

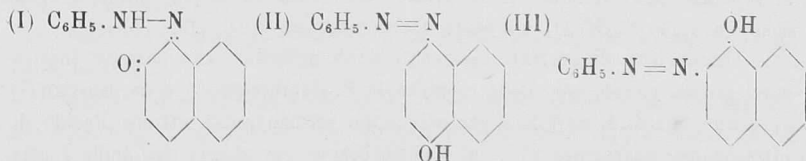
dovuta alla mancanza di esercizio dell'occhio rimasto per due anni senza osservare Marte.

La decolorazione generale delle macchie di Marte è stata veduta, oltre che nel 1909, anche in altre opposizioni, però solo in maniera passeggera. Già il nostro Schiaparelli durante la lunga serie dei suoi studi areografici aveva potuto constatare varie volte che il disco del pianeta si presentava senza contrasti e come ricoperto da un velo giallo oro; ciò durava due o tre giorni al massimo. Un'altra volta il fenomeno fu rilevato nel 1896 da Patxot-Jubert a San Felice di Guixols, ma anche allora solo per qualche giorno.

La poca conoscenza che abbiamo sulla natura delle macchie di Marte e sui fattori che contribuiscono alla visione loro, c'impedisce di formulare qualsiasi ipotesi sull'origine di questi scoloramenti passeggeri: solo rileveremo che attualmente Marte occupa all'incirca la stessa porzione della sua orbita che occupava nei mesi di maggio e giugno 1909. Alle date in cui quest'anno si è cominciata a manifestare la decolorazione, la longitudine del pianeta nell'orbita era intorno ai 160°, e le prime osservazioni del 1909 furono fatte quando il pianeta aveva passati di poco i 180°. Chi ancora avesse vaghezza di spiegare questi fenomeni con le vicissitudini meteorologiche di Marte, potrebbe aggiungere che in ambedue questi anni l'emisfero australe del pianeta era intorno al suo equinozio di primavera.

Chimica. — *L'ossidazione dei benzolazonaftoli* <sup>(1)</sup>. Nota I di DINO BIGIAVI e RENATO CERCHIAI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

Il comportamento assai diverso rispetto agli alcali dei tre benzolazonaftoli isomeri ha indotto Goldschmidt prima <sup>(3)</sup>, Willstätter poi <sup>(4)</sup>, ad assegnare ad uno di essi (I) la costituzione di un fenilidrazone, lasciando la forma ossidrilica per gli altri due:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

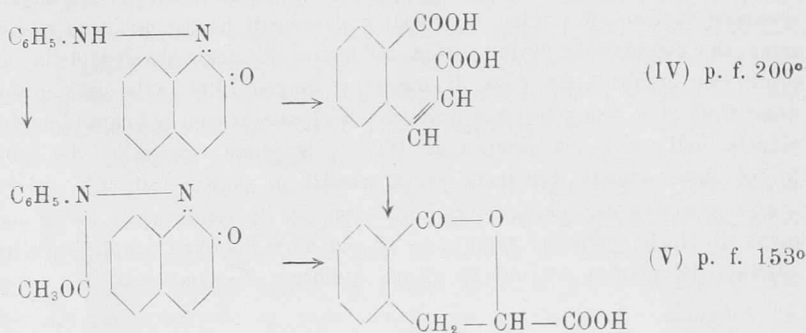
<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 18 giugno 1922.

<sup>(3)</sup> Goldschmidt e Brubacher, B. 24, 2306 (1891).

<sup>(4)</sup> Willstätter e Parnas, B. 40, 3974 (1907).

Abbiamo avuto agio di osservare anche noi una notevole differenza, nell'ossidazione con acqua ossigenata al 30 % (perhydrol Merck) e acido acetico dei tre benzolazonaftoli, poichè mentre l'isomero (I) spezza la sua molecola per dare origine ad acidi privi di azoto, che si ottengono pure per ossidazione del  $\beta$  naftolo, l'isomero (II) e probabilmente il (III) si ossidano, per mezzo dei loro acetilderivati, ad azossicomposti.

Il 1-(benzolazo)-2-naftol (I), come pure il suo acetilderivato, si ossidano a freddo molto lentamente dando origine all'acido carbocinnamico (IV) p. f. 200°, mentre a caldo generano l'isomero acido diidro-isocumarincarbonico (V) p. f. 153°, che si forma anche scaldando per pochi istanti l'acido (IV) alla fusione:



Si potrebbe pensare ad una formazione contemporanea di diazotato<sup>(1)</sup>, che però non abbiamo potuto identificare; nel corso dell'ossidazione si è avuto uno sviluppo gassoso in seno al liquido acetico.

Riesce interessante a questo punto riportare le esperienze da noi eseguite sull'ossidazione con acqua ossigenata del  $\beta$  naftolo.

Entro pochi giorni a temperatura ordinaria, dopo un sensibile scurirsi della soluzione acetica, si depositano due composti bianchi, cristallini, i quali si separano agevolmente per la diversa solubilità in acqua bollente, e che sono un acido  $C_{20}H_{12}O_4$  e l'acido carbocinnamico p. f. 200° (IV).

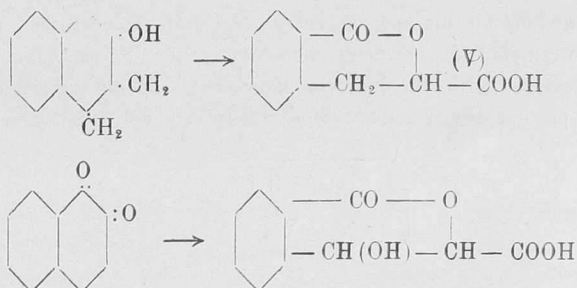
Ossidazioni di derivati ossigenati della naftalina, che possono interessarci più da vicino, sono state eseguite da E. Bamberger<sup>(2)</sup> e da Ehrlich<sup>(3)</sup>. Il primo dal diidronaftolo  $\beta$  per azione del permanganato ottiene l'acido diidroisocumarincarbonico (V), dal  $\beta$  naftochinone per mezzo dell'acido ipoclo-

(1) In una breve Nota [C. R., 112, 1512 (1891)], Lauth afferma essere una reazione generale per gli azocomposti la formazione di idrato di diazobenzolo, quando vengono trattati con acido solforico e perossido di piombo.

(2) B. 25, 891 (1892); B. 26, 1841 (1893).

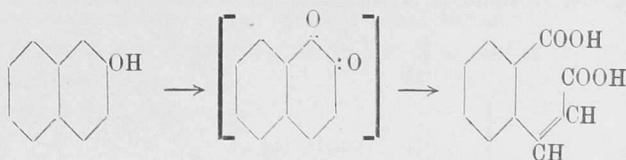
(3) Monatshefte, 10, 115 (1889).

rosio il lattone dell'acido o-carbofenilglicerico:



Ehrlich, ossidando con permanganato il  $\beta$  naftolo, ottiene gli stessi prodotti da noi avuti con l'acqua ossigenata; ma per l'acido carbocinnamico (IV) dà come punto di fusione  $183^\circ$ , mentre noi troviamo  $200^\circ$ . Evidentemente l'acido da lui isolato era impuro dell'isomero (V) fondente a  $153^\circ$ , che anche quest'autore dice si forma con tutta facilità dal (IV); infatti abbiamo potuto constatare che il punto di fusione misto dei due acidi in questione è di circa  $177^\circ$ . Ehrlich non ha avuto quindi per le mani una sostanza unica, ma un miscuglio dei due isomeri.

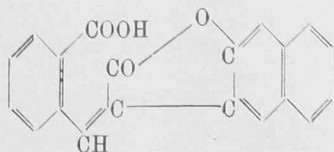
Lo schema della formazione dell'acido carbocinnamico si può rappresentare a questo modo:



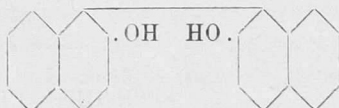
ammettendo la formazione intermedia di naftochinone, al quale senza dubbio è dovuta l'intensa colorazione bruna che assume il liquido acetico nella prima fase dell'ossidazione.

Non mancheremo di sottoporre allo stesso trattamento anche i chinoni della naftalina.

Quanto all'acido  $C_{20}H_{12}O_4$ , p. f.  $281^\circ$ , altro prodotto di ossidazione, del  $\beta$  naftolo, ci sembra che la sua struttura si possa rappresentare con lo schema:

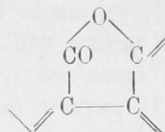


Secondo questo modo di vedere, esso deriva dall'acido carbocinnamico e dal  $\beta$  naftolo. Esso infatti secondo Ehrlich, che lo considera come bibasico, dà solamente un sale monoargentico e un etere monoetilico, vale a dire ha il comportamento di un acido monocarbossilico; noi abbiamo osservato inoltre che esso si forma in quantità maggiore dell'acido carbocinnamico e che d'altra parte non si ha affatto nell'ossidazione del dinaftolo  $\beta$  :



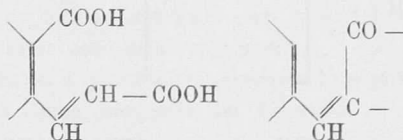
il qual fatto dimostra che i due anelli naftalici non sono congiunti nelle posizioni  $\alpha-\alpha'$ .

La stabilità che ha il nucleo

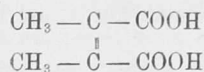


conferma in certo modo la struttura da noi proposta.

Anche questo acido riduce il permanganato, non però così rapidamente come l'acido carbocinnamico, cosa del resto spiegabile se si osserva che il doppio legame, sensibile al permanganato, ha un idrogeno sostituito con un radicale:



è noto inoltre che se entrambi gli idrogeni sono sostituiti come nell'acido pirocinconico:



il composto, sebbene non saturo, è stabile al permanganato.