

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Sopra alcuni nuovi derivati dell'azossibenzolo* ⁽¹⁾.
 Nota del dott. BRUNO VALORI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

È stato già osservato ⁽³⁾ che per determinare quale delle due forme si debba assegnare ai due azossifenoli isomeri ed ai loro eteri, non si può usare il criterio che ha servito nello studio dei derivati dell'azossibenzolo



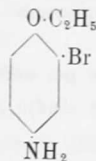
perchè, laddove di questi non reagiscono col bromo e con l'acido nitrico se non quelli della seconda forma, degli azossifenoli invece reagiscono ambedue le forme. È da notare anche la maggior facilità con la quale gli azossifenoli ed i loro derivati forniscono composti per azione di quei reagenti in confronto agli azossibenzoli.

L'azossibenzolo ordinario, sciolto in acido acetico concentrato, a freddo, non dà un nitroderivato con acido nitrico ($d = 1.48$), mentre l'azossifenetolo



disciolto in molto acido acetico, data la sua piccola solubilità in tal solvente, fornisce con facilità, con l'identico acido nitrico, un binitrocomposto, del quale ci occuperemo più avanti. Wohl aveva trovato che l'azossibenzolo, sciolto in acido acetico, dà, con bromo, un prodotto di addizione, che perde facilmente l'alogeno; e solo Angeli e Alessandri ⁽⁴⁾, per azione diretta del bromo, senza solvente, sull'azossibenzolo, ne ottennero un bromoderivato. L'azossifenetolo, già in soluzione cloroformica, fornisce subito due derivati: un monobromo, ed un bibromocomposto.

Il primo di essi, che fonde a 126°, per riduzione con stagno e soluzione alcoolica satura di acido cloridrico, si scinde in fenetidina ed in bromofenetidina



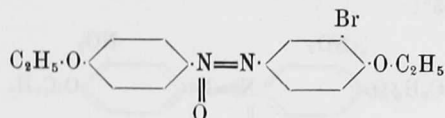
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica e farmacia del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 settembre 1914.

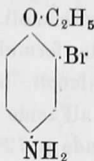
⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XXIII, 1° sem., pag. 561.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 175.

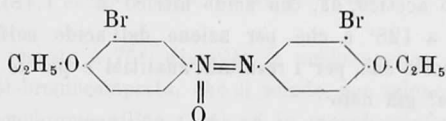
e quindi la sua struttura più probabile è



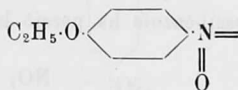
Il secondo, che fonde a 153°, per identica riduzione si scinde nella stessa bromofenetidina



mostrando di avere così un atomo di bromo per ogni anello aromatico, nell'identica posizione; e quindi la sua struttura è la seguente:



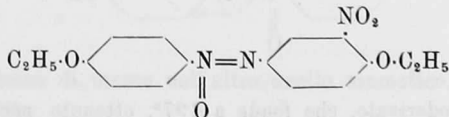
La costituzione di questo composto fa vedere che il secondo atomo di bromo è potuto entrare nel nucleo:



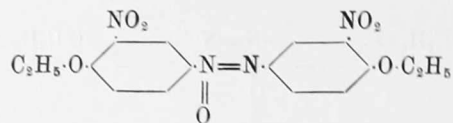
solo per la presenza dell'ossietile congiunto a questo anello aromatico; in un analogo derivato dell'azossibenzolo non ossidrilato, sarebbe invece entrato nell'anello aromatico ove già era il primo atomo di bromo, e solo in speciali condizioni di temperatura e pressione come abbiamo visto più volte nel corso di queste ricerche.

Insieme a questo bibromoazossifenetolo si forma un suo isomero che fonde a 165°, ma in così piccola quantità che non ho potute studiarne la struttura.

L'acido nitrico, agendo sulla soluzione acetica dell'azossifenetolo, fornisce un mononitroderivato che fonde a 153°:



ed un binitroderivato, al quale ho accennato già in principio di questa Nota, e che fonde a 185°:



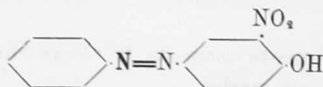
La struttura di questi composti resta con ogni probabilità stabilita in analogia ai mono- e bi-bromoazossifenetoli.

Per portare una conferma alle formule di struttura stabilite ultimamente da Angeli per i due azossifenoli, ho studiato il comportamento dei rispettivi derivati etilici rispetto all'acido nitrico ed al bromo.

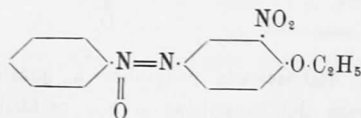
L'ossietilazossibenzolo che fonde a 72°,



disciolto in acido acetico, dà, con acido nitrico ($d = 1.48$), un mononitroderivato che fonde a 128° e che per azione dell'acido solforico concentrato fornisce un composto che, per i risultati analitici e per le proprietà fisiche, appare identico al già noto

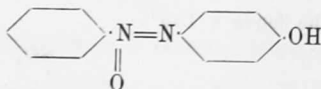


Il mononitroossietilazossibenzolo ha perciò la struttura:



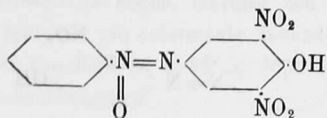
ed in questo caso il gruppo NO_2 è potuto entrare tanto più facilmente nel nucleo unito all'azoto privo di ossigeno, in quanto che l'ossietile è pure congiunto al medesimo anello aromatico.

L'azossifenolo corrispondente a tale derivato etilico, e che è quello che fonde a 156°, ha perciò la struttura

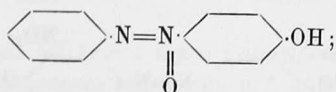


ed un suo binitroderivato, che fonde a 197°, ottenuto per azione di acido

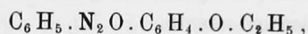
nitrico ($d = 1.48$) sulla sua soluzione acetica, possiede, con ogni probabilità, la struttura:



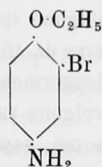
L'azossifenolo isomero, che fonde a 117° , deve essere allora



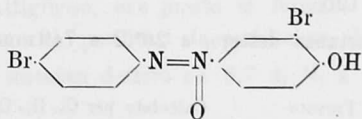
e che tale veramente sia la sua struttura, lo conferma il fatto che il suo derivato etilico



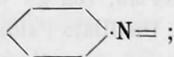
il cui punto di fusione è 75° , disciolto in acido acetico, fornisce facilmente con bromo un bi-bromocomposto, che si scinde, per azione di stagno ed acido cloridrico, in monobromoanilina (1.4) ed in monobromofenetidina



ed ha quindi la struttura

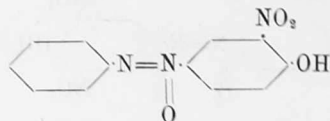


In questo caso un atomo di bromo è entrato, per la regola più volte enunciata, nel nucleo

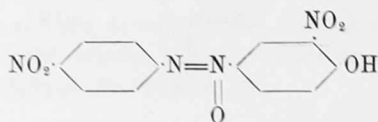


ed il secondo atomo di bromo nell'altro anello aromatico, perchè a questo è collegato l'ossietile.

L'azossifenolo che fonde a 117°, in soluzione molto diluita di acido acetico, si nitra con facilità, per dare un mononitrocomposto, probabilmente di struttura



che fonde a 171° e accanto al quale si forma in piccolissima quantità un isomero che fonde a 263°; ed un binitroderivato che fonde a 185°



Le formule di struttura di questi composti sono stabilite in base alle considerazioni svolte precedentemente.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del bromo sull'azossifenetolo.

(monobromoazossifenetolo, p. f. 126°)

Gr. 1 di azossifenetolo si sciogliono in 6 cc. di cloroformio, ed a tale soluzione si aggiunge quella formata da $\frac{1}{3}$ di cc. di bromo in 2 cc. di cloroformio. La soluzione intiepidisce leggermente; la si lascia a sè per tre quarti d'ora, durante il qual tempo si svolgono vapori bianchi di acido bromidrico; quindi la si sbatte con bisolfito e poi, separatone il cloroformio, si recupera questo per distillazione. Il composto che resta si scioglie in molto alcool, donde lo si purifica trattandolo con nero animale. Cristallizza in aghetti gialli che fondono a 126°.

Gr. 0,1811 di sostanza dettero, a 20°.2 e 749 mm., cc. 12.3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}O_3N_2Br$
N	7.79	7.67

Gr. 1 di monobromoazossifenetolo, coperti con alcool, si tengono, scaldando moderatamente per mezz'ora, con gr. 3 di stagno e cc. 15 di soluzione alcoolica satura di HCl. Distillato l'alcool e reso alcalino il resto del liquido con soda, si distilla in corrente di vapore e si ha un liquido lattiginoso, che si raccoglie finchè tale; si acidifica con HCl e si concentra molto, finchè si separano in grande quantità cristalli bianchi di cloridrati. Raccolti questi e trattati con pochissima acqua, la parte più solubile in questa dà,

con soda, un olio giallo che, sciolto in acido solforico diluito, dà, con bicromato potassico, la colorazione rossa caratteristica della fenetidina.

La parte meno solubile in acqua, trattata con soda, fornisce un olio giallo chiaro che col tempo, e più celermente tenendolo in ghiaccio, cristallizza in prismi incolori che fondono a 46°.5, dopo esser stati purificati da alcool, nel quale sono solubilissimi.

Gr. 0,1209 di sostanza dettero cc. 7.2 di N, a 20°.5 e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}ONBr$.
N	6.83	6.48

Azione del bromo sopra l'azossifenetolo.
(bibromoazossifenetolo, p. f. 153°)

Gr. 4 del prodotto vengono coperti con bromo; quindi, mentre la massa si scalda leggermente da sè, si lascia all'aria perchè si evapori l'eccesso di bromo. Trattata quindi la massa con bisolfito e purificata da alcool, si ottiene un prodotto poco solubile in tal solvente, che cristallizza in finissimi aghetti gialli che fondono a 153°.

Gr. 0,1451 di sostanza dettero cc. 8.1 di N, a 20°.1 e 749 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O_3N_2Br_2$.
N	6.40	6.31

Gr. 1 di bibromoazossifenetolo, che fonde a 153°, si coprono con alcool; quindi, insieme con gr. 3 di stagno, si aggiungono con cc. 15 di soluzione alcoolica, satura, di acido cloridrico.

Scaldando leggermente, il composto entra in soluzione; ed il liquido giallognolo, in capo a mezz'ora, diventa chiaro. Distillato allora l'alcool, e reso alcalino con potassa, il liquido restante si distilla in corrente di vapore. Passa un liquido lattiginoso, ove presto si formano cristallini incolori di monobromofenetidina, che, purificati da pochissimo alcool, fondono a 46°.5.

Gr. 0,1171 di sostanza dettero cc. 6.7 di N, a 23°.6 e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}ONBr$.
N	6.53	6.48

Insieme al bibromoazossifenetolo avanti descritto, si forma in piccolissima quantità un suo isomero, quasi del tutto insolubile in alcool, e che si ha come polvere cristallina gialla-chiara che fonde a 165°.

Gr. 0,1559 di sostanza dettero cc. 8.7 di N, a 19° e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O_3N_2Br_2$.
N	6.46	6.31

Azione dell' HNO₃ (dt = 1.45) sull'azossifenetolo.
(mononitroazossifenetolo, p. f. 153°)

Gr. 0.25 di azossifenetolo si sciolgono a caldo in cc. 25 di acido acetico, ed alla soluzione, raffreddata, si uniscono cc. 10 di HNO₃ (dt = 1.45), diluiti in cc. 10 di acido acetico.

Il liquido diviene subito molto rosso, ma tale colore cambia lentamente in giallo, mentre intanto precipita in aghetti finissimi un composto, che, dopo un quarto d'ora, si raccoglie e, purificato da alcool, appare sotto forma di aghetti giallo-chiari, che si uniscono a feltro e che fondono a 153°.

Gr. 0.1439 di sostanza dettero cc. 16.2 di N, a 20°.5 e 749 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N ₃
N	12.90	12.69

Azione dell' HNO₃ (dt = 1.48) sull'azossifenetolo.
(binitroazossifenetolo, p. f. 185°)

Gr. 0.5 di composto si sciolgono a caldo in cc. 30 di acido acetico al 99 %; e dopo raffreddamento, si uniscono a 30 cc. di HNO₃ (dt = 1.48) diluiti in cc. 20 dello stesso acido acetico.

Il prodotto di partenza è, come si vede dalle proporzioni, pochissimo solubile in tale solvente. Dopo un quarto d'ora, si getta in acqua; ed il derivato che si ottiene si cristallizza due volte da acido acetico, ove è molto solubile, e quindi da alcool, ove si discioglie poco. Polvere cristallina giallognola, che fonde a 185°.

Gr. 0.1505 di sostanza dettero cc. 19 di N, a 11°.1 e 754 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₆ H ₁₆ O ₇ N ₄
N	15.05	14.89

Azione dell' HNO₃ (dt = 1.48) sopra l'ossietilazossibenzolo.
(mononitroossietilazossibenzolo, p. f. 128°)

Gr. 0.6 del composto si disciolgono, a caldo, in cc. 3 di acido acetico al 99 %, e, dopo raffreddamento, si unisce tale soluzione a cc. 3 di HNO₃ (dt = 1.48) mescolati a cc. 2 dello stesso acido acetico. Il liquido imbrunisce immediatamente, poi chiarifica, ed entro due o tre minuti si separa il derivato che, raccolto e lavato, si purifica da alcool, ov'è molto solubile a caldo e pochissimo a freddo: aghetti gialli che fondono a 128°.

Gr. 0.1522 di sostanza dettero cc. 18.9 di N, a 12°1 e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_4$
N	14.83	14.63

Azione dell'acido solforico sopra il mononitroossietilazossibenzolo.
(mononitroossiazobenzolo, p. f. 129°)

Gr. 1 di composto si coprono con cc. 8 di H_2SO_4 conc. e si tengono a bagnomaria per cinque minuti; indi si getta la soluzione, divenuta rosso-bruna, in acqua, ed il composto che si separa si tratta con soluzione diluita di KOH, ove si scioglie quasi totalmente. Si filtra e si acidifica con acido acetico il filtrato, ed il prodotto che si separa si purifica da alcool: si ottiene come polvere cristallina giallo-rossastra, che fonde a 129°.

Gr. 0.0940 di sostanza dettero cc. 13.7, a 7°7 e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17.51	17.28

Azione dell' HNO_3 ($dt = 1.48$) sull'azzosifenolo p. f. 156°.
(binitroazossifenolo, p. f. 197°)

Gr. 0.9 del prodotto, disciolti in cc. 5 di acido acetico, vengono addizionati con cc. 3 di HNO_3 ($dt = 1.48$), diluito con cc. 3 di acido acetico. Precipita subito un composto giallo, mentre il liquido si riscalda leggermente. Dopo 10 o 15 minuti si raccoglie su filtro il precipitato, che si lava dapprima con acido acetico diluito, indi con acqua e che si cristallizza poi da alcool, ov'è poco solubile. Aghetti giallo-oro che fondono a 197°.

Gr. 0,0866 di sostanza dettero cc. 13.4 di N, a 10°2 e 762 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_6$
N	18.70	18.42

Azione del bromo sull'ossietilazossibenzolo p. f. 75°.
(bibromoossietilazossibenzolo, p. f. 135°)

Gr. 0.5 del composto, disciolti in 14 cc. di acido acetico e cc. 1.6 di bromo in cc. 2 di acido acetico, si uniscono, e precipita quasi subito un composto che, disciolto in alcool e purificato da questo, appare come una polvere amorfa, incolore, che fonde a 135°.

Gr. 0.1221 di sostanza dettero cc. 7.7 di N, a 23° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2$
N	7.21	7.00

Azione dell' HNO₃ (dt = 1.48) sull' azossifenolo p. f. 117°
(mononitrozossifenolo p. f. 171° e p. f. 263°)

Gr. 0.5 di prodotto, disciolti in cc. 5 di acido acetico al 99 %, si uniscono con cc. 1.5 di HNO₃ (dt = 1.48) in cc. 1.5 di acido acetico. Il derivato precipita subito, rapprendendosi in massa, ed è costituito dalla mescolanza di due prodotti che si separano per mezzo di cristallizzazione da benzolo.

Il più solubile in tal solvente viene poi purificato da alcool, e si ottiene come aghetti minuti che fondono a 171°.

Gr. 0.1507 di sostanza dettero cc. 21.6 di N, a 21°.1 e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄
N	16.33	16.21

Il meno solubile in benzolo, purificato ancora da tale solvente, si ottiene in polvere cristallina che fonde a 263°.

Gr. 0.0845 di sostanza dettero cc. 5.1 di N, a 24° e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄
N	16.80	16.21

Fisiologia vegetale. — Stereochimica e azione biologica di ammoniocomposti. Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio prof. R. PIROTTA ⁽¹⁾.

In due mie Note ⁽²⁾ feci rilevare il comportamento caratteristico ed interessante del nitrato e cloruro di ammonio in riguardo all'assunzione di questi due sali nel corpo dell'*Avena sativa*. Secondo i risultati di tali mie ricerche, questi due sali, usati in determinate concentrazioni, esplicano un'azione completamente diversa. Come in tutte le esperienze da me eseguite sull'avena, furono usate le seguenti soluzioni normali:

$\frac{N}{50}$ $\frac{N}{100}$ $\frac{N}{200}$ $\frac{N}{400}$ $\frac{N}{800}$ $\frac{N}{1600}$ $\frac{N}{3200}$.

Ora, mentre a queste concentrazioni il nitrato d'ammonio si dimostra nocivo, il cloruro invece non esercita alcuna azione tossica sulla pianta, ma ne favorisce anzi in un certo qual modo lo sviluppo; quindi indubbiamente è la costituzione chimica dei due sali che influisce diversamente sulla pianta.

⁽¹⁾ Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5, 2° sem., fasc. 11, pag. 598.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1914.