

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



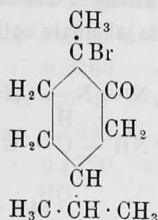
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

dall'esistenza del monobromo-1-tetraidrocavone



preparato, ora è qualche anno, da Kötze e Steinhorst ⁽¹⁾ facendo reagire quantità equimolecolari di bromo e del chetone. Del resto la tendenza dell'alogeno a sostituire l'idrogeno in 1 si rileva anche dal fatto che un isomero del nostro composto, il dibromo-1-8-tetraidrocavone, è stato ottenuto ⁽²⁾ introducendo un secondo atomo di bromo nel bromo-8-tetraidrocavone, ottenuto a sua volta da diidrocavone e acido bromidrico.

Chimica. — *Sull'incompatibilità fra salolo, sulfonal e β-naftolo.* Nota di GINO BIANCHINI, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul cloral-p-aminoazobenzene* ⁽³⁾. Nota di MARIO MAYER, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Una grande quantità di composti appartenenti al gruppo degli azo-, ozo-amino-derivati ed affini, in seguito agli studi dell'Hantzsch ⁽⁴⁾ si sono mostrati capaci di esistere in due o più *forme* variamente colorate, e per lo più differenti anche per qualche altra proprietà fisica, come il punto di fusione, il vario potere assorbente delle loro soluzioni, e via dicendo. Ciò nondimeno, queste forme hanno identica composizione chimica ed uguale grandezza molecolare. Sono varie le spiegazioni, ancora lontane dall'esser del tutto soddisfacenti, che si invocano per questa nuova specie di isomeria; nè è mia intenzione di discuterle. Mi basti per ora di accennare ad un altro caso nuovo.

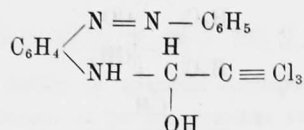
⁽¹⁾ Centralbl., 1911 (I), 731.

⁽²⁾ Wallach, Ann., 279, 389 e Bayer, Berichte, 31, 3208.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.

⁽⁴⁾ Ber. 40, 330, 1533; 43, 106, 1651, 1688, 2512 e seg.

Nel 1898, M. Betti (1), facendo reagire l'idrato di cloralio col p-aminoazobenzene, ottenne, per eliminazione d'una molecola d'acqua a 90-95°, un composto di color rosso aranciato al quale egli stesso attribuì la costituzione seguente:



Già il Betti stesso aveva notato che il composto rosso da lui ottenuto direttamente facendo reagire a bagno-maria con poche gocce d'alcool i due costituenti, si poteva avere cristallizzato in pagliette gialle dall'etere di petrolio; mentre da un miscuglio di benzene e di etere di petrolio si otteneva in aghi aranciati, fondenti a 127°.

Separazione delle due forme. — Il prodotto della sintesi del cloral-p-aminoazobenzene è una polvere rosso-scura che fonde già a 134°-135°, e che si scioglie piuttosto difficilmente in un miscuglio bollente di un terzo di benzene e due terzi di etere di petrolio (porzione bollente fra 35°-90°). Resta sempre indisciolta una piccolissima quantità di una sostanza nero-violacea che dall'analisi e dal comportamento si rivela essere cloridrato di aminoazobenzene impuro.

Dal miscuglio dei due solventi ricristallizza una grande quantità di aghi aranciati fondenti fra 125°, e 126°, a seconda delle preparazioni, che è un miscuglio delle due forme accanto a poca polvere rossa finamente cristallina, che fonde a 136°. Questa, analizzata, corrisponde ai valori richiesti dal cloral-aminoazobenzene puro:

gr. 0,2084 dettero gr. 0,3764 di CO₂ e gr. 0,0715 di H₂O;
 gr. 0,1425 " cc. 14 di azoto a 9°,9 e a 767 mill.;
 gr. 0,1854 " gr. 0,2305 di AgCl (metodo Carius).
 Per C₁₄ H₁₂ N₃ O Cl₃ = 344:

	Calcolato %	Trovato
C	48,83	49,26
H	3,84	3,81
N	12,21	11,97
Cl	30,96	30,75

Cristallizzando però da molto etere di petrolio (un litro per 10 gr. di sostanza) 4 o 5 volte successivamente tanto il composto in aghi, quanto la polvere rossa, che è assai poco solubile, si ottiene una soluzione giallo-

(1) Gazz. chim. ital., 28, 241.

chiara, che, per raffreddamento, depone pagliette giallo-dorate fondenti a 116°-117°. Anche queste rappresentano il composto primitivo:

- I. Gr. 0,1422 dettero gr. 0,2556 di CO₂ e gr. 0,0474 di H₂O
- II. " 0,1277 " " 0,2260 " " 0,0413 "
- III. " 0,0795 " cc. 8,0 di N a 9°,6 e a 750,5 mill.
- IV. " 0,1620 " gr. 0,1682 di Ag Cl
- V. " 0,1346 " " 0,1720. id.

Per C₁₄ H₁₂ N₃ O Cl₃ = 344:

	Calcolato %	Trovato				
		I	II	III	IV	V
C	48,83	49,21	48,27	—	—	—
H	3,84	3,70	3,59	—	—	—
N	12,21	—	—	12,01	—	—
Cl	30,96	—	—	—	30,27	31,62

Proprietà delle due forme. — La forma *gialla*, che si presenta sempre in scagliette molto leggère, si ottiene pura ed in una certa quantità solamente nel modo anzidescritto, non mai per sintesi diretta. Fonde a 116°, trasformandosi in un liquido rosso, che si solidifica sui 120°, e che rifonde allora a 135°. Il punto di transizione delle due forme è dunque verso 120°.

Una determinazione di peso molecolare di questa forma ha dato, usando come solvente crioscopico la p-toluidina, un valore sufficientemente approssimato:

Sostanza gr. 0,8085 in gr. 7,52 di solvente:

Costante 524. Abbassamento osservato: 0°,130.

Peso molecolare trovato: 326; calcolato: 344.

La forma *rossa*, che fonde ad una temperatura più elevata della gialla (136°) ed è, come di regola, la più stabile, si ottiene direttamente dai componenti, e ogni qualvolta si cristallizza la forma gialla dalla maggior parte dei solventi: benzene, toluene, xilene, cloroformio, acetone, piridina, etere etilico, etere acetico. Talvolta, anche le soluzioni in etere di petrolio, dopo avere deposto quasi tutta la sostanza disciolta sotto la forma gialla, lasciano cristallizzare una tenue quantità della modificazione rossa. Pare che già allo stato solido la forma gialla abbia una tendenza a trasformarsi in forma rossa. Lo stesso succede comprimendo fortemente la forma gialla.

Le determinazioni di peso molecolare della forma rossa fatte col metodo ebullioscopico in benzene hanno mostrato che, alla temperatura di ebollizione del solvente, il composto è già dissociato nei suoi componenti, il cloralio e il p-aminoazobenzene:

Peso molecolare calcolato per il composto rosso: 344.

Trovato: 189, 215.

Peso molecolare dell'aminoazobenzene: 197.

Non vi può essere però dubbio che la forma rossa sia anch'essa monomolecolare, come la gialla, perchè, semplicemente evaporando una soluzione della forma gialla si riottiene, parzialmente almeno, la rossa, e perchè, in tutti i casi consimili finora osservati, le due modificazioni presentano sempre ugual grandezza molecolare.

Alla temperatura dell'aria liquida le due forme diventano ambedue di colore più pallido, ma non si nota un trasformarsi della modificazione rossa nella gialla.

Comportamento chimico delle due forme. — Chimicamente, le due forme, com'era prevedibile, si comportano in identico modo. Danno con la stessa facilità, in soluzioni alcaline, uguali prodotti di decomposizione. I derivati acetilici e formilici che si ottengono per azione dell'anidride acetica e dell'acido formico, sono sempre rispettivamente l'acetil- e il formil-aminoazobenzene. I prodotti di salificazione con la brucina risultano anche essi uguali e di medesimo potere rotatorio (vedi in seguito).

Le soluzioni alcoliche di una forma qualsiasi del composto contengono sempre, accanto al composto inalterato, l'aminoazobenzene libero, che talvolta si separa puro, talvolta, invece, contenente cloralio. Evaporando una soluzione in alcool metilico, etilico o amilico, sulle pareti del recipiente si ottengono cristallizzate le due forme, l'una accanto all'altra, o in cristalli misti.

Dal complesso delle proprietà chimiche e fisiche delle due forme del cloral-p-aminoazobenzene, non si può concludere che queste rappresentino due isomeri chimici, nel senso dato finora a questa parola, perchè:

- 1) le due modificazioni conducono, con la stessa facilità, ad uguali prodotti di decomposizione e di addizione;
- 2) la forma stabile presso il punto di fusione (la rossa) è quella che fonde alla temperatura più elevata.

Gli altri criteri, dati dalla chimica fisica, per giudicare se due individui chimici sono veramente composti isomeri, nel nostro caso non si possono applicare, data la grande labilità del composto nella vicinanza del suo punto di fusione. Così, ad esempio, non è possibile di misurare la tensione di vapore delle due forme.

Non resta quindi da ammettere altro, per questo caso, che l'esistenza di una speciale isomeria (cromoisomeria), come fa Hantzsch; oppure si devono ricondurre i fenomeni osservati a semplici manifestazioni del polimorfismo.

Tentativo di scissione in antipodi ottici del cloralaminoazobenzene. — La formola ammessa per il nostro composto rivela la presenza d'un atomo di carbonio asimmetrico e, quindi, la possibilità di una scissione in antipodi ottici.

Poichè il composto, a causa della simultanea presenza di un ossidrile e del gruppo azoico, è dotato di proprietà acide, per quanto assai deboli, fu subito tentata la combinazione del composto racemico con una base forte

ed otticamente attiva: la bornilamina. Ma unendo in soluzione alcoolica quantità equimolecolari delle due sostanze, si ottennero cristalli di p-aminoazobenzene p. f. 125°, che rivelarono come la bornilamina avesse, al pari degli alcali caustici, scisso il composto primitivo.

Sostituita alla bornilamina una base attiva, ma più debole, la brucina, si usò, invece dell'alcool, solvente troppo dissociante, il benzene. Sciogliendo a caldo in molto benzene quantità equimolecolari del composto e di brucina resa anidra (2/100 di gr. mol. in 40 cc. di benzene), ed evaporando lentamente il solvente nel vuoto su acido solforico, dopo alcuni giorni si depositano grossi cristalli rossi, prismatici, lunghi mezzo centimetro e più, mal formati, con strie longitudinali provenienti da ineguale accrescimento. Questi, lavati con benzene freddo, in cui sono poco solubili, ed essiccati, rappresentano, in peso, più della metà della somma dei componenti disciolti. Questo fatto si spiega colla presenza di benzene di cristallizzazione, che i cristalli non perdono neanche se mantenuti per molti giorni in una atmosfera rarefatta in presenza di paraffina. Fondono allora fra 45° e 50°. La determinazione di azoto, condotta sul prodotto ricristallizzato dal benzene tiepido, conduce ad un valore vicino a quello richiesto per un composto di una molecola di brucina con una di cloralaminoazobenzene e 2 molecole di benzene: gr. 0,0882 dettero cc. 6 di azoto a 12,°1 e a 751 mill.

Calcolato N % 7,83; trovato 8,05.

Una soluzione di gr. 0,14 in 20 cc. di benzene (0,7 %) mostra una rotazione a sinistra di $-0^{\circ},65$ per 200 mill. di strato; da cui $[\alpha]_D = -45^{\circ},7$.

Il composto ottenuto, che è il meno solubile, corrisponde dunque al simbolo (\rightleftharpoons), la brucina essendo sinistrogira ($[\alpha]_D = -120^{\circ}$).

La soluzione benzenica da cui sono stati ottenuti i cristalli, per ulteriore evaporazione ne abbandona altri, che vengono separati; poi si converte totalmente in una massa vischiosa, che diventa dura e polverizzabile solo dopo molto tempo. Della attività ottica di questa si fa una sommaria determinazione:

Soluzione di gr. 0,63 in 20 cc. di benzene. Tubo da 200 mill. Rotazione osservata -18° , da cui $[\alpha]_D = -286^{\circ}$. Il prodotto più solubile e non cristallizzabile corrisponde dunque al simbolo (\rightleftharpoons).

Per isolare il cloralaminoazobenzene attivo dal suo sale di brucina non si poteva ricorrere che ad un acido organico debole che salificasse la brucina; ma tutti i tentativi sono falliti. Le prove fatte, usando soluzioni diluite di acido ossalico o acetico, hanno sempre condotto all'ossalato e all'acetato di brucina, ma anche, contemporaneamente, all'ossalato e all'acetato di aminoazobenzene, mentre si liberava il cloralio. Persino l'acqua fredda agisce in modo simile; ed i cristalli rossi del composto brucinico in un'atmosfera umida vanno in deliquescenza, decomponendosi in brucina, cloralio e aminoazobenzene.

Ringrazio il dott. Vico Menabuoni della valida collaborazione prestatami in questo lavoro.