

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 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.

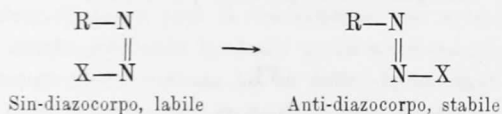
Come è noto, uno dei fenomeni che la luce induce sui composti non saturi è il passaggio di un isomero stereochimico nell'altro. In generale la forma « cis-trans » passa nella forma « cis ».

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.

Era presumibile che anche per questi corpi la luce favorisse, ed accelerasse il passaggio dell'isomero meno stabile in quello stabile: le esperienze che seguono, e che mi riservo di continuare, hanno confermato perfettamente la mia previsione, dando così una prova indiretta che l'isomeria dei corpi diazoici è geometrica e non di struttura.

Ho cominciato queste ricerche dai cianuri dei corpi diazoici, pel fatto che essi sono relativamente di facile preparazione ed abbastanza stabili. Il cianuro del sin-tribromodiazobenzolo fu preparato nel modo seguente.

5 gr. di s-tribromoanilina si sospendono in 25 gr. di alcool assoluto, cui si aggiunge un poco più della quantità calcolata di acido solforico.

Sul miscuglio, raffreddato con ghiaccio, si fa passare una rapida corrente di acido nitroso fino a completa soluzione della tribromoanilina, ed il solfato del s-tribromodiazobenzolo si precipita con etere raffreddato con ghiaccio e sale — un eccesso d'acido solforico impedisce la cristallizzazione del solfato — si filtra alla pompa, il sale si lava con etere freddo e si secca rapidamente nel vuoto ⁽¹⁾.

Il solfato così preparato è puro e sciolto in acqua dà con cromato potassico un precipitato giallo di cromato di s-tribromodiazobenzolo, che, lavato con etere e seccato nel vuoto si presenta in cristallini aghiformi giallo-chiari. Questo cromato è solubile in alcool, insolubile negli altri solventi, lasciato a sè nel vuoto si mantiene inalterato, esplose però con violenza straordinaria scaldato od a contatto dell'acido nitrico fumante.

Gr. 0,4277 di sost. diedero gr. 0,0758 di Cr_2O_3

$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{HCrO}_3$ Calc. Cr. 11,74. Trov. 12,12.

Alla soluzione acquoso-alcoolica del solfato raffreddato a -10° si aggiunge goccia a goccia una soluzione acquoso-alcoolica di cianuro di potassio parimenti raffreddato a 10° . Il miscuglio deve rimanere acido. Il sin-cianuro che precipita si filtra alla pompa, si lava con acqua a 0° , e si purifica sciogliendolo in alcool freddo e riprecipitandolo con acqua a 0° . Si ottengono così delle scaglie gialle fondenti esattamente a 59° ⁽²⁾.

Gr. 3 di sin-cianuro sciolti in 20 gr. di benzolo secco furono esposti alla luce dal 23-6-1906 al 26-6-1906. Aperto il tubo ed evaporato il benzolo nel vuoto rimane una sostanza rosso-cristallina, che cristallizzata dall'alcool si presentava in aghetti rosso-seuri fondenti a 149° . Hantzsch e Schultze danno per punto di fusione del cianuro dell'anti-s-tribromo diazo-benzolo 147° .

⁽¹⁾ Vedi anche Silberstein J. P. [2] 27, 113. Ho creduto utile descrivere per disteso la preparazione del solfato del tribromodiazobenzolo, pel fatto che la descrizione fattane da Silberstein non mi sembra completa.

⁽²⁾ Hantzsch e Schultze, B. 28, 666.

Gr. 0,1222 di sost. diedero gr. 0,1038 di CO₂ e gr. 0,0122 d. H₂O

Gr. 0,1073 di sost. diedero cm³ 11 di N (29°, 766 mm)

Br₃ C₆ H₂ N₂ CN. Calc. c. 22,83; H 0,54; N 11,41.

Trov. * 23,16; * 1,10; * 11,27.

Dalla prova all'oscuro si riottenne il sin-s-tribromodiazobenzolcianuro inalterato. La soluzione precedentemente colorata in giallo, si era colorata però in rossastro.

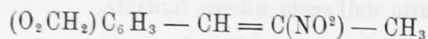
Chimica. — *Sopra i β-nitroisapioli* (1). Nota di E. RIMINI ed F. OLIVARI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Per azione del cloruro di acetile sul nitrosito di anetolo e successiva distillazione nel vuoto del composto acetilato, il Toennies (2) ottenne un prodotto che erroneamente ritenne per una monossima del dichetone dell'anetolo.

Più tardi Angeli (3) facendo agire la potassa alcoolica sul nitrosito di isosafrolo, preparò un prodotto di natura analoga a quello del Toennies.

In seguito in collaborazione con Rimini (4) ne modificò il metodo di preparazione, producendolo cioè per azione della piperidina sul nitrosito.

Il buon rendimento permise uno studio particolareggiato di questa sostanza sino a determinarne la costituzione, che risultò quella di un β-nitroisosafrolo:



costituzione questa che fu poi confermata dallo stesso Angeli (5) colla sintesi operata per mezzo del piperonalio e del nitroetano.

Molto posteriormente il Wallach (6) il quale, secondo sue dichiarazioni, non conosceva le succitate ricerche di Angeli e Rimini, preparò e studiò il β-nitroanetolo, il β-nitroisosafrolo ed il β-nitrometilisoegenolo, confermando la struttura già data per questi composti.

Lo scorso anno Rimini (7) preparò la β-nitroisomiristicina.

Noi abbiamo completato la preparazione dei β-nitroderivati dei composti sinora conosciuti della serie dell'anetolo, e ci siamo indotti a farne oggetto della presente Nota avendo potuto altresì isolare ed identificare una sostanza che in piccolissima quantità accompagna la formazione del nitrocomposto.

Le interessanti ricerche di Ciamician e Silber hanno dimostrato che in natura esistono due diversi apioli, uno nell'olio di prezzemolo, l'altro nel-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

(2) Berl. Ber. 20, pag. 2983.

(3) Gazz. Chim. Ital. XXII, parte II, pag. 446.

(4) Gazz. Chim. Ital. XXVI, parte I, pag. 7.

(5) Gazz. Chim. Ital. XXIX, parte I, pag. 275.

(6) Liebig's Annalen 332, pag. 305.

(7) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.