

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

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.

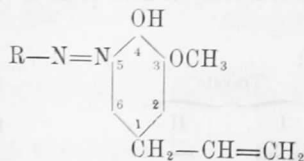
Cioè su cento parti:

	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* ⁽¹⁾. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota ⁽²⁾ 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:



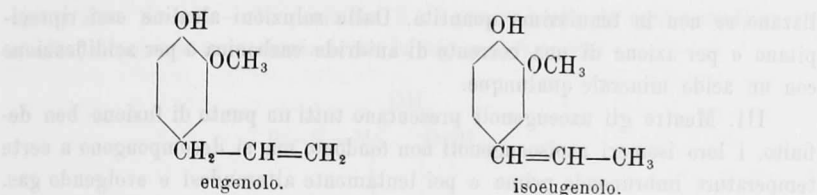
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio Chimica farmaceutica dell'Università di Cagliari.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It., XXXV, p. I, 55 (1905).

in cui R rappresenta un radicale aromatico qualunque. Numerando i vertici dell'esagono, nel modo sopra indicato, il gruppo azoico $R - N = N -$ va ad occupare certamente la posizione 5, orto rispetto all'ossidrile, essendo occupata la posizione para dal radicale allilico.

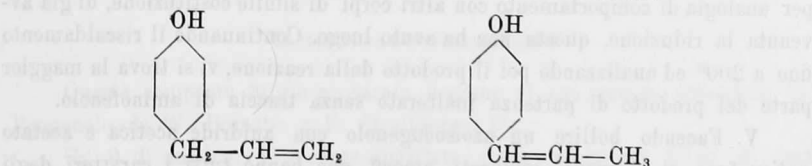
I diversi azoeugenoli si preparano facilmente nella copolazione dei diazoniosali, ottenuti dalle diverse aniline, con la soluzione alcalina dell'eugenolo; essi cristallizzano con estrema facilità dall'alcool diluito in aghi prismatici diversamente colorati; danno tutti, per trattamento con anidride acetica e acetato sodico fuso, gli acetil derivati corrispondenti; alcuni di essi, per l'azione dei ioduri dei radicali alcoolici in soluzione di alcool assoluto e di alcoolato sodico, danno gli eteri ossidi; si riducono con la fenilidrazina in amino-eugenoli secondo la reazione scoperta da Oddo e da me ⁽¹⁾; disciolti negli alcali diluiti all'ebollizione, riprecipitano inalterati per raffreddamento.

Il fatto che tali composti si ottengono facilmente puri, mi ha invogliato a preparare e studiare i loro isomeri dall'isoeugenolo, che si trova in commercio. Le notevoli differenze che si riscontrano nei due fenoli olefinici, l'eugenolo e l'isoeugenolo, sono dovute alla catena laterale a tre atomi di carbonio, che nel primo di questi fenoli ha struttura allilica, nel secondo struttura propenilica:



A questi due fenoli olefinici corrispondono due serie di derivati isomere tra di loro.

Siccome nella letteratura non si trovano descritti casi di isomeria tra ossiazocomposti di questa specie, il presente lavoro può servire a colmare questa lacuna; altri casi simili si potranno illustrare studiando comparativamente i derivati azoici dell'allilfenolo e del pronenilfenolo:



La costituzione della catena laterale a tre atomi di carbonio, modifica notevolmente i caratteri fisici e chimici delle due serie di azoisoeugenoli in rapporto ai loro isomeri azoeugenoli.

⁽¹⁾ Berichte XXXVII, 2752 (1905).

Infatti gli azoiso Eugenoli:

I. A differenza dei loro isomeri ottenuti dall'eugenolo, non si possono ottenere cristallizzati nè dall'alcool, nè dagli altri solventi. Alcuni si possono purificare sciogliendoli all'ebollizione negli alcoli amilico o isobutilico e lasciando raffreddare le soluzioni così ottenute. In tal caso gli azocomposti si depongono in seno al liquido come polvere amorfa. Dall'alcool, dalla benzina, dal cloroformio e da altri solventi in cui sono solubili, essi si depongono per raffreddamento allo stato vischioso: da miscugli di solventi nei quali varia il grado di solubilità degli azoiso Eugenoli, questi non hanno maggior tendenza a cristallizzare.

II. Riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali diluiti, non presentano differenze notevoli paragonati agli azo Eugenoli; ma da questi nettamente si distinguono nel comportamento idrolitico.

Tutti i numerosi azo Eugenoli studiati da me in collaborazione col professor Oddo, sciolti all'ebollizione nelle soluzioni acquose diluite degli idrati alcalini, filtrati e lasciati riposare, si idrolizzano rapidamente precipitando inalterati e conservando inalterato il loro punto di fusione primitivo; gli azoiso Eugenoli al contrario, sottoposti ad analogo trattamento restano disciolti nella soluzione alcalina e nemmeno dopo alcune settimane di riposo si idrolizzano, se non in tenuissima quantità. Dalle soluzioni alcaline essi riprecipitano o per azione di una corrente di anidride carbonica o per acidificazione con un acido minerale qualunque.

III. Mentre gli azo Eugenoli presentano tutti un punto di fusione ben definito, i loro isomeri azoiso Eugenoli non fondono, ma si decompongono a certe temperature imbrunendo prima e poi lentamente alterandosi e svolgendo gas.

IV. La riduzione con fenilidrazina, che ha carattere esplosivo con gli azo Eugenoli (1) e che conduce all'amino Eugenolo, non avviene con gli azoiso Eugenoli. Riscaldando, per esempio, il β -naftilazoiso Eugenolo con fenilidrazina e tenendo immerso in questo miscuglio un termometro non si produce quella reazione, che è così caratteristica per gli ossiazocomposti in genere; quando poi il termometro è salito verso i 100° gradi e si dovrebbe supporre, per analogia di comportamento con altri corpi di simile costituzione, di già avvenuta la riduzione, questa non ha avuto luogo. Continuando il riscaldamento fino a 200° ed analizzando poi il prodotto della reazione, vi si trova la maggior parte del prodotto di partenza inalterato senza traccia di aminofenolo.

V. Facendo bollire un azoiso Eugenolo con anidride acetica e acetato sodico fuso si formano composti amorfi, che hanno tutti i caratteri degli acetilderivati. Separando questi per aggiunta di acqua al prodotto della reazione, la soluzione acquosa emana un odore aromatico gradevolissimo che rassomiglia a quello del lampone e talvolta si osserva una bella fluorescenza.

(1) Berichte, loc. cit.

La causa di questo comportamento non si è potuta ancora determinare, ma sarà oggetto di studio ulteriore.

PARTE SPERIMENTALE.

Dei possibili azoisoeugenoli che si possono preparare introducendo nella molecola dell'anilina o della naftilammina usata nella formazione del diaziosale, dei radicali differenti, descriverò i seguenti:

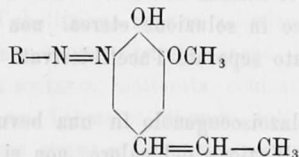
1) Benzolazoisoeugenolo; 2) o-toluolazoisoeugenolo; 3) m-toluolazoisoeugenolo; 4) o-nitrobenzolazoisoeugenolo; 5) p-nitrobenzolazoisoeugenolo; 6) β -naftilazoisoeugenolo; 7) α -naftilazoisoeugenolo.

Il metodo di preparazione da me seguito per ottenere questi prodotti non differisce da quello descritto nel lavoro, già citato, sugli azoeugenoli.

Le diverse aniline o naftilammine si sciolgono in acido cloridrico e la soluzione si raffredda; vi si aggiunge il nitrito sodico in soluzione e il diaziosale formatosi si copula con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

Si originano subito dei precipitati, che formano una poltiglia densa e che bisogna separare filtrando sotto pressione.

Gli azoisoeugenoli ed analogamente gli azoeugenoli hanno il gruppo azoico $R-N=N-$ in posizione 5 e, prescindendo da ogni considerazione teorica, si possono rappresentare con la seguente formula:



in cui R rappresenta il radicale aromatico delle diverse aniline o naftilammine adoperate per la preparazione del diaziosale.

I.

Benzolazoisoeugenolo.

Questo composto fu già preparato, insieme al suo isomero ottenibile dall'eugenolo, da W. Borsche e F. Streitberger (1).

Gr. 9 di anilina, di recente distillata, si mescolano con 27 cc. di acido cloridrico puro al 30 % circa. Il cloridrato formatosi si scioglie in 200 cc. di acqua: si raffredda con ghiaccio e si aggiungono 50 cc. di nitrito sodico al 20 %.

(1) Berichte XXXVII, 4135 (1904).

La soluzione del diazosale originatosi si versa in quella alcalina dell'isoeugenolo, contenente 17 grammi di isoeugenolo in 45 cc. di idrato sodico al 20 %.

Si forma subito un abbondante precipitato rosso-mattone che s'impasta con l'acqua in una poltiglia densa. Per separare il benzolazoisoeugenolo si filtra alla pompa sotto pressione. Il composto azoico lavato ripetutamente ed asciugato si presenta come una polvere amorfa. Si purifica sciogliendolo a caldo negli alcali diluiti e riprecipitandolo con una corrente di anidride carbonica o con un acido minerale qualunque.

Gr. 0,2109 di sost.: N cc. 20, T. 24°,1 e H. 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N	10,6	10,4

Il benzolazoisoeugenolo si differenzia dal suo isomero per tutti quei caratteri che abbiamo esposto in precedenza.

Non cristallizza da nessun solvente, non fonde; sciolto all'ebollizione negli alcali diluiti e lasciato riposare, in seno al liquido non si depone il prodotto inalterato: trattato con anidride acetica e acetato sodico fornisce una polvere bruno-rossastra che ha tutti i caratteri di un acetilderivato. Infatti non è affatto solubile negli alcali diluiti: riscaldato con acido cloridrico concentrato ed alcool manda odore di etere acetico; sciolto in etere e trattato con cloruro ferrico in soluzione eterea, non reagisce. La soluzione acquosa dalla quale è stato separato l'acetilderivato ha un odore gradevole di lampone.

Mescolando il benzolazoisoeugenolo in una bevuta con fenilidrazina e sottoponendo la miscela all'azione del calore, non si osserva nemmeno alla temperatura di 100° l'iniziarsi di quella reazione tumultuosa, che ha luogo invece sottoponendo allo stesso trattamento i diversi ossiazocomposti. Anche dopo lungo riscaldamento a temperatura più elevata fino a 200°, si nota una decomposizione della fenilidrazina, ma analizzando il prodotto della reazione si ritrova quasi tutto il benzolazoisoeugenolo inalterato e non si riesce a identificare nessun aminofenolo.

Per riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali e negli acidi, il benzolazoisoeugenolo si comporta analogamente al suo isomero benzolazoeugenolo. Si scioglie poco a freddo nelle soluzioni al 5 % di idrato sodico, ma la solubilità aumenta notevolmente riscaldando. È insolubile negli alcali concentrati, come pure negli acidi diluiti. Si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo intensamente in bruno; reagisce energicamente fino ad accendersi con l'acido nitrico fumante. È facilmente solubile nell'acido acetico e nei vari solventi organici, dai quali però si depone per raffreddamento sempre vischioso senza mostrare nessuna tendenza a cristallizzare.

Trattato in soluzione eterea con cloruro ferrico, sciolto pure in etere, mostra, colorando il liquido in bruno, una reazione che è paragonabile a quella che dà il benzolazoeugenolo nelle stesse condizioni.

II.

O-toluolazoisoeugenolo.

È stato preparato nello stesso modo del composto precedente, partendo dall'o-toluidina.

Si presenta come una polvere rosso-bruna, che non si può ottenere cristallizzata da nessun solvente. Si purifica sciogliendolo a caldo negli idrati alcalini diluiti e riprecipitandolo con anidride carbonica o con un acido inorganico qualunque. Non fonde; a 62° comincia ad alterarsi imbrunendosi e superata questa temperatura continua a decomporre lentamente.

Gr. 0,3012 di sost. N cc. 25, T. 14° e H. 755 mm.

Trovato %	Calcolato per C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂
N 9,6	9,9

La sostanza è facilmente solubile nei solventi organici comuni; si scioglie poco nella ligroina, nell'etere di petrolio e nel tetracloruro di carbonio. A freddo si scioglie appena negli alcali diluiti, ma la solubilità cresce con la temperatura. Sciolto all'ebollizione in una soluzione al 5 % di idrato sodico e filtrando il liquido rosso-bruno ottenuto, anche dopo una settimana di riposo non si precipita la sostanza inalterata, contrariamente a quanto avviene e con estrema facilità, con l'isomero ottenuto dall'eugenolo.

Trattato in soluzione eterea o benzenica con cloruro ferrico sciolto in etere, si forma una colorazione bruna.

Per azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico, dopo sette ore circa di ebollizione dà luogo alla formazione di un composto che ha i caratteri di un acetilderivato. Nella soluzione acquosa in cui si è separato questo prodotto si rende manifesto un gradevole odore aromatico di lampone.

Trattato analogamente al composto precedentemente descritto, l'o-toluolazoisoeugenolo in presenza di fenilidrazina rimane per la maggior parte inalterato.

III.

M-toluolazoisoeugenolo.

La preparazione di questo composto, fatta partendo dalla m-toluidina con lo stesso processo descritto in precedenza, dà luogo ad una poltiglia giallo-rossastra, dalla quale si separa il m-toluolazoisoeugenolo filtrando sotto pressione.

Si ottiene in tal modo una polvere rossastra, che si lava ripetutamente con acqua. Molti tentativi fatti per ottenere il composto allo stato cristallino son riusciti infruttuosi. Si può purificare sciogliendolo in alcali diluiti all'ebollizione e riprecipitandolo con un acido minerale; ovvero sciogliendo nell'alcool a 90° assieme a polvere di carbone animale a bagno maria, filtrando e lasciando riposare. In tutti i casi il m-toluolazoisoeugenolo si ottiene sotto forma di polvere amorfa rossastra che verso 60° imbrunisce e dopo questa temperatura si va modificando lentamente fino a decomorsi verso 100°.

Sost. 0,1901 di sost. N = cc. 16, T. 13° e H. 759 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N 9,8	9,9

Il m-toluolazoisoeugenolo si scioglie nei solventi organici più comuni: è poco solubile nella ligroina e nel tetracloruro di carbonio; si scioglie poco negli alcali diluiti a freddo, ma a caldo la solubilità aumenta in modo rilevante: filtrando e abbandonando al riposo la soluzione alcalina bollente, il composto azoico non si depono. Non è solubile negli acidi diluiti; si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in bruno intenso. Con l'acido nitrico reagisce energeticamente bruciando.

Il suo comportamento col cloruro ferrico, con l'anidride acetica e con la fenilidrazina è completamente analogo a quello dell'o-toluolazoisoeugenolo.

IV.

β -naftilazoisoeugenolo.

Venne preparato nel solito modo partendo dalla β -naftilamina.

Si ottiene una polvere rosso-mattone amorfa.

Si può purificare sciogliendola all'ebollizione nell'alcool amilico e filtrando la soluzione.

Col riposo si depono una polvere, che al microscopio si presenta quasi completamente amorfa: soltanto vi si scorgono alcune facce che paiono di cristalli prismatici; ripetendo però il trattamento con alcool amilico per parecchie volte, questa eventuale tendenza a cristallizzare non si accentua. La polvere in questo modo ottenuta ha un colore bruno nero, differente da quella ottenuta nella preparazione, la quale è rosso-mattone.

Verso 150° si decompone senza fondere.

Sost. gr. 0,3212; N = cc. 24, T. 21° e H. 755 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N 8,4	8,8

Il β -naftilazoisoeugenolo si scioglie facilmente nei solventi organici più comuni, ma da essi non si può purificare perchè si ottiene vischioso. Sola-

mente dall'alcool amilico, come ho già detto e dall'alcool isobutilico, si depone sotto forma amorfa. Non si scioglie negli acidi diluiti.

Con l'acido solforico concentrato e con l'acido nitrico fumante si comporta analogamente ai composti precedenti.

È pochissimo solubile a freddo negli alcali diluiti; vi si scioglie abbastanza a caldo e dalla soluzione alcalina vien riprecipitato per azione di un acido inorganico qualunque, sotto forma di una polvere nera. Non si idrolizza per raffreddamento della sua soluzione alcalina che in quantità tenuissima.

Trattato con anidride acetica e acetato sodico fuso, in palloncino a ricadere a bagno di lega per sette ore, dà luogo alla formazione di una polvere grigia, che si separa per trattamento con acqua. Nella soluzione acquosa quell'odore di lampone, che è il caratteristico comportamento di questi azoisoeugenoli, è marcatissimo più che negli altri casi già citati; anche diluendo con molta acqua la soluzione, il profumo gradevolissimo perdura in tutta la sua intensità. La soluzione inoltre presenta una bella fluorescenza azzurrognola.

Il comportamento con cloruro ferrico e con la fenilidrazina non differisce sensibilmente da quello descritto per gli altri azoisoeugenoli.

V.

α -naftilazoisoeugenolo.

Si prepara come il composto precedente, partendo dall' α -naftilamina.

È una polvere rosso-bruna amorfa, che si decompone senza fondere. Si purifica nella stesso modo del β -naftilazoisoeugenolo.

Sost. gr. 0,2711; N cc. 21, T. 22° e H. 762, 1 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N 8,7	8,8

Si comporta analogamente al prodotto precedente.

VI.

O-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Si ottiene diazotando il cloridrato dell'o-nitranilina e copulando, col solito processo, il diazotale con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

È una polvere rosso-bruna, amorfa, che non mostra nessuna tendenza a cristallizzare e che si può purificare per soluzione negli alcali e riprecipitazione con una corrente di anidride carbonica. A 60° comincia ad alterarsi: a 120° circa si inizia lentamente la decomposizione, senza fondere.

La presenza del gruppo N_2 nella sua molecola fa aumentare in modo rilevante la sua solubilità negli alcali diluiti.

È facilmente solubile nei solventi organici, ma da nessuno di essi si può ottenere cristallizzato.

Ha comportamento simile ai composti precedenti.

VII.

P-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Venne preparato partendo dalla p-nitroanilina.

È una polvere simile alla precedente, con cui ha comuni i caratteri di solubilità e il comportamento chimico.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota di R. CIUSA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

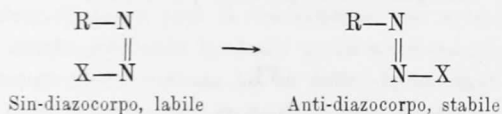
Come è noto, uno dei fenomeni che la luce induce sui composti non saturi è il passaggio di un isomero stereochimico nell'altro. In generale la forma « cis-trans » passa nella forma « cis ».

Ciamician e Silber, studiando l'azione della luce sulle tre nitrobenzalantiossime, hanno trovato che esse si trasformano nelle rispettive nitrobenzalsissime (2).



Come Hantzsch ha insegnato, esiste la più stretta analogia fra le isomerie dipendenti rispettivamente dal doppio legame etilenico, dal doppio legame fra carbonio e azoto, e dal doppio legame fra azoto ed azoto (3).

I corpi diazoici riferentisi a quest'ultimo caso possono esistere in due forme stereoisomere (4)



e delle quali la labile passa facilmente nella forma stabile.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti XII, 2° sem. 1903, 528. La m-nitrobenzalantiossima sembrava far eccezione: per esperienze eseguite, e che formeranno oggetto di una prossima Nota, posso affermare che anche quest'ossima si comporta normalmente.

(3) B. 27, 1702.

(4) B. 28, 1734.