

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Si tratta in piccole porzioni il dibromoderivato in polvere sottile con bromo in eccesso. La reazione è abbastanza vivace e accompagnata da sviluppo di calore. Si svolgono fumi di acido bromidrico, si lava con soluzione di solfito, poi con acqua e si secca a b. m. Cristallizza da molto benzolo e da xilolo in lunghi aghi rossi fondenti a 229° con decomposizione; è poco solubile negli altri solventi e in alcali, cui impartisce una colorazione rossa.

Gr. 0,1793 di sostanza danno cc³. 8 di azoto a 11°,5 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8O_2N_2Br_4$
N	5,27 %	5,14 %

Questo composto ridotto con stagno e acido cloridrico fornisce la 2-4-dibromoanilina p. f. 78°. Si fa bollire a ricadere per circa 1 ora una soluzione alcolica del composto con un eccesso di stagno e acido cloridrico; poi si distilla la maggior parte dell'alcol dalla soluzione che da rossa è ora appena colorata in giallo, e poi senza neppure alcalinizzare, trattandosi di una base debole, si distilla in corrente di vapore: si ha la 2-4-dibromoanilina in lunghi aghi bianchi; essa risulta identica alla dibromoanilina ottenuta riducendo allo stesso modo il 2-4-dibromoazossibenzolo (1).

Chimica. — *Sulle due forme dell'o-metil-cicloesano* (2). Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio R. NASINI (3).

Nel resoconto della Società Chimica di Montpellier (4), Godchet rende conto delle proprietà di un o-metil-cicloesano da lui ottenuto, assieme a Bédos, facendo agire il ioduro di magnesio metile sull'ossido di cicloesene e riferisce che le proprietà riscontrate per tale sostanza sono diverse da quelle trovate da Sabatier e Mailhe che per primi ottennero l'o-metil-cicloesano riducendo, col loro ben noto processo di idrogenazione, l'o-metil-cresolo.

Le differenze riscontrate da Godchet sono le seguenti:

o-metil-cicloesano	(Godchet)	p. eb.	163-164°
"	" (Sabatier)	"	164.5-165.5°
feniluretano	(Godchet)	p. f.	81-82°
"	(Sabatier)	"	104°
ftalato acido	(Godchet)	"	99-100°
"	" (Sabatier)	"	117-118°

(1) Valori, R. A. L., 22, II, 125 (1913).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Torino.

(3) Pervenuta all'Accademia il 2 settembre 1922.

(4) Bull. Soc. Ch. de France, 31, 537 (1922).

Inoltre Godchot osserva che il feniluretano e lo ftalato acido dell'o-metil-cicloesano da lui preparato sono più solubili dei corrispondenti derivati dell'o-metil-cicloesano di Sabatier e Mailhe.

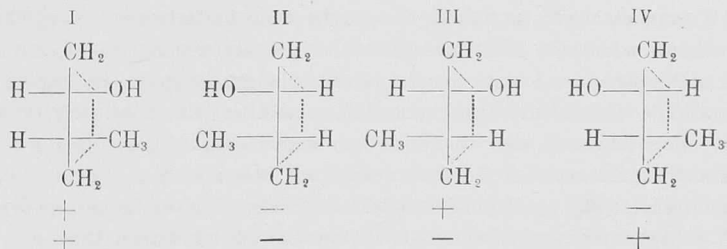
Per ispiegare tali divergenze l'autore pensa « qu'il est infiniment probable que nous avons obtenu un orthométhylcyclohexanol isomère de celui préparé par hydrogénation de l'orthoerésol, et que cet isomère qui ne peut être qu'un isomère de position, peut être regardé comme l'isomère cis ».

Il caso, parmi, ricorda assai quello già da me illustrato a proposito del decaidro- β -naftolo (1). Il decaidro- β -naftolo, preparato per la prima volta da Leroux (2) era stato descritto come fondente a 75°, mentre poco più tardi Ipatiew (3) ottenne lo stesso composto e gli attribuì il p. f. 99-100°. Durante alcune ricerche riguardanti i fenomeni di soluzione solida che si verificano tra composti aromatici ed i relativi derivati completamente idrogenati, era per me cosa di fondamentale importanza il conoscere con precisione il punto di fusione di detta sostanza.

Ebbi allora l'occasione di dimostrare che, come era prevedibile teoricamente, il decaidro β naftolo doveva poter esistere in due forme ognuna delle quali rappresentava un racemo.

Il caso dell'o-metil-cicloesano è forse anche più semplice di quello del decaidro naftolo.

Infatti l'o-metil-cicloesano contiene due atomi di carbonio asimmetrici fra loro diversi nel valore di rotazione, quello che porta l'ossidrile e quello che porta il metile: per conseguenza, secondo la teoria, deve poter esistere in $2^2=4$ forme otticamente attive, ciò che è reso evidente dal seguente schema:



Dall'unione della I con la II (immagini speculari) e della III colla IV (id id.) risulteranno due racemi. Niuna meraviglia che nel processo di isolamento e di purificazione adottato da Sabatier e Mailhe si sia isolato uno dei racemi ed in quello di Godchot e Bédos si sia isolato l'altro. Ciò è

(1) *Sulle due forme del decaidro- β -naftolo*, L. Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, XX, II, 223 (1911); e Gazz. ch. it., 42, II, 12 (1912).

(2) Compt. Rend., 140, 590 (1905).

(3) Ber. d. D. Ch. Ges., 40, 1288 (1907).

quanto avvenne già in altri casi, tra i quali quello del decaidro- β -naftolo: Leroux ottenne il racemo fondente a 75°, Ipatiew il racemo fondente a 99-100°.

Le differenze di solubilità tra il feniluretano e lo ftalato acido dei due o-metil-cicloesanolì notate da Godchot sono in buon accordo con la regola nota che le sostanze aventi punti di fusione più elevati, hanno pure una solubilità minore dei relativi isomeri aventi punti di fusione più bassi. Il contegno osservato da Godchot, cioè che l'o-metil-cicloesanolò da lui preparato passa, nella ossidazione con acido cromatico, ad o-metil-cicloesanonè avente tutti i caratteri di quello che già ottennero Sabatier e Mailhe, torna a conferma delle previsioni teoriche, poichè in tale ossidazione del gruppo alcolico secondario a gruppo chetonico scompare un atomo di carbonio asimmetrico (quello del gruppo alcolico secondario). Rimane quindi, in ogni caso, l'o-metil-cicloesanonè avente un solo atomo di carbonio asimmetrico, il quale sarà costituito dalla miscela delle due forme otticamente attive possibili.

Gli stessi ftalati acidi delle due forme di metil-cicloesanolò preparati da Godchot possono servire a separare i quattro isomeri attivi contenuti nei due racemi qualora si applichi il metodo di Pickard (1).

La configurazione *cis* che Godenot ritiene come molto probabile per l'o-metil-cicloesanolò da lui preparato è con ogni verosomiglianza quella che gli spetta, poichè nella maggior parte dei casi gli isomeri *cis*, o i loro derivati, hanno punto di fusione più basso dei corrispondenti isomeri *trans*. È ancora prevedibile che il derivato *cis* possederà una densità ed un indice di rifrazione più elevati ed una rifrazione molecolare più bassa dell'isomero *trans*.

In condizioni simili di asimmetria si trovano evidentemente molti derivati completamente (in taluni casi anche solo parzialmente) idrogenati di sostanze cicliche (2). Infatti di parecchi è già stata compiuta la scissione, di molti però non è stato ancora in modo adeguato posta in evidenza la possibilità di esistenza di isomeri otticamente attivi prevedibili teoricamente.

Per limitarci alla isomeria dei metil-cicloesanolì è chiaro che per l'm-metil-cicloesanolò si devono ripetere gli stessi casi che per l'o-metil-cicloesanolò; che per il p-metil-cicloesanolò invece il caso deve essere diverso. Il derivato *para* non contiene più atomi di carbonio asimmetrico, però esso può dar luogo al fenomeno della vera isomeria *cis-trans* e per conseguenza deve esso pure esistere in due forme: naturalmente nessuna di queste sarà attiva nè sdoppiabile.

Per incidenza notiamo che lo stesso cicloeptil-cicloeptanolò, pure preparato da Godchot e Brun (3) deve obbedire agli stessi casi di isomeria ottica dell'o-metil-cicloesanolò.

(1) *Proceeding* 25, 167 (1909); *Soc.* 99, 45 (1911).

(2) Vedi la Nota sulle due forme del decaidro- β -naftolo.

(3) *Bull. Soc. Chim. de France*, 31, 538 (1922).