

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Non mi fu possibile osservare sfaldatura distinta; pare ne esista una secondo la base.

Frattura vitrea.

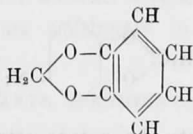
I cristalli, appena tolti dalle acque madri, si presentano incolori, a splendore vitreo e trasparenti, ma per l'azione degli agenti atmosferici acquistano ben presto splendore madreperlaceo e dopo qualche giorno diventano opachi e di colore verde-pomo.

Un cristallino osservato nella direzione dell'asse [001] a luce parallela presentasi monorifrangente, a luce convergente mostra nettamente distinta la figura d'interferenza caratteristica delle sostanze monoassi.

Doppia rifrazione piuttosto enegica e positiva.

Chimica. — *Sulla metilendioxi-pirocatechina e alcuni suoi derivati* (1). Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il safrolo, l'isosafrolo, il piperonal, l'apiolo e tutti i composti che ne derivano, contengono, come nucleo fondamentale comune, un corpo a funzione eterea, la metilendioxi-pirocatechina:



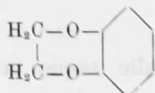
la quale, per tale fatto, acquista notevole importanza nel gruppo di queste interessanti sostanze odorose.

In occasione delle sue belle ricerche sugli eteri della pirocatechina, Moureu, avendo appunto rilevato l'importanza che presentava la metilendioxi-pirocatechina, aveva cercato di prepararla e, dopo aver tentato invano di far reagire il triossimetilene sulla pirocatechina, era riuscito nel suo intento, trattando il derivato bisodico di questo difenolo con ioduro di metilene (2). Ma questa preparazione si presentò molto difficile e, in qualunque condizione venisse eseguita, dava sempre rendimenti cattivi, che impedirono a Moureu di continuare lo studio di questa sostanza. Questo risultato è dovuto, secondo l'autore alla difficoltà di formazione dell'anello biossigenato pentagonale, esistente nella metilendioxi-pirocatechina, giacchè l'omologo superiore,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Maggio 1906.

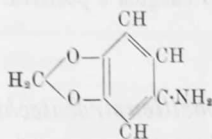
(2) Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1896, 15, 388, 654; Ann. de Chimie et de Phys., 1899, 18, 103.

l'etilenpirocatechina, che contiene invece un anello biossigenato esagonale,



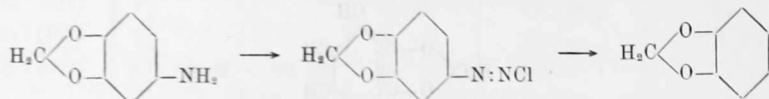
fu, al contrario, ottenuto facilmente, dallo stesso Moureu, con una reazione analoga.

Per isfuggire a questa difficoltà, pensai di tentare la preparazione della metilenpirocatechina, partendo da un corpo, in cui già preesistesse l'anello pentagonale biossigenato. A questo scopo, mi sono rivolto all'aminometilenpirocatechina:



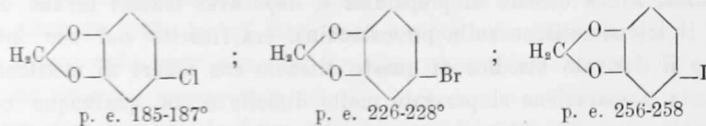
di cui recentemente ho completato lo studio ⁽¹⁾, e di cui mi era proposto di preparare i prodotti derivati per diazotazione.

Dal diazoniosale, ottenuto da quest'ammina, si doveva, per riduzione, passare all'idrocarburo corrispondente, il quale doveva essere appunto identico alla metilenpirocatechina:

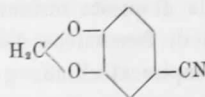


Con questo metodo appunto, ho potuto ottenere la metilenpirocatechina e constatarne i caratteri eguali a quelli indicati da Moureu.

Ho inoltre potuto preparare, applicando la reazione di Sandmeyer al diazoniosale ottenuto dalla stessa ammina, il cloro-, il bromo-, e l'iododerivato della metilenpirocatechina, che non erano ancora noti, e che hanno punti di ebollizione regolarmente crescenti:



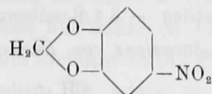
e inoltre il cianoderivato:



che era stato ottenuto con metodo indiretto.

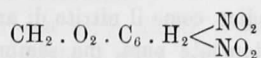
⁽¹⁾ Rendiconti Accad. Lincei, 1905, 14, 424; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 158.

Per azione dell'acido nitrico $d = 1,4$, la metilenpirocatechina fornì la nitrometilenpirocatechina:



in cui recentemente ⁽¹⁾ aveva stabilito la posizione del gruppo NO_2 , e che non era stata ancora preparata per via diretta.

Inoltre la nitratura della metilenpirocatechina con acido nitrico più concentrato, fornì, con buon rendimento, la dinitrometilenpirocatechina:



anch'essa ottenuta finora con procedimenti indiretti.

Gli alogeno derivati della metilenpirocatechina, a cui ho accennato e che descriverò nella parte sperimentale, mi parvero specialmente importanti, come punto di partenza per tentare la sintesi del safrolo, finora non ottenuta da alcuno, per quanto non siano mancati i tentativi ad essa diretti. Anche le ricerche istituite da me per ottenere la combinazione di alcuno di questi derivati alogenati con i derivati alogenicici dell'allile non hanno dato ancora risultati favorevoli, ma continuerò le esperienze e mi riservo di parlarne in altra Nota.

PARTE SPERIMENTALE.

Per la diazotazione della aminometilenpirocatechina, partii sempre dal cloridrato nella preparazione della metilenpirocatechina e del cloroderivato, mentre usai il solfato nella preparazione del bromo- e dello iododerivato. I sali usati erano preparati parte in laboratorio, col processo da me indicato precedentemente ⁽²⁾, parte dalla casa Schuchardt di Goerlitz, col processo descritto da Rupe e Majewski ⁽³⁾.

La diazotazione di quest'amina si compie col metodo consueto. Essa avviene facilmente a temperature inferiori a 5° , sia in soluzione solforica, che in soluzione cloridrica. La soluzione del diazoniosale è limpida e di colore giallo-rossastro. È necessario però partire da un'amina perfettamente pura, perchè altrimenti si ha un residuo schiumoso, che resiste alla diazotazione e non sparisce col riposo.

⁽¹⁾ L. c.

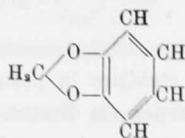
⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, 1905, 14, 424; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 158.

⁽³⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 33, 1900, 3403.

Metileno-pirocatechina

(3,4 metilen — 3,4 diossibenzene)

(in collaborazione con Enrico Boi)



I primi tentativi eseguiti per ottenere questo etere furono fatti diazotando il solfato di aminometileno-pirocatechina in soluzione alcoolica. Però, sia adoperando il nitrito sodico come il nitrito di amile, non si ottiene mai la metileno-pirocatechina perfettamente pura, ma sempre mescolata al derivato ossietilico, che si forma contemporaneamente, come dimostrarono i risultati analitici, che portarono a numeri intermedi fra quelli richiesti per i due prodotti.

Si poté invece ottenere pura, riducendo il diazoniosale, in soluzione alcalina concentrata, con cloruro stannoso, secondo la reazione di Friedländer (1).

A gr. 17,4 di cloridrato di aminometileno-pirocatechina, sciolti in poca acqua, si aggiunsero 15 cmc. di acido cloridrico concentrato. Si diazotò, a temperatura da 0° a 3° e agitando di continuo, con gr. 8,6 di nitrito sodico, sciolti in pochissima acqua.

Il sale di diazonio così ottenuto, sempre raffreddato esternamente, si versa in una soluz. di gr. 12 di soda in pochissima acqua, in un capace pallone. Si agita a lungo, e poi vi si versano lentamente e sempre agitando gr. 67,5 di cloruro stannoso, sciolti nella quantità sufficiente di soluzione di idrato sodico. Si va formando in seno alla massa una schiuma abbondante, che a mano a mano diminuisce. S'immerge il pallone in bagno ad olio a 140° e si distilla a vapor d'acqua. Si ottengono così delle gocce oleose, che poi riunite si separano dall'acqua con imbuto a rubinetto. L'olio così ottenuto, asciugato su cloruro di calcio, vien distillato per due volte frazionatamente a pressione ordinaria. Dopo una prima porzione scarsa sotto 170°, distilla fra 170-173° un olio incolore, trasparente, con lieve odore grato, speciale, che è appunto la metileno-pirocatechina, le cui proprietà concordano con quelle indicate da Moureu.

Sostanza gr. 0,2644: CO₂ gr. 0,6648, H₂O gr. 0,1178.

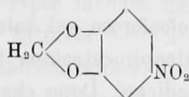
	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₆ O ₂
C	68,57	68,82
H	4,99	4,96

Il rendimento non è abbondante, ma il prodotto si purifica facilmente.

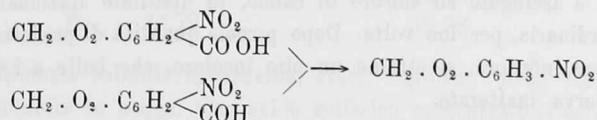
(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1889, 32, 587; R, 741.

La metilendiopirocatechina reagisce energicamente con acido nitrico concentrato. Se questo ha densità superiore a 1,44 la reazione è violentissima e quando si versa la sostanza nell'acido, si ha, anche sotto 0°, una piccola esplosione, con proiezione della sostanza solida gialla formatasi istantaneamente nella reazione. Si sente subito un odore di nitrobenzina molto marcato. Con acido nitrico $d = 1,40$ la reazione è più mite; la metilendiopirocatechina a contatto con l'acido rimane per un istante oleosa, colorandosi in verde, poi si trasforma in un composto solido, che stenta a sciogliersi e richiede per questo una discreta quantità di acido o un leggero riscaldamento. Tutte le preparazioni che abbiamo fatte, versate poi in un eccesso di acqua, diedero un precipitato giallo, cristallino.

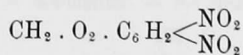
Il prodotto ottenuto con acido nitrico $d = 1,40$ cristallizza bene dall'alcool e dalla benzina e fonde a 148°, come appunto si richiede per la nitrometilendiopirocatechina, a cui va attribuita, per le ragioni esposte nella mia Nota già citata, la formola di costituzione:



Questa sostanza non era ancora stata preparata per via diretta, ma era nota sinora come prodotto di decomposizione. Infatti Jobst e Hesse ⁽¹⁾ l'avevano ottenuta nella nitratura dell'acido piperonilico ed io l'ottenni nella decomposizione col calore dello stesso acido e nella decomposizione con idrato sodico del nitropiperonal ⁽²⁾:



Il prodotto ottenuto con acido nitrico di densità variabile da 1,44 a 1,52, cristallizzato dall'alcool o dalla benzina, fonde a 101° e si presenta identico alla dinitrometilendiopirocatechina:



che, anch'essa non era stata ancora ottenuta per via diretta, bensì come prodotto di decomposizione nella stessa reazione di Jobst e Hesse già citata e in altre poche analoghe.

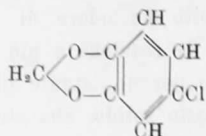
⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 1031; Ann. Chem. u. Pharm., 1879, 199, 70, 73.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 1905 14, II, 511; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 170.

Clorometilenpirocatechina

(1 cloro — 3.4 metilen — 3.5 diossibenzene)

(in collaborazione con Enrico Boi)



Questo corpo fu preparato decomponendo, con il cloruro rameoso, il cloruro di diazoniometilenpirocatechina, ottenuto per diazotazione del cloridrato di aminometilenpirocatechina.

In questa decomposizione, come nelle seguenti, si è seguita talvolta la reazione di Sandmeyer modificata da Gattermann, ma più spesso si è operato secondo il procedimento indicato da Angeli (1), con il quale si evita la preparazione della polvere di rame e si prepara il sale rameoso per la azione riducente dell'acido ipofosforoso sul sale rameico.

Il cloridrato d'aminometilenpirocatechina fu diazotato, in soluzione cloridrica, nelle condizioni già indicate. Dopo che la soluzione del diaziosale ha riacquisita la temperatura dell'ambiente, se ne provoca la decomposizione versandovi la soluzione d'ipofosfito sodico e di solfato di rame sciolti in poca acqua, secondo le indicazioni della reazione di Angeli suddetta. Il liquido diventa rosso bruno, e riscaldando fino all'ebollizione si forma una massa oleosa scura, che si distilla a vapor d'acqua. Le porzioni distillate si riuniscono in imbuto a rubinetto e, dopo riposo, si separa un olio rossiccio, che filtrato e asciugato su cloruro di calcio, fu distillato frazionatamente a pressione ordinaria, per due volte. Dopo piccole quantità di prodotto, a punto di ebollizione inferiore, si ottiene un olio incolore, che bolle a 185°-187° e che si conserva inalterato.

Sostanza gr. 0,1647: CO₂ gr. 3224, H₂O gr. 0,0544.

Sostanza gr. 0,2400: Ag Cl gr. 0,2186.

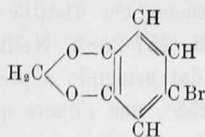
	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₅ O ₂ Cl
C	53,39	53,67
H	3,64	3,23
Cl	22,50	22,65

Anche la clorometilenpirocatechina reagisce violentemente con acido nitrico concentrato. Il prodotto della nitratura, precipitato con un eccesso di acqua, e cristallizzato dall'alcool, si presenta come una polvere gialla p. f. 128°, costituita da un nitroderivato clorurato, che verrà studiato più particolarmente in seguito.

(1) Gazz. Chim. ital., 1891, 21, II, 258.

Bromometilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)



Gr. 18,5 di solfato di aminometilenpirocatechina, in soluzione solforica, furono diazotati a 0° con gr. 10 di nitrito sodico e la soluzione del diazonio-sale così ottenuta fu decomposta aggiungendovi dapprima la soluzione acquosa di gr. 37 di bromuro di potassio, indi quella di gr. 7 di ipofosfito sodico e gr. 12,4 di solfato di rame. Distillando al vapor d'acqua, si ottennero gr. 17 di un olio impuro, colorato in giallo-rossastro, che, dopo parecchie distillazioni frazionate, fornisce due porzioni principali. La prima, a pressione ordinaria bolliva a 173-175° e per insufficienza di materiale non fu potuta purificare completamente, ma tuttavia fornì all'analisi cifre molto vicine a quelle richieste per la metilenpirocatechina, di cui possedeva l'aspetto esterno e presentava eguale comportamento con l'acido nitrico.

La seconda più abbondante aveva p. e. 226-228° a pressione ordinaria ed era costituita da un olio di odore acuto, speciale, persistente, che col riposo acquista una leggera tinta paglierina. L'analisi dimostrò che era veramente la bromometilenpirocatechina.

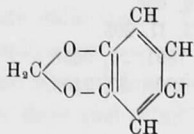
Sostanza gr. 0,2104: Ag Br. gr. 0,1967.

	Trovato %	Calcolato per C, O, H, Br
Br	39,79	39,78

È facilmente solubile in benzina, etere, ligroina, meno facilmente in alcool, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato si colora istantaneamente in rosso carminio, che ben presto va trasformandosi in scuro fino al nero. Reagisce energicamente con acido nitrico concentrato.

Iodometilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)



Vien preparata, diazotando nelle stesse condizioni già indicate per la bromometilenpirocatechina, il solfato dell'aminometilenpirocatechina, e decomponendo la soluzione del diazoniosale così ottenuta con le qualità volute di

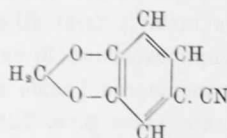
ioduro potassico, ipofosfito sodico e solfato di rame. L'olio impuro, ottenuto dalla distillazione al vapor d'acqua, fu, nelle prime preparazioni, distillato frazionamente a pressione ridotta e fornì principalmente un olio incolore p. e. 156-157° a 30 mm. di pressione, che distillò inalterato anche a pressione ordinaria alla temperatura di 257-258°. Nelle successive preparazioni si eseguì il frazionamento sin dal principio a pressione ordinaria e si ottenne oltre il prodotto p. e. 257-258°, una minore quantità di olio p. e. 173-176°, simile a quello ottenuto nella precedente preparazione.

L'olio p. e. 257-258°, che è il prodotto principale della reazione, fornì all'analisi le cifre richieste per la iodometilenpirocatechina.

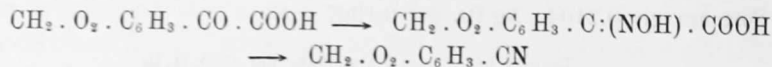
Sostanza gr. 0,2737: Ag I gr. 0,2657

	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₅ O ₂ I
J	50,94	51,17

Nitrile dell'acido piperonilico



Era già noto, perchè ottenuto per altra via da Garrelli⁽¹⁾, per decomposizione dell'ossima dell'acido piperonilchetone:



da Angeli e Rimini⁽²⁾ per azione del nitrito sodico sul nitropiperilacetone, da Marcus⁽³⁾ e da Rupe e Majewski⁽⁴⁾ per azione dell'anidride acetica sulla piperonalossima.

Io l'ho ottenuto per decomposizione con cianuro di potassio e solfato di rame della soluzione del diazoniosale, preparata diazotando il solfato di aminometilenpirocatechina, nelle condizioni già accennate. Cristallizza dall'acqua in aghi p. f. 94-95°, secondo le indicazioni dei precedenti autori.

(1) Gazz. chim. ital., 1890, 20, 698.

(2) Gazz. chim. ital., 1895, 25, II, 205.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 3656.

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