo rettificare le inesattezze, in cui sono incorsi i sullodati 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 in questa Gazzetta (l. c.): 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 *deidrobenzalfenilidrazone.*

In un bagno riscaldato precedentemente a 200° circa il dibenzaldifenilidrotetrazone fonde a 180-181° con sviluppo di gas e viene lanciato con violenza 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 deidrobenzalfenilidrazone formatosi fonde fra 185 e 190°, ma questo non è che il punto di fusione del prodotto grezzo; il deidrobenzalfenilidrazone 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 deidrobenzalfenilidrazone 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 deidrobenzalfenilidrazone si forma anche direttamente dall'idrazone dell'aldeide benzoica. Ossidando quest'ultimo con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica

più o meno concentrata, si ottiene costantemente un miscuglio di deidrobenzalfenilidrazone e di dibenzaldifenilidrotetrazone. Operando invece con ossido di mercurio in soluzione cloroformica molto diluita, oppure in soluzione eterea, si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone.

H. v. Pechmann ossidando l'idrazone 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 deidrobenzalfenilidrazone, che noi avevamo fin d'allora ottenuto per le vie suindicate, ed un terzo composto ossigenato. Su quest'ultimo però non abbiamo potuto fare uno studio accurato, perchè si forma in piccolissima quantità e non fu ottenuto allo stato di chimica purezza.

La formazione del deidrobenzalfenilidrazone nella reazione fra l'idrazone 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,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{matrix},$$

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. 225°)

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

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

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \end{matrix},$$

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 deidrobenzalfenilidrazone, 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

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5).$$

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

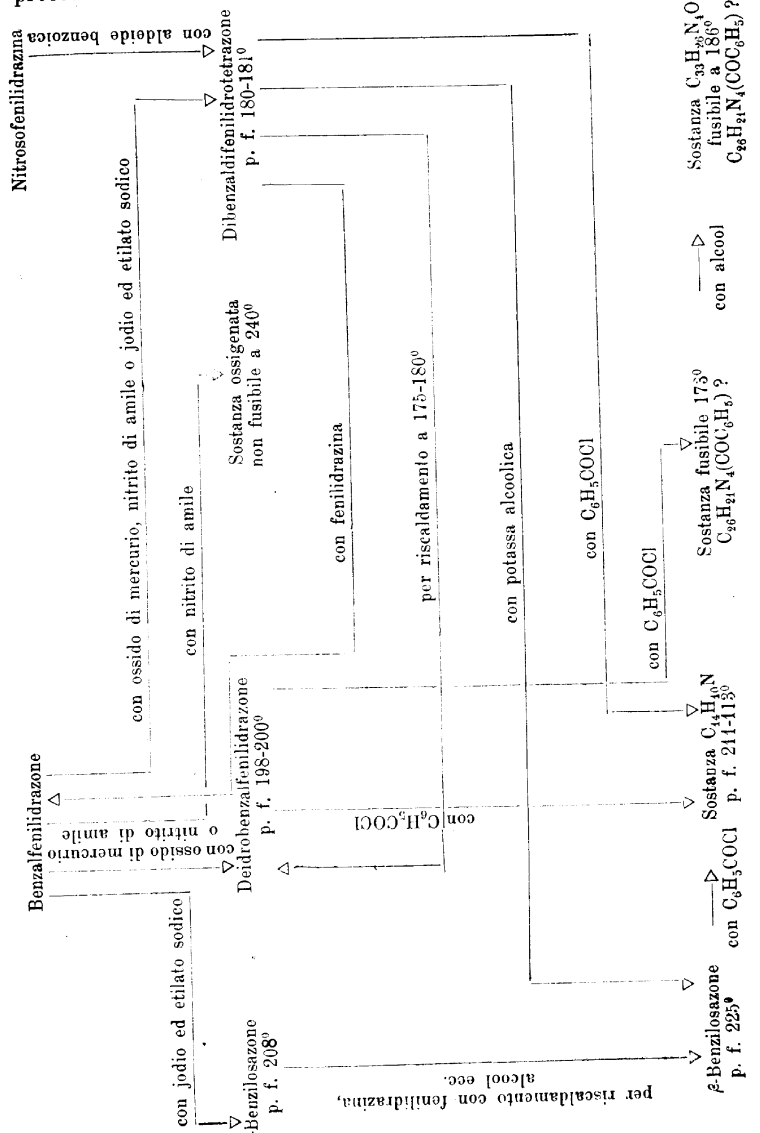
Uno di noi ha già in corso altre esperienze dirette a chiarire la costituzione dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone e dei loro derivati. Le ricerche saranno estese anche ad altri idrazoni (2).

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

(2) In base alla presente pubblicazione ed al fatto che il primo idrotetrazone, il dibenzaldifenilidrotetrazone, fu scoperto da me in questo laboratorio, prego i chimici di volermi lasciare ancora per qualche tempo lo studio dei prodotti di ossidazione degli idrazoni.

Minunni.

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



Descrizione delle esperienze.

I. *Ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio.*

1° *In soluzione cloroformica.* — Alla soluzione di 20 gr. di idrazone in 450 gr. di cloroformio [1] si aggiunsero in una volta 40 gr. di ossido di mercurio, e si riscaldò il tutto a ricadere a b. m., evitando l'ebullizione tumultuosa. L'ossidazione cominciò immediatamente. Dopo due ore di riscaldamento l'ossido parve completamente ridotto; se ne aggiunsero altri 20 gr. e si continuò il riscaldamento ancora per due ore. Dopo il raffreddamento si decantò la soluzione cloroformica colorata in bruno intenso e si lavò ripetutamente con cloroformio l'ossido di mercurio, decantando ogni volta il cloroformio di lavaggio, che fu unito alla soluzione primitiva. Dopo molte ore di riposo si separò dalla soluzione cloroformica una sostanza in aghi gialli, che fu filtrata, ricristallizzata dal benzolo bollente e riconosciuta al suo punto di fusione per dibenzaldifenilidrotetrazone.

Dal filtrato, ridotto a b. m. a piccolo volume, si separò rapidamente una sostanza granulosa, cristallina, di color grigio, che fu lavata sul filtro con etere, spremuta fra carta e ricristallizzata da un miscuglio di benzolo ed alcool. Si ebbero così degli aghi sottili quasi bianchi, che avevano il punto di fusione del deidrobenzalfenilidrazone. Una nuova quantità di dibenzaldifenilidrotetrazone fu ottenuta, estraendo con benzolo bollente l'ossido di mercurio, che aveva servito all'ossidazione. Da 20 gr. di idrazone si ebbero in media 7 gr. di deidrobenzalfenilidrazone ed un grammo di dibenzaldifenilidrotetrazone.

Operando nel modo suindicato, ma in soluzione più diluita (per es. gr. 20 di idrazone in gr. 900 di cloroformio), si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone.

2° *In soluzione eterea* l'ossidazione del benzalfenilidrazone avviene rapidamente anche a temperatura ordinaria. La reazione in queste condizioni è più netta, e non si ha quella quantità enorme di prodotti resinosi, la cui formazione è inevitabile, quando si opera in

[1] La soluzione giallognola dell'idrazone in cloroformio, lasciata a sè per alcuni minuti, si colora intensamente in rosso violetto; questo colore scompare immediatamente per aggiunta di ossido di mercurio.

soluzione cloroformica. Però con etere si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone; la concentrazione della soluzione non esercita in questo caso nessuna influenza sull'andamento della reazione.

II. *Ossidazione del benzalfenilidrazone con nitrito di amile.*

L'azione del nitrito di amile sull' idrazone dell' aldeide benzoica è molto più rapida di quella dell'ossido di mercurio. Per preparare i prodotti di ossidazione noi ci serviamo esclusivamente del nitrito di amile, potendosi con questo reagente operare su grandi quantità di sostanza.

Il solvente più adatto in questo caso è l' etere, in cui il dibenzaldifenilidrotetrazone è meno solubile del deidrobenzalfenilidrazone. Bisogna però evitare che quest' ultimo corpo si separi dalla soluzione eterea insieme all'idrotetrazone, perchè la separazione delle due sostanze è un'operazione che presenta qualche difficoltà. Dopo numerosi tentativi abbiamo trovato conveniente operare nel seguente modo.

In un litro circa di etere anidro si sospendono 75 gr. di idrazone, si aggiungono 75 gr. di nitrito di amile, si unisce il pallone ad un refrigerante ascendente e si riscalda a b. m. Pochi minuti dopo che l' etere entra in ebullizione, tutto l' idrazone si scioglie e subito comincia a separarsi il dibenzaldifenilidrotetrazone, la cui quantità aumenta rapidamente. Dopo circa 4 ore di riscaldamento si lascia la massa in riposo per un paio di ore, si filtra e si lava la sostanza raccolta sul filtro con etere. Concentrando il filtrato insieme all' etere di lavaggio a b. m., si separa già a caldo il deidrobenzalfenilidrazone, che dopo il raffreddamento vien filtrato, lavato sul filtro con alcool, indi trattato con alcool bollente per liberarlo dalle materie resinose e finalmente ricristallizzato da un miscuglio di benzolo ed alcool.

Il dibenzaldifenilidrotetrazone grezzo contiene piccole quantità del suo isomero, che viene facilmente eliminato per cristallizzazione dal benzolo bollente, in cui l'idrotetrazone è meno solubile.

Da 75 gr. di idrazone si ottengono dopo le cristallizzazioni in media 10 gr. di idrotetrazone e 30 gr. di deidrobenzalfenilidrazone.

Le ultime acque eteree e l'alcool di lavaggio del deidrobenzal-

fenilidrazone contengono il terzo prodotto di ossidazione, di cui abbiamo già parlato precedentemente. Per separarlo dal deidroidrazone vien trattato un paio di volte con benzolo bollente, in cui è quasi insolubile, indi ricristallizzato dall'alcool acquoso.

III. *Proprietà ed analisi dei tre prodotti di ossidazione.*

Dibenzaldifenilidrotetrazone. — La sostanza cristallizza in aghi sottili di un bel giallo canarino. È quasi insolubile in alcool ed etere anche a caldo, poco solubile a caldo in benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale; il miglior solvente è il benzolo. Il comportamento della sostanza all'azione del calore fu già descritto (vedi pag. 442).

Due porzioni di prodotto ottenute in preparazioni diverse diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2904 di sostanza fornirono gr. 0,8506 di anidride carbonica e gr. 0,1533 di acqua.

II. 0,2197 di sostanza diedero cc. 28,7 di azoto misurati alla temperatura di 27° e alla pressione di 762 mm.

III. gr. 0,2986 di sostanza diedero cc. 38,3 di azoto misurati alla temperatura di 27° e alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C_{26}=312	80,0	79,8	—	—
H_{22}= 22	5,6	5,8	—	—
N_4 = 56	14,4	—	14,4	14,2
390	100,0			

Il dibenzaldifenilidrotetrazone, a differenza del suo isomero, non fornisce aldeide benzoica, quando viene trattato con acido cloridrico bollente.

Deidrobenzalfenilidrazone. — È pochissimo solubile nell'alcool bollente e nell'etere, poco nell'acido acetico glaciale e nel benzolo freddo; si scioglie bene a caldo nel benzolo e nel cloroformio. Vien purificato per ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di benzolo ed alcool: alla soluzione della sostanza in benzolo caldo si aggiunge a poco a poco alcool fino ad incipiente cristallizzazione, si riscalda

di nuovo per alcuni minuti all'ebullizione e si filtra; per raffreddamento il composto cristallizza in aghi incolori, sottili, più o meno lunghi. All'aria ed anche nell' essiccatore ad acido solforico i cristalli ingialliscono leggermente. Riscaldata lentamente, la sostanza fonde senza decomporsi a 198-200°; riscaldando rapidamente, il punto di fusione può innalzarsi fino a 205°.

La sostanza diede all'analisi numeri corrispondenti alla formola $C_{26}H_{22}N_4$.

I. gr. 0,2516 di sostanza fornirono gr. 0,7400 di anidride carbonica e gr. 0,1345 di acqua.

II. gr. 0,4379 di sostanza fornirono gr. 1,2885 di anidride carbonica e gr. 0,2295 di acqua.

III. gr. 0,3117 di sostanza diedero cc. 39,6 di azoto, misurati alla pressione di 765 mm. e alla temperatura di 25°.

IV. gr. 0,2753 di sostanza fornirono cc. 35,9 di azoto, misurati alla pressione di 761 mm. e alla temperatura di 25°,5.

V. gr. 0,4265 di sostanza fornirono gr. 1,2535 di anidride carbonica e gr. 0,2193 di acqua.

VI. gr. 0,2888 di sostanza fornirono gr. 0,8503 di anidride carbonica e gr. 0,1535 di acqua.

VII. gr. 0,2919 di sostanza diedero cc. 38,2 di azoto, misurati alla pressione di 763 mm. e alla temperatura di 26°,5.

VIII. gr. 0,2647 di sostanza diedero cc. 33,7 di azoto, misurati alla pressione di 767 mm. e alla temperatura di 27°.

IX. gr. 0,3178 di sostanza diedero cc. 41 di azoto, misurati alla temperatra di 27° e alla pressione di 766 mm.

In 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	80,2	80,2	—	—	80,1	80,2	—	—	—
H	5,9	5,8	—	—	5,7	5,9	—	—	—
N	—	—	14,3	14,5	—	—	14,5	14,2	14,3

	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$
C	80,00
H	5,60
N	14,40

Le analisi I a IV furono fatte con sostanza ottenuta per ossi-

dazione dell'idrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione eterea, nelle analisi V a IX impiegammo sostanza proveniente dall'ossidazione con nitrito di amile.

Per azione dell'acido cloridrico diluito bollente il deidrobenzalfenilidrazone si sdoppia in aldeide benzoica ed una base molto alterabile all'aria.

Sostanza ossigenata. — Si forma come prodotto secondario nell'ossidazione del benzalfenilidrazone con nitrito di amile. È quasi insolubile in benzolo, solubile invece in alcool bollente, da cui cristallizza in granellini od in aghi, che non fondono a 240°. Si forma in così piccola quantità che non ci fu possibile ottenerla allo stato di chimica purezza; diamo perciò con riserva i seguenti risultati dell'analisi:

I. gr. 0,0729 di sostanza fornirono gr. 0,1976 di anidride carbonica e gr. 0,0352 di acqua.

II. gr. 0,0920 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto, misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione di 764 mm.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	73,9	—
Idrogeno	5,4	—
Azoto	—	14,3

La sostanza si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione bruna, mentre le soluzioni del dibenzaldifenilidrotetrazone, come pure quella dell'idrazone dell'aldeide benzoica, sono colorate intensamente in azzurro. A 70-80° la sostanza ossigenata si scioglie facilmente nell'acido acetico glaciale con sviluppo di vapori nitrosi.

IV. *Trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone in deidrobenzalfenilidrazone.*

Per chiarire la natura della sostanza che si forma per azione del calore sul dibenzaldifenilidrotetrazone, riscaldammo lentamente in un bagno di acido solforico munito di agitatore alcuni grammi di idrotetrazone entro tubi da saggio contenenti ciascuno un grammo circa di sostanza. Verso 160° la massa divenne quasi nera, e fuse

in gran parte verso 175°. Raggiunta la temperatura di 180°, togliemmo i tubi dal bagno e raffreddammo rapidamente il liquido oleoso, che si rapprese in una massa compatta, amorfa, friabile. Questa fu polverizzata, indi trattata ripetutamente con alcool bollente; rimase indisciolta una polvere grigia, cristallina, che fu cristallizzata da un miscuglio caldo di benzolo ed alcool fino a punto di fusione costante. La sostanza cristallizzava in aghi sottili, quasi bianchi, fusibili a 203-205°; la sua identità col deidrobenzalfenilidrazone venne confermata dai seguenti risultati dell'analisi:

I. gr. 0,2960 di sostanza fornirono gr. 0,8733 di anidride carbonica e gr. 0,1565 di acqua.

II. gr. 0,2901 di sostanza diedero cc. 38,5 di azoto, misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 764 mm.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$	trovato I.	trovato II.
Carbonio	80,0	80,4	—
Idrogeno	5,6	5,8	—
Azoto	14,4	—	14,4

V. *Azione del cloruro di benzoile sul β-benzilosazone e sul dibenzaldifenilidrotetrazone.*

Il β-*benzilosazone* (p. di f. 225°) fu preparato secondo le indicazioni di Pickel [1], riscaldando per parecchie ore a b. m. fino alla ebullizione la soluzione alcoolica del benzile con un eccesso di cloridrato di fenilidrazina.

Riscaldammo per parecchie ore 10 gr. di osazone con circa 22 grammi di cloruro di benzoile in un bagno di acqua salata bollente. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, versammo il liquido bruno in acqua, cui aggiungemmo del carbonato potassico. Precipitò un olio nero, pesante, che dopo molte ore di riposo si rapprese in una massa resinosa semisolida, che stemperata nell'alcool fornì una sostanza grigia, cristallina, la quale fu purificata trattandola dapprima con alcool bollente, indi ricristallizzandola da un miscuglio bollente di benzolo ed alcool fino a punto di fusione costante.

[1] Annalen, **232**, 230.

La sostanza diede all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,2296 di sostanza fornirono gr. 0,7339 di anidride carbonica e gr. 0,1172 di acqua.

II. gr. 0,2248 di sostanza fornirono gr. 0,7187 di anidride carbonica e gr. 0,1113 di acqua.

III. gr. 0,3153 di sostanza diedero cc. 21 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. e alla temperatura di 25°.

IV. gr. 0,4074 di sostanza fornirono cc. 27,1 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. e alla temperatura di 25°.

In 100 parti :

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	87,2	87,2	—	—
Idrogeno	5,6	5,5	—	—
Azoto	—	—	7,5	7,5

Questi numeri conducono alla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$ per la quale si calcola :

C_{14} =	168	87,5 %
H_{10} =	10	5,2 „
N =	14	7,3 „
	192	100,0

La nuova sostanza è quasi insolubile in alcool bollente, facilmente solubile in cloroformio ed in benzolo caldo. Da un miscuglio di benzolo ed alcool cristallizza in laminette bianche di splendore madreperlaceo fusibili a 211,5-212°,5.

Il dibenzaldifenilidrotetrazone reagisce col cloruro di benzoile più energicamente del β-benzilosazone.

Riscaldammo anche in questo caso in bagno di acqua salata bollente, e purificammo il prodotto grezzo nel modo suindicato. Il prodotto della reazione aveva tutte le proprietà della sostanza ottenuta dall' osazone; riscaldate nello stesso bagno, le due sostanze fusero contemporaneamente a 211,5-212°,5.

L' analisi del prodotto ottenuto dall' idrotetrazone diede anche numeri corrispondenti alla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$.

I. gr. 0,1640 di sostanza fornirono gr. 0,5261 di anidride carbonica e gr. 0,0831 di acqua.

II. gr. 0,1128 di sostanza diedero gr. 0,3630 di anidride carbonica e gr. 0,0569 di acqua.

III. gr. 0,2940 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto alla pressione di 762 mm. ed alla temperatura di 18°.

In 100 parti :

	calcolato per $(C_{14}H_{10}N)_x$	I.	II.	III.
Carbonio	87,5	87,5	87,7	—
Idrogeno	5,2	5,6	5,6	—
Azoto	7,3	—	—	7,8

Dall' alcool di lavaggio dalla sostanza fusibile a 211,5-212°,5 proveniente dall' idrotetrazone ottenemmo in piccola quantità un miscuglio di altre sostanze, che fondono a temperatura più bassa e che non furono ulteriormente studiate. Dal prodotto della reazione fra l'osazone ed il cloruro di benzoile non potemmo isosare altro che la sostanza fusibile a 211,5-212°,5.

Riscaldando il dibenzaldifenilidrotetrazone con cloruro di benzoile a b. m. a 95-97°, si ebbe come prodotto principale una sostanza bianca ben cristallizzata fusibile a 177-179°. Trattando poi l'idrotetrazone con cloruro di acetile, ottenemmo una sostanza cristallina fusibile anch' essa a 178-179°. Queste due sostanze, che molto probabilmente sono identiche fra di loro, saranno sottoposte ad un esame accurato, non appena avremo preparato nuova quantità di materiale.

VI. *Azione del cloruro di benzoile sul deidrobenzalfenilidrazone.*

Il deidrobenzalfenilidrazone reagisce molto energicamente col cloruro di benzoile. Riscaldando il miscuglio dei due corpi in un bagno di acqua salata bollente, si ha ben presto una massa liquida bruna, che in seguito diventa verdastra ; verso la fine della reazione, quando lo sviluppo di acido cloridrico sta per cessare, il liquido acquista un colore azzurrognolo. Per trattamento con soluzione di carbonato sodico si ottiene una massa resinosa nera, da cui non ci fu possibile ricavare sostanza cristallina.

Operando alla temperatura di 100°, potemmo isolare dal prodotto

grezzo, in gran parte resinificato, una piccola quantità di sostanza bianca cristallina, che dopo ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di benzolo ed alcool fondeva a 212-213°. Evidentemente questa sostanza è identica a quella che si forma dall'osazone del benzile e dal dibenzaldifenilidrotetrazone per azione del cloruro di benzoile.

In un altro senso procede la reazione quando si riscalda il miscuglio di deidrobenzalfenilidrazone (10 gr.) con cloruro di benzoile (21 gr. circa) a b. m. a temperatura più bassa.

Lo sviluppo dell' acido cloridrico incomincia di già verso 85° e diviene abbondante a 95-97°. Si riscaldò per circa un'ora a questa temperatura, si raffreddò poscia rapidamente e si versò il liquido denso in molta acqua, cui si aggiunse carbonato potassico. Dopo alcuni giorni di riposo l'olio nero si rapprese in una massa semisolida resinosa, che venne stemperata con alcool freddo. Si ebbe così una polvere cristallina grigia, che, precipitata con molto alcool dalla soluzione benzolica concentrata, fuse senza decomporsi a 168-170°; questo punto di fusione si innalzò per ripetute precipitazioni con alcool fino a 173°. Osservammo che la sostanza cristallizzava bene dall' alcool bollente, e scegliemmo perciò questo solvente per purificare il prodotto grezzo. Essendo però la sostanza pochissimo solubile anche a caldo, si faceva bollire per un pajo d'ore a ricadere con molto alcool, si distillava gran parte del solvente, si filtrava a caldo e si trattava la parte rimasta indisciolta con nuovo alcool bollente. Per raffreddamento delle soluzioni alcooliche si ebbero diverse porzioni di sostanza cristallina, che fondevano tutte alla stessa temperatura. La cristallizzazione dall'alcool non aveva alterato sensibilmente l' aspetto della sostanza, che si presentava in cristalli aghiformi, splendenti e quasi bianchi. Ma il punto di fusione dimostrò che era avvenuta una trasformazione chimica; infatti la sostanza che fondeva, come abbiamo detto, senza alterarsi a 173° in un liquido limpido e trasparente, fuse dopo la cristallizzazione dall'alcool bollente a 186-188° in un liquido nero e opaco; questo punto di fusione non s' innalzò per ulteriori cristallizzazioni.

L'analisi della sostanza fusibile a 186-188° diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2178 di sostanza fornirono gr. 0,6416 di anidride carbonica e gr. 0,1062 di acqua.

II. gr. 0,2771 di sostanza diedero cc. 27,1 di azoto misurati alla pressione di 763 mm. e alla temperatura di 14°.

In 100 parti :

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	80,3	—
Idrogeno	5,4	—
Azoto	—	11,5

Questi numeri conducono alla formola di un derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5),$$

per la quale si calcola per cento :

C_{33}	= 396	80,16
H_{26}	= 26	5,27
N_4	= 56	11,33
O	= 16	3,24
	494	100,00

La sostanza fusibile a 173° non fu ancora analizzata per mancanza di materiale. Come abbiamo già osservato, è molto probabile che anch'essa sia un derivato monobenzoilico, e che per l'azione dell'alcool avvenga soltanto una trasposizione molecolare. Abbiamo osservato che in certe condizioni la trasformazione avviene anche per azione dell'alcool a temperatura ordinaria. Una porzione di prodotto proveniente dall'azione diretta del cloruro di benzoile sul deidrobenzalfenilidrazone fu ricristallizzata dal solo benzolo caldo, indi ridisciolta in benzolo; nella soluzione benzolica fredda si versò dell'alcool lasciando che i liquidi si mescolassero lentamente. Dopo qualche tempo si separarono delle laminette bianche, splendenti che fondevano a 171-172°. Questa sostanza, seccata all'aria, fu ridisciolta in benzolo, e la soluzione quasi fredda *fu versata in molto alcool;* si ebbero in questo caso delle laminette, che non fondevano più a 171°, bensì irregolarmente fra 173-183° annerendosi

profondamente, il che prova che la sostanza erasi in gran parte trasformata.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università.

Estratto dalla **Gazzetta Chimica Italiana**, t. XXVI, Vol. I, 1896.