

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

temperatura mantenuta da termoregolatore a mercurio, le successive pesate mostrarono ancora durante altre tre ore le seguenti perdite in peso:

gr. 0,0096	gr. 0,0010
gr. 0,0042	gr. 0,0002
gr. 0,0026	gr. 0,0002
gr. 0,0008	

Dopo di che calcinai il residuo in crogiolo di platino al bianco e ottenni gr. 0,0911 di ossido di berillio, cioè il 23,91 % mentre il teorico sarebbe 23,88 %.

Questo lavoro fu cominciato per consiglio del dott. Arturo Rosenheim, cui devo molta riconoscenza per la cordiale ospitalità nel suo laboratorio della Chausséeestr. a Berlino e per i buoni consigli.

**Chimica.** — *Reazioni per determinare la posizione dei gruppi  $-NO_2$  e  $-NH_2$  nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1). Nota di EPISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In questa seconda Nota, descriverò le reazioni cui ho già accennato nella Nota precedente (2), e che mi sono servite per stabilire la posizione dei nitro- ed amino-gruppi nei corrispondenti derivati del piperonal e dell'acido piperonilico.

Seguirò nella parte sperimentale l'ordine già indicato, dividendo le reazioni in tre serie, a seconda dei gruppi funzionali a cui esse si riferiscono.

a) Reazioni sul gruppo aldeidico o sul carbossilico:

1. Ossidazione del nitropiperonal.
2. Decomposizione col calore dell'acido nitropiperonilico.
3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

b) Reazione sul gruppo nitro:

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

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

(2) V. questi Rendiconti pag. 424.

c) Reazione sul gruppo diossimetilenico:

5. Decomposizione, in tubi chiusi, dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

### 1. Ossidazione del nitropiperonal.

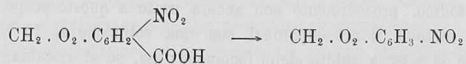
Ho eseguito quest'ossidazione nelle stesse condizioni, che si osservano per passare dall'aldeide all'acido piperonilico e sono così pervenuto all'acido nitropiperonilico:



Il nitropiperonal, sospeso in cinque o sei volte il suo volume d'acqua, venne trattato con soluzione di permanganato potassico al 2 %. A freddo, il reattivo non si scolora ed è necessario riscaldare a b. m., agitando il pallone, perchè si osservi una rapida decolorazione, che va a mano a mano rallentando. Quando il permanganato non viene più ridotto, si lascia raffreddare, si filtra per separare l'abbondante precipitato di biossido di manganese e il filtrato rosso giallastro, previa concentrazione a b. m., si acidifica. Dopo un certo tempo, precipita lentamente una polvere giallastra, cristallina, che raccolta, lavata con acqua e asciugata, fonde a 169°, con decomposizione. Cristallizzata rapidamente dall'acqua calda, dà belle scagliette paglierine, lucenti, mentre, per lenta cristallizzazione dallo stesso solvente, si ottengono degli aghi riuniti a ciuffi p. f. 171-172°, con decomposizione. I caratteri quindi di questo corpo coincidono con quelli dell'acido nitropiperonilico, ottenuto da Jobst e Hesse, per azione diretta dell'acido nitrico sull'acido piperonilico.

### 2. Decomposizione dell'acido nitropiperonilico col calore.

Riscaldando l'acido nitropiperonilico in tubo capillare, si osserva che, non appena è raggiunta la temperatura di fusione, la massa si decompone, trasformandosi in un liquido nero, che schiumeggia per sviluppo di gas. Volli studiare tale reazione, per stabilire se fosse dovuta, come in generale avviene negli acidi carbossilici, a perdita di anidride carbonica:



e, in tal caso, constatare se la nitrometilenpirocatechina, che ne risultava, fosse identica o meno a quella ottenuta, come prodotto secondario, nella nitratura dell'acido piperonilico.

Riscaldando, con bagno di lega, l'acido nitropiperonico contenuto in un tubo da saggio, agitando la sostanza con un termometro, si ha completa decomposizione solo a 200°, ma la massa, che si ottiene, presenta un aspetto resinoso e i solventi non asportano alcun corpo cristallizzabile.

Ricorsi allora alla decomposizione del sale di calcio, che non era noto. Preparai questo sale sciogliendo l'acido nitropiperonico con idrato sodico o meglio con ammoniaca, e trattando questa soluzione con cloruro di calcio, che dà lentamente un precipitato giallo. Questo raccolto, lavato con acqua e asciugato all'aria, si presenta come una polvere cristallina, di color paglierino, solubile in acqua a freddo e più a caldo, insolubile in alcool. Non contiene acqua di cristallizzazione.

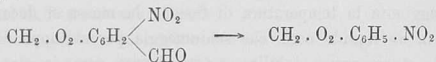
Gr. 0,2305 di sostanza diedero gr. 0,0669 di  $\text{CaSO}_4$ .

	Trovato %	Calcolato per $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Ca}$
Ca	8,53	8,69

Questo sale venne mescolato, a parti eguali, con ossido di calcio e la miscela fu scaldata in tubo da saggio, per mezzo di un bagno a lega, agitandola col termometro. Intorno a 200°, la miscela si fa pastosa e, continuando a riscaldare, a 250°, deflagra con fiamma, trasformandosi in una massa carboniosa, mentre, nelle pareti del tubo, si deposita un leggero sublimato giallo. È necessario quindi mantenere la temperatura della miscela sotto 250°. Dopo 10-15' di riscaldamento, si tratta con alcool all'ebollizione, si filtra e, per evaporazione, si ottiene un residuo cristallino giallo, che, dopo alcune nuove cristallizzazioni, diede degli aghi p. f. = 138°, coincidente con la nitrometilenpirocatechina.

### 3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

Sono riuscito a trasformare direttamente il nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina:



distillando, in corrente di vapor d'acqua, la soluzione del primo in eccesso di idrato sodico, procedimento non ancora usato a questo scopo.

Se si mescola il nitropiperonal con una soluzione al 10 % di idrato sodico, non si osserva subito alcun fenomeno; ma, se si riscalda, il liquido si fa rosso e questo colore, continuando a riscaldare, aumenta sempre più, passando al rosso scuro, e finalmente al bruno, mentre il liquido si fa più denso. Se questa soluzione oscura e densa si distilla in corrente di vapor d'acqua, passa subito, con le prime gocce di acqua, una sostanza solida, cristallizzata

in bellissimi aghi gialli, sericei, che, in poco tempo, rivestono l'interno della canna del refrigerante, disponendosi a gruppi stellati. Il liquido giallo che distilla ha reazione alcalina sul principio, dopo poco però diventa neutro. Durante la distillazione, si nota un leggero odore, che ricorda quello dell'acido cianidrico.

Mentre il nitropiperonal ha il p. f. = 97°, la sostanza solida distillata, raccolta, lavata e asciugata all'aria, diede p. f. = 147°. Cristallizzata varie volte dalla benzina, dove è solubilissima, ebbi p. f. = 152°. Questo risultato mi fece subito supporre di trovarmi in presenza della nitrometilenpirocatechina, la quale, secondo Jobst e Hesse, fonde a 148°. E infatti questo corpo, preparato secondo le indicazioni date dai detti autori, per azione cioè dell'acido nitrico sull'acido piperonilico, diede, dopo alcune cristallizzazioni dalla benzina, p. f. = 152°. Ho confermato inoltre la sua identità mediante l'analisi.

Gr. 0,1010 di sostanza, mescolata con dieci o dodici volte il suo peso di polvere di rame ridotto, diedero gr. 0,1854 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0315 di H<sub>2</sub>O. Per quanto la polvere di rame, dopo la riduzione, si sia tenuta per parecchie ore in corrente di aria secca, pure essa trattiene ancora delle tracce di idrogeno, di cui si ha un lieve eccesso nei valori percentuali.

Gr. 0,1870 di sostanza diedero cmc. 15 di N, a 26° e a 757 mm. di pressione. In questa determinazione l'ossido di rame polverulento fu mescolato con carbonato sodico secco.

	Trovato %		Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N
	I	II	
C	50,06	—	50,28
H	3,49	—	3,02
N	—	8,86	8,40

Il nitropiperonal perde dunque, nelle condizioni descritte, il suo gruppo aldeidico, con una reazione analoga a quella, per la quale gli acidi organici, riscaldati con alcali forti (barite, calce, idrato sodico), perdono il carbossile.

La decomposizione avviene non appena si scalda il nitropiperonal con la soluzione di idrato sodico. Infatti, se dopo poco iniziata l'operazione, si interrompe l'azione dell'idrato sodico, acidificando il liquido, e si riprende la distillazione al vapor d'acqua, si ottiene ancora la stessa sostanza, che, per i suoi caratteri, si palesa eguale alla nitrometilenpirocatechina.

Mi riservo di ricercare se la perdita del gruppo aldeidico, nelle condizioni accennate o in condizioni simili, sia un fatto generale da estendersi ad altre aldeidi.

Il liquido che rimane nel pallone, quando non distilla più la nitrometilenpirocatechina, è denso, scuro, opaco. Se si acidifica, si ha un precipitato

abbondante, nero, che pare sia una mescolanza di prodotti diversi e da cui ancora non ho potuto separare alcun corpo nettamente definito.

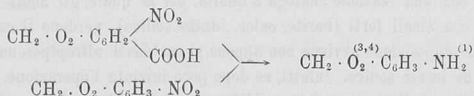
Noterò che Fittig e Remsen (1), distillando il nitropiperonal grezzo, in corrente di vapor d'acqua, avevano ottenuto una sostanza gialla cristallina, che aveva un punto di fusione (138-139°) superiore a quello del piperonal; ma questa sostanza, per cristallizzazione dall'acqua bollente, riprese il punto di fusione e tutte le altre proprietà del nitropiperonal. Essi perciò, pur non determinandone la natura, opinarono che si trattasse o di una combinazione del piperonal col nitropiperonal o di un nitropiperonal isomero, che, pel trattamento con acqua, si scindesse o si trasformasse nella modificazione stabile.

Qualunque sia l'interpretazione del fatto, mi interessa di notare che questo fenomeno è ben differente da quello che ora ho descritto, sia per le condizioni in cui si compie, sia per il risultato, a cui dà luogo.

#### 4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

Hesse, riducendo, con stagno e acido cloridrico, l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina, ottenne, come già dissi, un olio bruno, di reazione fortemente alcalina e di cui preparò alcuni sali. Dall'analisi del cloridrato, fu condotto ad ammettere trattarsi di una aminometilenpirocatechina  $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ ; ma non diede le costanti fisiche nè della base, nè dei suoi sali.

Ho voluto ripetere queste riduzioni, per poter confrontare la base, ottenuta da Hesse, con la 1-amino-3,4-metilenpirocatechina, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling, per azione dell'ipobromito di sodio sulla piperonilamide e son riuscito a dimostrarne l'identità, con varie prove, che concorrono a confermare la posizione 6 (simmetrica alla posizione 1, rispetto al gruppo diossimetilenico 3-4) del gruppo  $\text{NO}_2$  nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpirocatechina:



L'acido nitropiperonilico, sospeso in poca acqua, a cui si aggiunge il doppio in volume di acido cloridrico concentrato, fu trattato con un eccesso di stagno in fogli.

Agitando, si nota lieve riscaldamento. Dopo una notte di riposo, si trova, nel fondo del pallone, una polvere scura, da cui ottenni l'acido metilendi-

(1) Liebig's Annalen., 1891. 159. 135.

ossiantranilico, già accennato e che mi riservo di studiare. Le acque-madri, in cui l'acqua produceva un abbondante deposito di sale di stagno, furono completamente distagnate con idrogeno solforato. Separato il solfuro ottenuto, ho evaporato a b. m. il filtrato, fino a piccolo volume, senza poter isolare, nè per raffreddamento, nè per estrazione con etere, alcuna sostanza. Allora ho reso alcalino questo liquido e lo ho estratto di nuovo con etere. Questo, dopo essere stato sbattuto con cloruro di calcio fuso, fu distillato e lasciò un residuo oleoso nero, di reazione alcalina, che si mostrò restio a qualunque tentativo immediato di cristallizzazione. Abbandonato a sè, per un certo tempo, non mutò aspetto; ma, dopo parecchi giorni, si rapprese in una massa di finissimi cristalli scuri, disposti a raggi, che furono separati dalle acque-madri, spremuti fra carta e ricristallizzati varie volte dall'etere. Dopo tale purificazione, si presentarono in cristalli finissimi, aghiformi, bianchi, che fondevano a 44°, come appunto la 1-amino-3.4 metilendiolepirocatechina.

Tuttavia volli, per sicurezza, preparare anche questa ultima base e seguiti, a preferenza, il procedimento già citato di Van Ling. Ho eterificato perciò l'acido piperonilico con alcool metilico, in corrente di acido cloridrico, ed ho trattato l'etere così ottenuto con ammoniacca, per passare all'amide. Per evitare, in questa ultima reazione, la non facile manualità dei tubi chiusi, seguita da Van Ling, ho saturato l'etere metilico dell'acido piperonilico, che fonde a 51-52°, con ammoniacca gazzosa, facendo uso di un estrattore per liquidi, che descrivo in altra Nota e che può usarsi come apparecchio a saturazione, funzionante automaticamente. Le prime porzioni di ammoniacca gassosa calda, proveniente dal pallone inferiore, in cui bolliva una soluzione di ammoniacca del commercio, facevano fondere l'etere, in cui continuava a gorgogliare il gas fino a saturazione. Rimane sempre una piccola porzione di etere non trasformato, che si separa facilmente dall'amide, perchè col raffreddamento si solidificano entrambi, rimanendo separati in strati ben distinti. Così ho potuto operare su quantità di sostanza abbastanza grande, con una operazione più semplice e veloce dell'ordinaria.

Dall'amide, così ottenuta, son passato, per azione dell'ipobromito di sodio, alla 1-amino-3.4 metilendiolepirocatechina, che aveva lo stesso aspetto e lo stesso punto di fusione della base precedente, ottenuta per riduzione.

A maggior conferma di questa identità, preparai il cloridrato, il solfato e il picrato della base da me ottenuta e anche della 1-amino-3.4 metilendiolepirocatechina, perchè non ne erano note le costanti fisiche. In queste preparazioni, seguiti sommariamente i metodi già adoperati da Van Ling (1), per gli stessi composti.

Il cloridrato si ottiene dalla base ora descritta, se la soluzione eterea di questa si neutralizza con acido cloridrico, anch'esso in soluzione eterea. Si

(1) Rec. trav., Pays Bas, 1897, 16, 52.

ha così un precipitato che, seccato, si presenta come una polvere gialla, cristallina, di odore speciale, molto solubile in acqua, con notevole raffreddamento. L'ebollizione della soluzione acquosa non produce decomposizione apprezzabile nella sostanza. Fonde, con profonda decomposizione a 210°.

Gr. 0,2141 di questo cloridrato diedero gr. 0,1751 di AgCl.

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_7O_2N \cdot HCl$
Cl	20,22	20,42

Il cloridrato, ottenuto con lo stesso procedimento dalla 1-amino-3,4-metilenpirocatechina, presentava gli stessi caratteri.

Il solfato fu ottenuto analogamente da entrambe le amine e, in ogni caso, si presentò come una polvere giallo-rossastra, che cristallizza dall'acqua o dall'alcool, in cristalli aghiformi bianchi, di odore acuto caratteristico, che, riscaldati in tubo capillare, acquistano un colore scuro e fondono con decomposizione a 250°, trasformandosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,2622 di sostanza diedero gr. 0,1600 di  $BaSO_4$ .

	Trovato %	Calcolato per $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot H_2SO_4$
S	8,38	8,62

Se alla soluzione acquosa o alcoolica delle due basi, si aggiunge una soluzione di trinitrofenolo nello stesso solvente, si ottiene subito un precipitato giallo, che cristallizza bene dall'alcool al 50 %, in bellissimi aghi gialli ed è costituito dal pierato della base. Al calore si comporta variamente, ma, dopo parecchie cristallizzazioni, si oscurò a 188°, e cominciò a fondere a 192°, per fondere completamente a 195°, decomponendosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,1960 di sostanza diedero cmc. 26,2 di N, a 23° e 758 mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_7O_2N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$
N	15,03	15,33

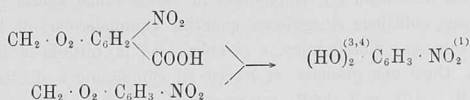
##### 5. Trasformazione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina in 1-nitro-3,4-pirocatechina.

Per effettuare questa trasformazione, applicai la nota reazione, per la quale, come già dissi, un corpo contenente il gruppo diossimetilenico, riscaldato in tubo chiuso, con acqua o con HCl diluito, si decompone, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente.

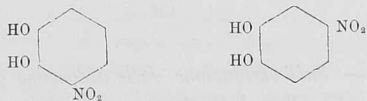
Ho eseguito questa decomposizione tanto sull'acido nitropiperonilico, quanto sulla nitrometilenpirocatechina e ho trovato che il primo, oltre alla



decomposizione accennata, perde anidride carbonica. In entrambi i casi ho ottenuto la 1-nitro-3,4-pirocatechina, già nota:



Cercando le condizioni più opportune per questa reazione, ho visto che, a 200°, i tubi contenenti l'acido nitropiperonilico esplosevano, per cui mi limitai a riscaldare fino a 170°, per cinque ore. All'apertura, i tubi presentavano notevole pressione e nell'interno contenevano una sostanza solida, secca e un liquido colorato in giallo. Separata per filtrazione la sostanza nera sospesa, si riscontra che è costituita, in massima parte, da carbone, insieme a piccola quantità di sostanza organica resinosa, che non si poté separare. Il liquido filtrato ha reazione acida e, per l'aggiunta di idrato sodico, dà una viva e intensa colorazione rossa, che scompare, se si ripristina la reazione acida, con un viraggio così rapido e netto dal giallo paglierino al rosso carminio e viceversa, da permetterne l'uso come indicatore. Lo stesso liquido filtrato diede, per lenta evaporazione, o meglio, per estrazione con etere, un corpo giallo, molto scarso, che, purificato per cristallizzazione dalla benzina, si presentò in aghi gialli, facilmente solubili in acqua, in alcool, in etere, presentanti anch'essi la bella reazione di viraggio, di cui ho detto sopra, e che è un carattere comune ai due mononitrodifenoli isomeri:



per la cui scelta ricorsi al punto di fusione e ai derivati.

In quanto al punto di fusione, ho trovato cifre oscillanti fra 162 e 169° e non ho potuto raggiungere valori più costanti, sia perchè è difficile ottenere il prodotto puro, sia perchè i rendimenti avuti furono sempre scarsi e non mi permisero di procedere a molte cristallizzazioni successive. Del resto, poichè il nitrodifenolo vicinale ha p. f. = 86° (1), mentre per l'altro i vari autori danno cifre variabili e cioè: 157° (2), 168° (3), 175°-176° (4), non v'ha dubbio ch'io doversi escludere il primo e ammettere di trovarmi in presenza del secondo.

(1) Weselsky e Benedikt, *Monat. f. Chem.*, 1882, 3, 386.

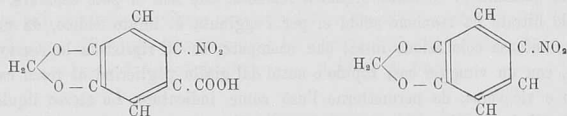
(2) Benedikt, *Ber. Deut. chem. Gesell.*, 1878, 11, 362.

(3) Weselsky e Benedikt, l. c.

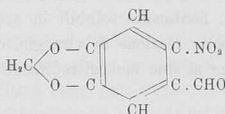
(4) Bamberger e Czernski, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1904, 68, 480.

Per confermare però l'identità del nitrodifenolo asimmetrico con il prodotto di decomposizione da me ottenuto, ne preparai il bromoderivato, secondo le indicazioni di Cousin (1). Il prodotto in esame venne sciolto in cloroformio; a questa soluzione si aggiunse quantità equimolecolari di bromo, anch'esso in soluzione cloroformica, e si abbandonò la miscela a sè, in pallone turato. Dopo una giornata, si scacciò il cloroformio e si ottennero dei belli cristalli gialli p. f. 140°, corrispondente alla bromonitropirocatechina  $C_6H_2 \cdot Br \cdot (NO_2) \cdot (OH)_2$ , ottenuta da Cousin, per bromurazione del nitrodifenolo asimmetrico, mentre il prodotto di bromurazione del nitrodifenolo vicinale, ottenuto dallo stesso autore, fonde a 109-110° (2).

Constatato così che l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina davano, come prodotto di decomposizione, il nitrodifenolo asimmetrico, veniva una nuova prova ad aggiungersi alle altre precedenti, per assegnare a questi due corpi le due formole rispettive:

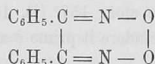


e, per conseguenza, al nitropiperonal l'altra già dimostrata:



**Chimica.** — *Sull'ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile* (3). Nota di G. MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNO.

Il comportamento delle aldossime aromatiche con gli agenti ossidanti è stato già studiato da diversi autori. Le prime esperienze in proposito furono eseguite da R. Scholl (4), il quale osservò, che per azione del tetrossido di azoto sull' $\alpha$ -benzaldossima in soluzione eterea si forma il perossido della difenilgliossima,



(1) Annal. de Chim. et de Phys., 1898, 13, 503.

(2) L. c., 502.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

(4) B. 23, 3496; vedi pure E. Beckmann, B. 22, 1538.