

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Fonde a 135°; si scioglie bene nell'alcool metilico ed etilico, poco in etere, benzolo ed etere acetico, è insolubile in ligroina.

V. *Riduzione della disalicilidenacetonirossilaminossima*. — In un pallone munito di refrigerante ascendente si sciolgono 10 gr. di sostanza in 500 cc. di alcool amilico, ed alla soluzione bollente si aggiunge del sodio in pezzettini fino a tanto che esso non si scioglie che difficilmente. Il liquido assume dapprima una colorazione rossa, diviene poi quasi nero e verso la fine ritorna quasi incolore. Dopo il raffreddamento si aggiunge dell'acqua e dell'acido acetico fino a reazione acida. Si scaccia quindi l'alcool amilico per distillazione con vapor d'acqua, si agita il residuo della distillazione con etere per eliminare le resine e le ultime tracce di alcool amilico, e quindi si alcanilizza con ammoniacca. Si estrae con etere, la soluzione eterica si agita per pochi minuti con cloruro di calcio e si filtra. Si separa dopo poco una sostanza bianca, cristallina che fu purificata per cristallizzazione dall'alcool.

0,1183 gr. sost.: 0,3124 gr. CO₂ ; 0,0694 gr. H₂O.

0,1051 gr. sost.: 9 cm³ N (9°,752 mm).

C₁₇H₁₆N₂(OH)₂ Calcolato C 72, 3 ; H:6, 4 ; N 9,9

Trovato " 72,02 " 6,51 " 10,2

Il nuovo prodotto di riduzione si presenta in pagliette bianche, fonde a 191° con decomposizione, è poco solubile a freddo nell'alcool, molto a caldo; è pochissimo solubile in etere freddo ed in benzolo anche a caldo, si scioglie bene in etere acetico a caldo, difficilmente a freddo, è insolubile in ligroina, solubilissimo in acido acetico, cloridrico e solforico, come pure nell'idrato potassico.

Chimica. — *Posizione dei gruppi — NO₂ ed — NH₂ nei mono-nitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1).
Nota di EPISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso delle mie precedenti ricerche (2) su numerosi derivati ottenuti dal piperonal, ho avuto occasione di preparare i nitrocomposti di alcuni di essi. Il loro studio mi ha fatto richiamare l'attenzione sui nitro- ed amino-derivati del piperonal e dell'acido corrispondente e ho dovuto accorgermi che la posizione delle catene azotate sostituenti in quelle molecole non era stata ancora rigorosamente dimostrata, nonostante le affermazioni che si ri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(2) Gazz. chim. ital., 1904, 34, I, 358; II, 170, 409; 1905, 35, II, 32 — Atti Accad. Lincei, 1904, 13 I, 717; II, 315, 611.

scontrano in proposito in alcune memorie o trattati, e che non erano giustificate da fatti sperimentali.

Io ho voluto riprendere in esame tali corpi e, in questa Nota, mi propongo di completare lo studio dei mononitroderivati finora ottenuti per nitratura diretta dall'aldeide e dall'acido piperonilico e dei corrispondenti aminoderivati.

Essi sono i seguenti:

1°). L'aldeide nitropiperonilica o nitropiperonal $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}\right\rangle$,
 p. f. = 95°5 secondo Fittig e Remsen (1), che l'ottennero per i primi dall'azione dell'acido nitrico sull'idropiperoina e sul piperonal. Variando alquanto le condizioni di tale reazione, questo corpo fu preparato anche da Liebermann e Haber (2) e recentemente da Ciamician e Silber (3), che trovarono il p. f. = 97°. Di questa nitroaldeide si conoscono il fenilidrazone, l'ossima e l'aminossima con i nitrili corrispondenti (4), un prodotto di riduzione: il metilendiossiantranile $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{O}$ p. f. 110°5 (5), un prodotto di trasposizione: l'ac. nitrosopiperonilico $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}\right\rangle$ p. f. 160-165° (6), un altro di condensazione: l'ac. nitropiperonilacrilico $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}:\text{CH}:\text{COOH} \end{smallmatrix}\right\rangle$ p. f. 240°, dal quale deriva per riduzione l'acido aminopiperonilacrilico p. f. 205-207° e l'anidride interna corrispondente $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle$ p. f. 253° (7).

2°). L'acido nitropiperonilico $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}\right\rangle$ p. f. 172°, ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'acido piperonilico da Jobst e Hesse (8).

3°). La nitrometilenpirocatechina $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ p. f. 148°, ottenuta dagli stessi autori, nella reazione suddetta, insieme ad una dinitrometilenpirocatechina, della quale ultima, per il momento, non mi occupo.

In quanto agli aminoderivati di questi nitrocomposti, si conosce unica-

(1) Ann. der Chem. u. Pharm., 1871, 159, 134.

(2) Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, 23, 1566; 1891, 24, 624.

(3) Atti Accad. Lincei, 1902, 11, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, 33, I, 371.

(4) Haber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 625, 626.

(5) Friedländer e Sreiber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1385. Ho usato per questo corpo la formula analoga a quella dimostrata da Bamberger per l'antranile.

(6) Vedi nota (4) e inoltre: Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, 35, 1996.

(7) F. M. Perkin, Journ. chem. Soc., 1891, 59, 157, 158.

(8) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 1031; Ann. d. Chem. u. Pharm. 1879, 199, 70, 73, 75.

mente l'aminometileno-pirocatechina, ottenuta da Hesse (1), per riduzione dell'acido nitropiperonico:



sotto forma di un olio colorato in bruno, di reazione fortemente alcalina, di cui egli preparò il cloridrato, l'ossalato e il solfato. Lo stesso autore dice d'aver ottenuto un prodotto identico a questo dalla riduzione della nitrometileno-pirocatechina (2):



ma nè dell'uno, nè dell'altro, nè dei loro sali stabili le costanti fisiche.

Le conoscenze, che si avevano sulla posizione del gruppo azotato sostituito in questi composti, si limitano ad alcune reazioni sul nitropiperonal e su due derivati da esso direttamente preparati.

Per azione dell'acetone o dell'acido piruvico sull'aldeide nitropiperonica, in soluzione alcalina, Liebermann e Haber (3) ottennero il biossimetilindaco $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}=\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2$, la cui formazione

è dovuta alla posizione orto del nitrogruppo rispetto al gruppo aldeidico, per analogia a quanto avviene nella sintesi dell'indaco dalla ortonitrobenzaldeide (4) e in altre reazioni analoghe (5).

F. M. Perkin (6), per due vie diverse, e cioè per nitrurazione dell'acido piperonilacrilico o per condensazione dell'anidride acetica col nitropiperonal, ottenne l'acido nitropiperonilacrilico (I) e dall'etere metilico o etilico di questo, per riduzione con stagno e acido cloridrico, ebbe l'anidride etilaminopiperonil- ω -carbossilica (II), che ravvisò come un derivato della tetraidrochinolina:



in cui però rimaneva ignota la relazione di posizione tra il gruppo diossimetileico e l'anello piridinico.

(1) Lieb's Annalen, 1879, 199, 341.

(2) Loc. cit.

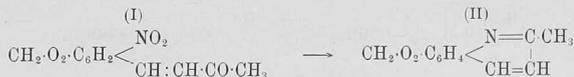
(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, 23, 1566.

(4) Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, 15, 2860.

(5) Ber. Deut. chem. Gesell., 1886, 19, 352.

(6) Journ. chem. Soc., 1891, 59, 153, 159.

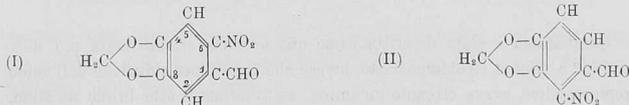
La stessa lacuna esiste nella reazione analoga, con la quale Haber (1) passò, per riduzione, dal chetone metilnitropiperonilacrilico (I), ottenuto per nitrurazione del chetone metilpiperonilacrilico, a una diossimetilenchinaldina (II):



Friedländer e Schreiber (2), per riduzione dell'aldeide nitropiperonica con stagno e acido acetico, ottennero il metilendiossiantranile $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$ p. f. 110°,5, con una reazione simile a quella, per cui si ottiene l'antranile dall'aldeide ortonitrobenzoica (3) e ad altre analoghe.

Infine, il nitropiperonal conferma il suo comportamento di ortonitrobenzaldeide per le reazioni negative, che ottennero Angelico e Fanara (4) con i sali dell'acido nitroidrossilaminico e per la trasformazione, sotto l'azione della luce, in acido nitrosopiperonilico, come dimostrarono Cianciani e Silber (5).

Da quanto era noto finora, si sapeva dunque che, nella nitrurazione del piperonal, il gruppo NO_2 entrava in posizione orto rispetto al gruppo aldeidico; ma non era determinata quale delle due possibili posizioni orto effettivamente occupasse, ossia se dava luogo a un 6-nitropiperonal (I) o a un 2-nitropiperonal (II):



Di fronte a tutti i corpi che ho nominato e nei quali non era stata stabilita la posizione del gruppo azotato sostituyente, si conosceva solo, in questo campo, un aminoderivato, in cui tale posizione era ben determinata: la lamino-3-4 metilendioxirocatechina, ottenuta per una doppia via, che ne stabiliva con certezza la costituzione.

Essa era stata preparata dapprima da Van Ling (6), che, ripetendo e modificando precedenti esperienze di Van Loo, fece agire l'ammoniaca, in tubi chiusi, sull'etere metilico o etilico dell'acido piperonilico e pervenne

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 623.

(2) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1385.

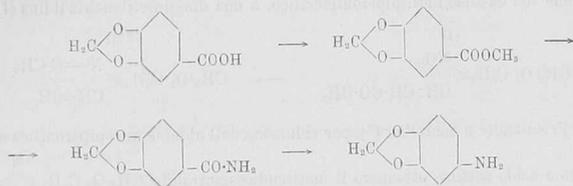
(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, 15, 2105.

(4) Gazz. chim. ital., 1901, 31, II, 33.

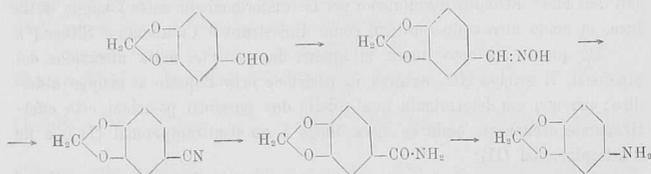
(5) Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, 35, 1996; Atti Accad. Lincei, 1902, 11, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, 33, I, 362-372.

(6) Rec. trav. Pays Bas, 1897, 16, 46.

alla piperonilamide e da questa, per azione degli ipobromiti alcalini, alla 1-amino-3,4-metilenpicrocatechina:



In seguito, Rupe e Majewski⁽¹⁾, ossidando con acqua ossigenata in soluzione alcalina, il nitrile della piperonalossima, passarono anch'essi all'amide dell'acido piperonilico e da questa, per azione dell'ipobromito di sodio, alla suddetta 1-amino-3,4-metilenpicrocatechina:



Quest'amina è stata descritta come una sostanza cristallizzata p. f. 44°, p. e. 145° a 16 mm. Abbiamo visto invece che Hesse, per riduzione dell'acido nitropiperonilico, aveva ottenuto un'amina, sotto forma di olio bruno alcalino, di cui non aveva indicato le costanti fisiche. Mancavano inoltre le costanti dei sali sì dell'una che dell'altra amina. Questi due corpi non erano stati quindi completamente studiati, nè tanto meno dimostrati identici, per quanto si trovino talvolta indicati come tali⁽²⁾.

E fu appunto lo studio comparativo fra questi due prodotti di provenienza diversa, che mi condusse alla soluzione del quesito propostomi.

Nel nitropiperonal, nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpicrocatechina, intorno al nucleo benzenico centrale, esistono dei gruppi sostituenti con funzionalità diversa. Trasformando o eliminando tali gruppi, a seconda dei casi, ho potuto stabilire le relazioni esistenti fra le formule di ciascuno di questi corpi, sia rispetto a quelle degli altri due, come rispetto a quelle

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1900, 33, 3403.

(2) Richter, *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*, (1900), 405. — Supplement I, (1901), 48.

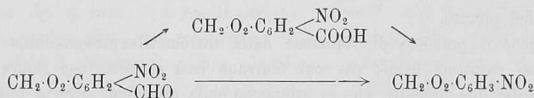
di altri derivati di costituzione già nota; e, dal complesso di queste relazioni, dedurre la posizione del gruppo NO₂ nella molecola.

Dividerò pertanto le ricerche eseguite in tre serie a seconda che esse interessano:

- a) il gruppo aldeidico o il carbossilico,
- b) il gruppo nitro,
- c) il gruppo diossimetilenico.

La prima serie di queste reazioni, intesa a trasformare o ad eliminare il gruppo aldeidico del nitropiperonal o quello carbossilico dell'acido nitropiperonilico, mi permisero di stabilire le relazioni esistenti fra i tre corpi in esame. Così, ossidando il nitropiperonal, ciò che non era stato fatto prima da altri, ottenni l'acido nitropiperonilico p. f. 172°, identico a quello ottenuto da Jobst e Hesse nella nitratura dell'acido piperonilico. Decomponendo poi, col calore, l'acido nitropiperonilico o il suo sale di calcio, ebbi la nitrometilenpiperocatechina. Inoltre, son riuscito a passare direttamente dal nitropiperonal alla nitrometilenpiperocatechina, distillando la soluzione alcalina del primo di questi prodotti, in corrente di vapor d'acqua.

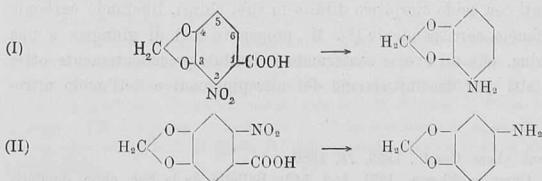
Questi tre corpi adunque, potendosi trasformare l'uno nell'altro:



debbono mantenere il gruppo NO₂, il quale non ha preso parte alle reazioni ora indicate, nella medesima posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti, contenuti nella loro molecola.

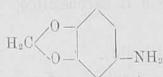
Stabilito questo primo fatto, le reazioni delle altre due serie potevano essere condotte su l'uno o sull'altro dei tre corpi in esame indifferentemente.

Intanto, i casi d'isomeria possibili per l'acido nitropiperonilico p. f. 172° e per i suoi derivati si riducevano a due, perchè il gruppo NO₂ poteva occupare solamente la posizione 2 o la posizione 6. Nel primo caso si doveva arrivare, per riduzione, secondo la reazione di Hesse già citata (1), a una 2-amino-3·4-metilenpiperocatechina (I) e nel secondo a una 6-amino-3·4-metilenpiperocatechina (II):



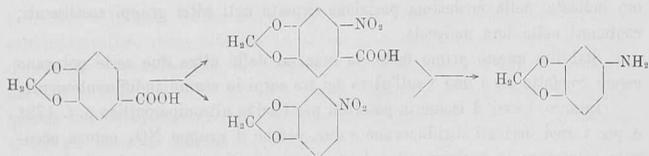
(1) V. pag. 425.

e in quest'ultimo caso, poichè le posizioni 1 e 6 sono simmetriche rispetto al gruppo diossimetilenico 3-4, avrei dovuto ottenere un'amina identica all'altra già nota e ben definita, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling dalla piperonilamide:



I fatti dimostrarono appunto che questa seconda ipotesi era la vera. Riducendo l'acido nitropiperonilico, con stagno e acido cloridrico, ho ottenuto un corpo, che dalle poche reazioni e analisi finora eseguite, suppongo debba essere l'acido amidopiperonilico, o acido metilendirossiantranilico, il quale si presenterebbe con caratteri differenti dall'acido metilendirossiantranilico finora conosciuto (1), e del quale mi riservo di continuare lo studio. Ma dalla stessa reazione ottenni inoltre, come Hesse, un olio bruno di reazione alcalina, ch'io però potei riuscire a cristallizzare e poi purificare. Il suo p. f. = 44° coincideva con quello dell'amina ottenuta dalla piperonilamide. Confermai poi questa identità con il confronto delle costanti fisiche del cloridrato, del solfato e del picrato.

Anche il prodotto di riduzione della nitrometilendioxirocatichina aveva gli stessi caratteri fisici; per cui venivano così stabilite con sicurezza le formule dei due prodotti, che si ottengono nella nitratura diretta dell'acido piperonilico:

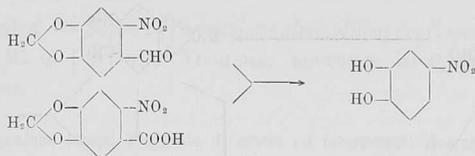


Per le reazioni sul diossimetilene, mi rivolsi a una proprietà caratteristica di questo gruppo, per la quale il piperonal e derivati si decompongono, se scaldati con acido cloridrico diluito in tubi chiusi, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente (2). Mi proponevo così di giungere a una nitropiperocatechina, che mi avesse confermato i risultati precedentemente ottenuti. Ebbi infatti per decomposizione del nitropiperonal e dell'acido nitro-

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1386.

(2) Ann. d. Chem. u. Pharm., 1871, 159, 142; Bulletin de la Soc. chim. de Paris, 1871, 16, 332; Gazz. chim. ital., 1888, 18, 404; Journ. chem. Soc., 1890, 57, 996, 1028.

piperonilico, nelle accennate condizioni, la 1 nitro-3-4 pirocatechina:



la cui costituzione era stata già ben determinata in grazia dei diversi processi di preparazione, per mezzo dei quali era stata ottenuta. Infatti fu preparata successivamente da Benedikt (1), per azione dell'acido nitroso sulla pirocatechina, da Weselsky e Benedikt (2), per nitratura diretta dello stesso difenolo, dalla « Chemische Fabrick auf Actien » (3), per ossidazione del paranitrofenolo con i persolfati e recentemente da Bamberger e Czerkis (4), per ossidazione con acido monopersolfurico del meta- e del paranitrofenolo.

Dalle reazioni che ho esposto finora e che ho sviluppato schematicamente nella unita tavola, e sperimentalmente nella Nota che segue, risulta adunque che in tutti i mononitroderivati, ottenuti nella nitratura diretta del piperonal e dell'acido piperonilico, il primo gruppo NO_2 va ad occupare la posizione 6 rispetto al gruppo aldeidico o carbossilico in 1 e al diossimetilene in 3-4; dando perciò luogo a derivati tetrasostituiti simmetrici.

Rimangono così fissate le formule di costituzione anche degli altri nitro- ed aminocomposti che derivano da questi ora studiati e ai quali ho accennato (5).

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 362.

(2) Monat. f. Chem., 1882, 3, 386.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, R, 693.

(4) Journ. f. prakt. Chem., 1904, 68, 480.

(5) Correggendo le bozze di questa Nota, mi capita sott'occhio la memoria di Paul Herz, intitolata: *Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxidation*, contenuta nell'ultimo fascicolo dei « Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft » (38, 2853), pubblicato il 30 settembre 1905. In essa l'autore, trattando incidentalmente della costituzione del nitropiperonal (pag. 2860), ammette per questo corpo, in base a una elegante dimostrazione indiretta, la stessa formula che io, con metodo diretto, ho dimostrato nella presente Nota. Per stabilire la mia priorità in questo argomento, come negli altri trattati o annunciati nella presente Nota, faccio notare che i risultati a cui io son pervenuto furono comunicati alla Società chimica di Roma nella seduta del 23 luglio 1905 e riportati in sunto nel N. 13 dei Rendiconti di questa Società (pag. 126), che va unito al fascicolo II (parte II) della Gazzetta chimica Italiana, pubblicato il 2 settembre 1905.

