

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

La reazione da noi ottenuta potrà, almeno lo speriamo, estendersi ad altri corpi eterociclici azotati; e così non è improbabile che si possano ottenere composti pirrolici dalle piridine: cosa che del resto abbiamo già verificata sommariamente e per la quale ci riserbiamo uno studio più preciso. Una volta generalizzata questa reazione, si potrà ritenere dimostrata in modo soddisfacente l'invertibilità di una delle più interessanti trasformazioni che conti la chimica organica.

**Chimica.** — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* (1). Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

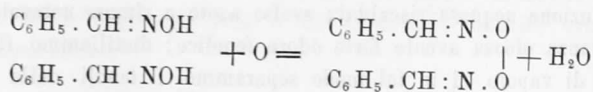
II.

Parte sperimentale.

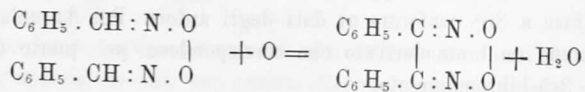
Fenildinitrometano



Nella IV Memoria sull'« isomeria della benzaldossima », E. Beckmann (2) dimostra che facendo agire tanto sulla  $\alpha$ - che sulla  $\beta$ - benzaldossima il cosiddetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico  $d = 1,4$  e da anidride arseniosa), in soluzione eterea, si ottiene il perossido della benzaldossima (azobenzenilperossido):



il quale sospeso in etere e trattato con altro *acido nitroso* si trasforma nel perossido della diossima del benzile:



Soggiunge inoltre che questo stesso perossido di diossima si può ottenere facendo agire sulla soluzione eterea della  $\alpha$ - o della  $\beta$ - benzaldossima l'*acido nitroso* fino a che il precipitato, dapprima formatosi, si sia ridisciolto.

D'altra parte R. Scholl (3) nella sua Memoria sull'« azione del tetrossido di azoto sulle chetossime aromatiche e sulle gliossime » dice che le esperienze

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

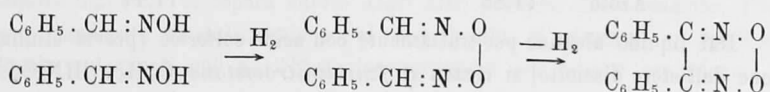
(2) Berichte, 22, 1588 (1889).

(3) Berichte, 23, 3496 (1900).

fatte nella supposizione di poter ottenere dalle aldossime, mediante il tetrossido di azoto, gli acidi nitrolici corrispondenti, hanno dato risultati negativi e che il tetrossido di azoto, invece di nitrare o di nitrosare, elimina idrogeno, cioè agisce semplicemente come ossidante. E, riferendosi alle esperienze di Beckmann sopra citate, soggiunge: « la benzaldossima è trasformata dal tetrossido di azoto, in soluzione eterea, nel perossido della diossima del benzile ».

Secondo le mie esperienze invece, il perossido della diossima del benzile non è che un prodotto secondario dell'azione del tetrossido di azoto sulla benzaldossima, mentre il prodotto principale è il cosiddetto fenildinitrometano  $C_6H_5 \cdot CHN_2O_4$ . Ed in realtà ho trovato che trattando una molecola di benzaldossima con una molecola di tetrossido di azoto si forma soltanto il 16 % di perossido contro il 50 % di fenildinitrometano, mentre per azione di due molecole di tetrossido *non si forma perossido* e risulta il 75 % di fenildinitrometano.

Il tetrossido di azoto agisce dunque sulla benzaldossima in due sensi ben diversi: o sostituisce l'idrogeno, direttamente legato al carbonio, col gruppo  $O \cdot NO_2$ , trasformandola, nel modo che ho detto sopra, in fenildinitrometano; ovvero ossida ed allora elimina prima due atomi di idrogeno da due molecole di benzaldossima con formazione di perossido di benzaldossima (e costituzione di un legame fra ossigeno ed ossigeno) e poi altri due atomi di idrogeno con formazione di perossido di benzildiossima (e costituzione di legame fra carbonio e carbonio):



Ma questa ossidazione, la quale secondo Beckmann (loc. cit.) avviene con un rendimento del 50 % per azione dell'anidride nitrosa, non è che una reazione secondaria (rendimento 16 %) quando si impiega una sola molecola di tetrossido di azoto, e non avviene affatto quando se ne impiegano due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima.* — Trattando, secondo il metodo sopra indicato, la benzaldossima sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, si ottiene il 16 % di perossido di benzaldossima, il 16 % di perossido di benzildiossima, il 12 % di benzaldeide ed il 50 % di fenildinitrometano.

Il perossido della benzaldossima  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O$  si separa senza

z'altro sotto forma di laminette bianche cristalline, insolubili nell'etere. Sciolto in cloroformio a 50° e precipitato con alcool, si fonde a 105° con decomposizione.

Gr. 0,2538 di sostanza fornirono cc. 26 di azoto ( $H_0 = 737,97$   $t = 15^\circ$ ),  
ossia gr. 0,025279.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Azoto	11,71	11,67

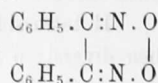
La benzaldeide e il perossido della diossima rimangono sciolti nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente e distillando il residuo pastoso con una corrente di vapore. Passa la *benzaldeide*, che si trasforma nell'idrazone  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$  fusibile a  $156^\circ$ .

Gr. 0,1325 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto ( $H_0 = 726,409$   $t = 17^\circ$ ),  
ossia gr. 0,018979.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{13}H_{12}N_2$
Azoto	14,32	14,28

Non volatile rimane il *perossido della diossima del benzile*



il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a  $115^\circ$ .

Gr. 0,1469 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ( $H_0 = 726,88$   $t = 16^\circ$ ),  
ossia gr. 0,017387.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{10}N_2O_2$
Azoto	11,83	11,77

Dal liquido alcalino per trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) si ricava il *fenildinitrometano*  $C_6H_5 \cdot CHN_2O_4$ , il quale cristallizzato dalla ligroina si fonde a  $79^\circ$ .

Gr. 0,2058 di sostanza fornirono cc. 28 di azoto ( $H_0 = 728,88$   $t = 16^\circ$ ),  
ossia gr. 0,031497.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_5N_2O_4$
Azoto	15,35	15,38

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima.* — I prodotti di questa reazione sono soltanto *benzaldeide* (20%) e *fenildinitrometano* (75%). La prima si ottiene dalla soluzione eterea per svaporamento del solvente e distillazione del residuo col vapore; il secondo precipita quasi puro trattando la soluzione alcalina con acido solforico. Per l'analisi fu trasformato in sale potassico

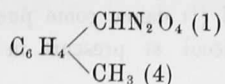
Gr. 0,3067 di sostanza, fornirono gr. 0,1216 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_5KN_2O_4$
Potassio	17,76	17,72

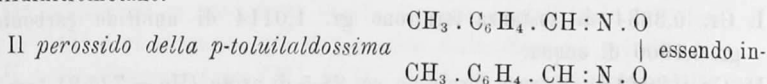
Il fenildinitrometano ottenuto con questo processo è identico a quello che alcuni anni fa (1) ho preparato dall'isonitrosometilbenzilchetone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ma con un rendimento del 30-35 %. Ora invece il rendimento è, come ho detto, del 75 % e la preparazione molto più semplice.

p-Tolildinitrometano



Il comportamento della p-toluilaldossima  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  verso il tetrossido di azoto è del tutto simile a quello della benzaldossima: il prodotto principale della reazione è il p-tolildinitrometano il quale si forma nella proporzione del 50 % impiegando una sola molecola di tetrossido, e del 75 % impiegandone due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima.* — Trattando la p-toluilaldossima, sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, ed operando nel modo sopraindicato, si formano: il 16 % di perossido di p-toluilaldossima, il 15 % di perossido di p-tolildiossima, il 10 % di p-toluilaldeide ed il 50 % di p-tolildinitrometano.



solubile nell'etere si separa subito dagli altri prodotti della reazione. Purificato mediante cristallizzazione del cloroformio, si presenta in laminette bianche splendenti che a 121° si decompongono con leggera esplosione.

Gr. 0,1980 di sostanza, fornirono cc. 18,5 di azoto ( $H_0 = 733,036 \quad t = 25^\circ$ ), ossia gr. 0,020119.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Azoto	10,16	10,44

È insolubile a freddo nell'alcool e nell'etere; discretamente solubile a caldo nel cloroformio e nel benzolo; un po' solubile a freddo nel cloroformio dal quale precipita per aggiunta di alcool (1).

Questo perossido non si trova ancora descritto nella letteratura chimica; ho voluto perciò, per controllo, prepararlo anche col metodo di Beckmann (loc. cit.) cioè facendo passare in una soluzione eterea di p-toluilaldossima una corrente del cosiddetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico  $d = 1,4$  e anidride arseniosa) e l'ho ottenuto cogli stessi caratteri e coll'identico punto di decomposizione sopra riferiti.

(1) Gazz. chim., 31, II, 133 (1901).

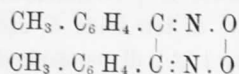
La p-toluilaldeide ed il perossido della p-tolildiossima rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono facilmente separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo pastoso alla distillazione col vapore. Passa la *p-toluilaldeide* la quale si caratterizza trasformandola in p-toluilfenilidrazone  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  (1). Per quest'ultimo Hanzlick e Bianchi (1) danno come punto di fusione 108°; il mio prodotto cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette giallognole fusibili a 114°.

Gr. 0,1897 di sostanza fornirono cc. 23 di azoto ( $H_0 = 726,673 \text{ t} = 24^\circ$ ), ossia gr. 0,024908.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2$
Azoto	13,13	13,37

Non volatile rimane il *perossido della diossima del p-tolile*



che cristallizza dall'alcool in splendidi aghi bianchi fusibili a 143°.

I. Gr. 0,3834 di sostanza fornirono gr. 1,0114 di anidride carbonica e gr. 0,1900 di acqua.

II. Gr. 0,3042 di sostanza fornirono cc. 28,5 di azoto ( $H_0 = 726,91 \text{ t} = 23^\circ$ ), ossia gr. 0,031014.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	71,94	—	72,18
Idrogeno	5,50	—	5,26
Azoto	—	10,19	10,52

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; è invece solubile a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

Che realmente si tratti del perossido della diossima del p-tolile, non ancora conosciuto, l'ho confermato riducendolo nella corrispondente diossima col metodo impiegato da Angeli (2) per il perossido della diossima del benzile.

Gr. 1 di sostanza sciolta a caldo in 30 cc. di alcool furono trattati con gr. 1,8 di polvere di zinco ed addizionati a poco a poco di gr. 0,5 di acido acetico glaciale, diluito con qualche goccia di alcool. Dopo riscaldamento

(1) Berichte, 32, 1286 (1899).

(2) Gazz. Chim. 22, II, 479 (1892).

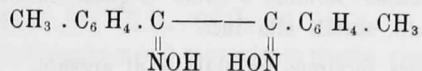
mento di un'ora a b. m. si separò l'eccesso di zinco, si eliminò il solvente e si sciolse il residuo in idrato sodico diluito precipitandolo poi nuovamente con acido solforico. Dopo cristallizzazione dal benzolo si ebbero in tal modo laminette bianche fusibili a 225°, precisamente come la diossima del p-tolile  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  già descritta da Stierlin (1).

Gr. 0.1728 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto ( $\text{Ho} = 731,154 \text{ t} = 24^\circ$ ), ossia gr. 0,017756.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Azoto	10,27	10,48

Siccome secondo Angeli (2) i perossidi delle diossime ridotti con polvere di zinco danno le sin-diossime, così la costituzione della p-tolildiossima che si fonde a 225° e che Stierlin (loc. cit.) distinse col prefisso  $\alpha$ , dovrebbe essere la seguente:



Questa diossima sciolta in idrato sodico e trattata con ipoclorito sodico secondo il metodo da me proposto in una Nota precedente (3) dà immediatamente origine ad un precipitato bianco, il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 143° e si riconosce per il perossido della diossima primitivo.

Il p-tolildinitrometano  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$  precipita solido dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito (previa eliminazione dell'etere disciolto con una corrente di aria) e cristallizzato dagli eteri di petrolio forma laminette bianche fusibili a 77°.

I. Gr. 0,2397 di sostanza fornirono gr. 0,4322 di anidride carbonica e gr. 0,0970 di acqua.

II. Gr. 0,1392 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ( $\text{Ho} = 728,055 \text{ t} = 23^\circ$ ), ossia gr. 0,019622.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
Carbonio	49,17	—	48,97
Idrogeno	4,49	—	4,08
Azoto	—	14,09	14,28

È solubile a freddo in tutti gli ordinari solventi organici salvo che negli eteri di petrolio nei quali è discretamente solubile a caldo e poco a freddo.

(1) Berichte, 22, 382 (1889).

(2) Gazz. Chim. 22, II, 453 (1892).

(3) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLI, 419 (1905-906).

Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando vapori rossi e lasciando un residuo solido, il quale cristallizzato dall'acqua bollente fornisce aghi bianchi fusibili a 178° e che si riconoscono per acido p-toluico  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

Il suo *sale potassico*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CKN}_2\text{O}_4$  si ottiene nel miglior modo trattando la soluzione del dinitroidrocarburo in alcool o in etere con potassa alcoolica. Cristallizza dall'alcool in laminette gialle.

Gr. 0,2403 di sostanza fornirono gr. 0,0878 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_7\text{KN}_2\text{O}_4$
Potassio	16,60	16,66

È molto solubile a caldo nell'acqua e discretamente anche a freddo; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

Il *sale di argento*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CAgN}_2\text{O}_4$  precipita trattando la soluzione acquosa del sale potassico con nitrato di argento. Cristallizzato dall'acqua, ove è pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, si presenta in aghi gialli, stabili alla luce.

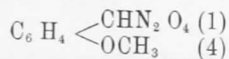
Gr. 0,1166 di sostanza fornirono gr. 0,0415 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_4$
Argento	35,59	35,64

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima*. — I prodotti di questa reazione sono soltanto il *p-tolildinitrometano* e la *p-toluilaldeide*. Il primo rappresenta il 75% dell'ossima impiegata e si isola dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito; la seconda (che rappresenta il 20% dell'ossima adoperata) rimane disciolta nell'etere e si può ricavare, dopo eliminazione del solvente, assoggettando il residuo alla distillazione col vapore.

#### Anisildinitrometano



Per azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di anisalossima  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  in soluzione eterea si forma il 72% di anisildinitrometano, il 16% di anisalaldeide ed inoltre tracce del perossido della diossima dell'anisile.

L'anisalaldeide ed il perossido rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo alla distillazione col vapore. L'*anisaldeide*, che è volatile, si trasforma poi nell'idrazone  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 121°, conforme ai dati di Rudolph<sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) Annalen, 248, 103 (1888).

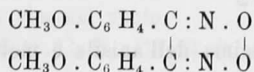


Gr. 0,1572 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto ( $H_0 = 722,777$   $t = 16^{\circ},5$ ),  
ossia gr. 0,019472.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O$
Azoto	12,38	12,38

La sostanza non volatile, cristallizzata dall'alcool fornisce prismetti bianchi fusibili a  $113^{\circ}$ , essa però è in quantità così piccola da non poterla neppure assoggettare ad un'analisi. Che si tratti del *perossido della diossima dell'anisile*



non ancora conosciuto, risulta dalla sua identità col prodotto che appositamente ho preparato partendo dall'anisile  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .

Quest'ultimo si può ottenere, secondo Bösler<sup>(1)</sup>, ossidando l'anisoino  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  col liquido di Fehling: ho trovato però che tale procedimento non è conveniente perchè rimane sempre dell'anisoino inalterato, e la stessa osservazione fu fatta recentemente da Biltz e Arnd<sup>(2)</sup> i quali consigliano anzi di ripetere più volte il trattamento colla soluzione ramica.

Ottimi risultati invece ho ottenuto facendo l'ossidazione dell'anisoino, sciolto in acido acetico glaciale, colla quantità teorica di anidride cromica addizionata di qualche goccia di acqua e sciolta pure in acido acetico. La reazione si inizia da sè, per completarla si scalda 10 minuti all'ebollizione; il liquido raffreddato si versa poi in acido cloridrico diluito e si cristallizza dall'alcool il prodotto separatosi. Rendimento in anisile: quantitativo.

Per preparare la  $\beta$ -diossima dell'anisile  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , anzichè ricorrere al metodo di Stierlin<sup>(3)</sup>, che consiste nel riscaldare a  $170^{\circ}$  in tubo chiuso l'anisile con alcool e cloridrato di idrossilamina e che obbliga di operare su piccola quantità di sostanza, ho trovato più conveniente di trattare l'anisile sciolto in alcool con un eccesso di cloridrato di idrossilamina e idrato sodico in soluzione acquosa concentrata e riscaldare a bagno-maria con apparecchio a ricadere fino a che, diluendo con acqua, non si forma più intorbidamento. Acidificando quindi la soluzione, la diossima precipita, e dopo cristallizzazione dal benzolo, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, la si ottiene in aghi bianchi fusibili a  $195^{\circ}$ .

Per trasformarla in perossido ho seguito il mio metodo dell'ipoclorito sodico (loc. cit.), cioè ho sciolto la diossima in idrato sodico diluito ed ho

(1) Berichte, 14, 327 (1881).

(2) Annalen, 339, 267 (1905).

(3) Berichte, 22, 378 (1889).

versato quindi la soluzione in quella dell'ipoclorito: ottenni subito un precipitato che cristallizzato dall'alcool fornì aghetti bianchi splendenti fusibili a 113° ed identici con quelli che, in quantità piccolissima, si formano nell'azione del tetrossido di azoto sull'anisaldossima.

Gr. 0,1565 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto ( $H_0 = 729,055$   $t = 25^\circ$ ), ossia gr. 0,014273.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}N_2O_4$
Azoto	9,12	9,39

Il perossido della diossima dell'anisile è molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

L'*anisildinitrometano*  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHN_2O_4$  (p-metossifenildinitrometano) si ottiene dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) e cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in fini aghi fusibili a 34°.

I. Gr. 0,2170 di sostanza fornirono gr. 0,3627 di anidride carbonica e gr. 0,0798 di acqua.

II. Gr. 0,1904 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto ( $H_0 = 721,543$   $t = 16^\circ$ ), ossia gr. 0,025053.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_8N_2O_5$
	I	II	
Carbonio	45,52	—	45,28
Idrogeno	4,07	—	3,77
Azoto	—	13,15	13,20

È solubile anche a freddo in tutti i solventi organici ordinari, eccetto che negli eteri di petrolio nei quali è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo. Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando dei vapori rossi e lasciando come residuo dell'acido anisico  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  il quale, dopo cristallizzazione dell'acqua si fonde a 182°.

Il suo *sale potassico*  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CKN_2O_4$  si prepara trattando una soluzione alcoolica od eterea del dinitroidrocarburo con potassa alcoolica e può cristallizzare sia dall'acqua, ove è molto solubile a caldo e discretamente anche a freddo, sia dall'alcool, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo.

I. Gr. 0,2490 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,0870 di solfato potassico.

II. Gr. 0,2487 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,0871 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_7KN_2O_5$
	I	II	
Potassio	15,66	15,68	15,60

Appena si separa dall'acqua per raffreddamento il sale forma lamine rosse le quali nello spazio di circa un'ora ed in seno alle stesse acque madri, si trasformano in un aggregato di prismi gialli. Il cambiamento di colore comincia a manifestarsi in alcuni punti e poi si estende a tutta la massa; esso ha pure luogo, però più lentamente, col sale cristallizzato dall'alcool e lasciato seccare sia all'aria che nel vuoto.

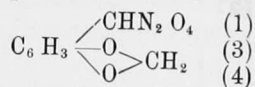
Il sale di argento  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CAgN_2O_4$  si precipita trattando la soluzione del sale potassico con nitrato di argento, cristallizzato dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta in laminette giallo-ranciate, stabili alla luce.

Gr. 0,2067 di sostanza fornirono gr. 0,0704 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7AgN_2O_5$
Argento	34,05	33,85

Piperonildinitrometano



Trattando, come nel caso precedente, una molecola di piperonaldossima  $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : NOH$  con una molecola di tetrossido di azoto, si ottiene il 12% di piperonal e il 70% di piperonildinitrometano.

Il piperonal  $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$  rimane sciolto nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si isola eliminando il solvente e distillando il residuo col vapore: dopo cristallizzazione dall'acqua si fonde a 36°.

Il piperonildinitrometano  $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHN_2O_4$  precipitato dalla sua soluzione alcalina mediante acido solforico e cristallizzato dagli eteri di petrolio, si presenta in laminette bianche le quali si fondono a 72° e verso 130° si decompongono con sviluppo di vapori rossi.

I. Gr. 0,3771 di sostanza fornirono gr. 0,5877 di anidride carbonica e gr. 0,1075 di acqua.

II. Gr. 0,2330 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto ( $H_0 = 729,527 t = 16^\circ$ ), ossia gr. 0,028711.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_6N_2O_6$
	I	II	
Carbonio	42,53	—	42,47
Idrogeno	3,16	—	2,65
Azoto	—	12,32	12,38

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo negli altri solventi organici ordinari.

Il suo *sale potassico*  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CKN}_2\text{O}_4$  forma prismetti gialli ed è discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua, poco a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

I. Gr. 0,6653 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,2198 di solfato potassico.

II. Gr. 0,3224 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,1057 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $\text{C}_8\text{H}_5\text{KN}_2\text{O}_4$
Potassio	14,81	14,69	14,77

Il *sale di argento*  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CAgN}_2\text{O}_4$  cristallizza dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, in aghi rossi stabili alla luce.

Gr. 0,3108 di sostanza fornirono gr. 0,1000 di argento.

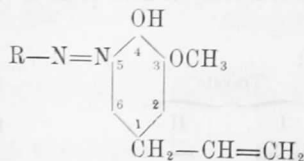
Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_5\text{AgN}_2\text{O}_4$
Argento	32,17	32,43

**Chimica.** — *Isomeria nella serie degli ossiazocomposti. Sui 5-azoisoeugenoli* <sup>(1)</sup>. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota <sup>(2)</sup> pubblicata in collaborazione col prof. Oddo si erano descritti alcuni derivati azoici dell'eugenolo; in un'altra, pure in collaborazione col prof. Oddo, di prossima pubblicazione, abbiamo riferito lo studio su tale argomento, specialmente in rapporto al dibattuto argomento della costituzione degli ossiazocomposti.

Lasciando impregiudicata la quistione della vera formula che devesi attribuire agli azofenoli, quistione che non interessa lo scopo di questo lavoro, ed adoperando per semplicità la formula fenolica, gli azoeugenoli si possono rappresentare nel modo seguente:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio Chimica farmaceutica dell'Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It., XXXV, p. I, 55 (1905).