

Progetto Manuzio



Mario Betti

**Costituzione chimica
e potere rotatorio
IV. Composti cinnamici
sostituiti**



www.liberliber.it

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al sostegno di:



E-text

**Web design, Editoria, Multimedia
(pubblica il tuo libro, o crea il tuo sito con E-text!)**

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: Costituzione chimica e potere rotatorio.
IV. Composti cinnamici sostituiti

AUTORE: Betti, Mario

TRADUTTORE:

CURATORE:

NOTE:

CODICE ISBN E-BOOK:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza specificata al seguente indirizzo Internet:
<http://www.liberliber.it/libri/licenze/>

TRATTO DA: Costituzione Chimica e potere rotatorio :
IV Composti cinnamici sostituiti. Estratto dalla
Gazzetta Chimica Italiana, anno XLVI, parte I, Fasc.
III. - Roma : Tipografia Editrice Italia, 1919. -
p. 8. 22 cm.

CODICE ISBN FONTE: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 16 aprile 2013

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

- 0: affidabilità bassa
- 1: affidabilità media
- 2: affidabilità buona
- 3: affidabilità ottima

DIGITALIZZAZIONE:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

REVISIONE:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

IMPAGINAZIONE:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

PUBBLICAZIONE:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

Informazioni sul "progetto Manuzio"

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet:

<http://www.liberliber.it/>

Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni:

<http://www.liberliber.it/aiuta/>

Indice generale

Base e aldeide cinnamica.....	8
Base e aldeide p.nitro-cinnamica.....	8
Base e aldeide o.nitro-cinnamica.....	9
Base e aldeide α .cloro-cinnamica.....	9
Base e aldeide α .bromo-cinnamica.....	9
Base e aldeide α .cloro-p.nitro-cinnamica.....	10
Base e aldeide α .bromo-p.nitro-cinnamica.....	10
Base e aldeide α .cloro-o.nitro-cinnamica.....	11

COSTITUZIONE CHIMICA

E

POTERE ROTATORIO

IV. Composti cinnamici sostituiti

Nota di

MARIO BETTI

ROMA

TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA

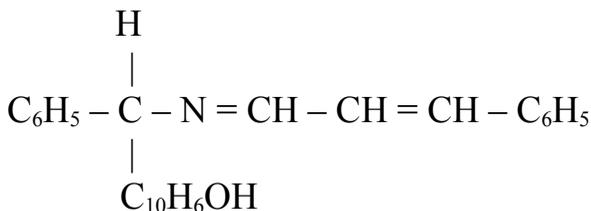
Via Ripetta, 39

1916

Costituzione chimica e potere rotatorio. IV. Composti cinnamici sostituiti

Nota di MARIO BETTI.

Per i miei studi sul potere rotatorio offrivano speciale interesse i prodotti di sostituzione della cinnamal-naftol-benzilamina:



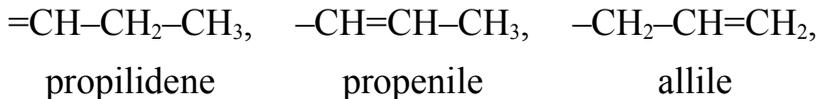
otticamente attiva. Questi composti differiscono dai derivati benzalici precedentemente studiati¹, per un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}-$ e permettono anche di studiare l'influenza di questo sul potere rotatorio.

Il legame etilenico, come è noto, determina di solito un forte aumento nelle rotazioni², ma è anche da tener conto del fatto che in questi composti esso si trova assai

1 Gazz. chim. ital., 37, I, 62; 37, II, 5; 46, I, 200, (1916).

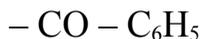
2 Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem., 20, pag. 583 (1896); Heller e Müller, C. R., 129, pag. 1007 (1899); Haller, C. R., 136, pag. 1222 (1903); Rupe, Ann. d. Chem., 327, pag. 157 (1903); Minguin, C. R., 138, pag. 578 (1904); 140, pag. 946 (1905), ecc.

distante dal carbonio asimmetrico. Ora per mezzo di composti isomerici otticamente attivi contenenti rispettivamente i seguenti gruppi:



è stato dimostrato che l'azione del doppio legame sulla rotazione va divenendo tanto più piccola, quanto più esso è lontano dal carbonio asimmetrico³.

Anche l'influenza della funzione chimica dei gruppi sostituenti era interessante riconoscere come si manifestasse in tali condizioni. È stato in fatti mostrato che il fenile, al quale sono dovute le forti rotazioni di alcuni composti contenenti il gruppo



ha un'azione molto minore se i composti contengono invece il gruppo:



ed altri esempi simili sono pure poco conosciuti⁴.

Infine questi derivati cinnamici permettono di studiare l'influenza dei sostituenti nella posizione α non presa finora in considerazione:

³ Zelinsky, Bull. 30, pag. 342 (1903); Haller e Desfontaines, C. R., 136, pag. 1613 (1903).

⁴ Rupe, loco cit. – Guye e Chavanne, Bull. [3], 15, pag. 177; Tschugaeff, Ber. 31, 1777 (1898); Guye, Proc. chem. Soc., 17, 48 (1901), ecc.

I composti furono preparati come quelli descritti nelle Note precedenti facendo reagire le diverse aldeidi colla β .naftol-benzilamina destrogira ($[\alpha] = + 58,90^\circ$).

Per le misure ottiche servirono soluzioni benzeniche. I valori di α si riferiscono a osservazioni fatte in un tubo lungo 200 mm. per mezzo della luce del sodio, alla temperatura di $10-12^\circ$, con soluzioni contenenti p gr. di sostanza in 100 gr. di soluzione ed aventi la densità d .

Base e aldeide cinnamica.

Minutissimi cristalli di color paglierino, poco solubili nell'alcool, fusibili a 156° .

Analisi. Sostanza gr. 0,1832: CO_2 gr. 0,5770; H_2O gr. 0,0986.

Trovato%: C 85,90; H 5,98.

Calcolato per $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ON}$: C 85,94; H 5,78.

Per $p = 0,5718$, $d = 0,889$, $\alpha = + 4,86^\circ$ da cui:

$$[\alpha] = + 478,04^\circ \quad [M] = + 1775,8^\circ.$$

Base e aldeide p.nitro-cinnamica.

Le due aldeidi nitro-cinnamiche o- e p- furono separate per mezzo dei loro composti bisolfidici, cristallizzate più volte e identificate sia col punto di fusione, sia per mezzo dei caratteri dei loro fenilidrazoni.

L'aldeide p.nitro-cinnamica forma colla base un composto cristallizzato in aghetti color nocciuola fusibili a 140° e poco solubili nell'alcool.

Analisi. Sostanza gr. 0,1395; CO_2 gr. 0,3895; H_2O gr. 0,0662.

Trovato %: C 76,15; H 5,27
Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$: C 76,47 ; H 4,90.
Per $p = 0,720$, $d = 0,8889$, $\alpha = + 5,06^\circ$ da cui:
 $[\alpha] = + 395,3^\circ$ $[M] = + 1613^\circ$.

Base e aldeide o.nitro-cinnamica.

Aghetti di colore giallognolo, assai solubili nell'alcool, fusibili a 152° .

Analisi. Sostanza gr. 0,2779; CO_2 gr. 0,7711; H_2O gr. 0,1215.

Trovato %: C 75,68; H 4,86
Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$: C 76,47; H 4,90.
Per $p = 2,380$, $d = 0,8910$, $\alpha = + 16,66^\circ$ da cui:
 $[\alpha] = + 350,1^\circ$ $[M] = + 1428^\circ$.

Base e aldeide α .cloro-cinnamica.

Polvere microcristallina, bianca, poco solubile nell'alcool, fusibile a $138,5^\circ$.

Analisi. Sostanza gr. 0,0981; CO_2 gr. 0,2837; H_2O gr. 0,0453.

Trovato %: C 78,87; H 5,13.
Calcolato per $C_{26}H_{20}ONCl$: C 78,49; H 5,03.
Per $p = 0,918$, $d = 0,8898$, $\alpha = + 3,26^\circ$.
 $[\alpha] = + 199,55^\circ$ $[M] = + 793^\circ$.

Base e aldeide α .bromo-cinnamica.

Minuti cristalli lucenti di color paglierino solubili nell'alcool, fusibili a 116° .

Analisi. Sostanza gr. 0,1178; CO₂ gr. 0,3054; H₂O gr. 0,0513.

Trovato %: C 70,71; H 4,84.

Calcolato per C₂₆H₂₀ONBr : C 70,59; H 4,53.

Per $p = 1,031$, $d = 0,8902$, $\alpha = + 2,68^\circ$ da cui:

$[\alpha] = + 146,0^\circ$ $[M] = + 645^\circ$.

Base e aldeide α .cloro-p.nitro-cinnamica.

Per la nitratura l'aldeide α .cloro-cinnamica fu sciolta a 0° nell'acido solforico concentrato, al quale era stato aggiunto nitro in piccolo eccesso. Quindi la soluzione fu versata in molta acqua ghiaccia. L'operazione col nitro procede molto speditamente e con maggior sicurezza che non coll'acido nitrico fumante e non si ottengono affatto prodotti oleosi, purchè si eviti il minimo riscaldamento. La separazione delle due aldeidi o- e p-nitro-sostituite si raggiunge per cristallizzazione frazionata dall'alcool.

Il composto α .cloro-p.nitro-cinnamico forma degli aghetti finissimi di color cannella, poco solubili nell'alcool: sono difficili a purificarsi perchè si resinificano facilmente. Puri fondono a 124°.

Per $p = 1,472$, $d = 0,8901$, $\alpha + 2,24^\circ$ da cui:

$[\alpha] = + 85^\circ,5$ $[M] = + 378^\circ$.

Base e aldeide α .bromo-p.nitro-cinnamica.

Aghetti microscopici di color giallo, poco solubili nell'alcool, fusibili a 102°. Le soluzioni sono colorate intensamente in giallo e perciò l'esame ottico fu fatto

per mezzo della luce Auer filtrata attraverso ad una soluzione di bicromato potassico.

Per $p = 1,310$, $d = 0,8901$, $\alpha = + 1,72^\circ$ da cui:

$$[\alpha] = + 73,8^\circ \quad [M] = + 359^\circ.$$

Base e aldeide α .cloro-o.nitro-cinnamica.

Polvere cristallina di colore giallognolo, fusibile a $101-104^\circ$, assai solubile nell'alcool.

Per $p = 1,425$, $d = 0,8902$, $\alpha = + 1,56^\circ$ da cui

$$[\alpha] = + 61,5^\circ \quad [M] = + 272^\circ.$$

I risultati ottenuti sono riassunti nel quadro seguente:

Derivati della base destrogira:	=CH-R	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
coll'aldeide cinnamica	=CH-CH=CH-C ₆ H ₅	+478,04°	+1775,8°
coll'aldeide p.nitro-cinnamica	=CH-CH=CH-C ₆ H ₄ NO ₂	+395,3°	+1613°
coll'aldeide o.nitro-cinnamica	=CH-CH=CH-C ₆ H ₄ NO ₂	+350,1°	+1428°
coll'aldeide α .cloro-cinnamica	=CH-CCl=CH-C ₆ H ₅	+199,55°	+793°
coll'aldeide α .bromo-cinnamica	=CH-CBr=CH-C ₆ H ₅	+146°	+645°
coll'aldeide α .cloro-p.nitro cinnamica	=CH-CCl=CH-C ₆ H ₄ NO ₂	+85,5°	+378°
coll'aldeide α .bromo-p.nitro cinnamica	=CH-CBr=CH-C ₆ H ₄ NO ₂	+73,8°	+359°
coll'aldeide α .cloro-o.nitro cinnamica	=CH-CCl=CH-C ₆ H ₄ NO ₂	+61,5°	+272°

La forte rotazione destra del derivato cinnamico (+1775,8°) è probabilmente dovuta al legame etilenico. Il potere rotatorio molecolare di questo composto è fra i più grandi che si conoscano.

Il gruppo NO₂ dei derivati nitro-cinnamici non ha più sul potere rotatorio la spiccata influenza che esso manifesta nei derivati nitro-benzalici pei quali, come fu espo-

sto nelle Note precedenti, si erano avuti i seguenti valori:

	[M]
Derivato benzalico	+373,1°
Derivato p.nitro-benzalico	+207,4°
Derivato m.nitro-benzalico	+167,6°
Derivato o.nitro-benzalico	-990,7°

Nondimeno anche qui l'entrata del gruppo NO₂ determina una diminuzione della fortissima rotazione destra del derivato cinnamico, senza che però si giunga fino a rotazioni levogire:

	[M]
Derivato cinnamico	+1775,8°
Derivato p.nitro-cinnamico	+1613°
Derivato o.nitro-cinnamico	+1428°

Come era da aspettarsi anche la differenza relativa alle posizioni o- e p- non è più così marcata come nei derivati benzalici.

Nella posizione α - invece l'influenza dei sostituenti acidi Cl e Br è assai rilevante e le modificazioni del potere rotatorio sono anche più grandi di quelle verificate cogli stessi sostituenti nei derivati benzalici. In una pre-

cedente pubblicazione⁵ fu infatti mostrato che se nel composto dell'aldeide p.ossibenzoica, fortemente destrogiro, si fa coll'introduzione di atomi di bromo aumentare il carattere acido del residuo aldeidico, la rotazione destra gradatamente diminuisce:

	[α]
Derivato p.ossibenzoico	+1049,5°
Derivato 3bromo-p.ossibenzoico	+648°
Derivato 3,5dibromo-p.ossibenzoico	+471°

Lo stesso si verifica anche nei derivati cinnamici α -alogenati:

	[M]
Derivato cinnamico	+1775,8°
Derivato α -cloro-cinnamico	+793°
Derivato α -bromo-cinnamico	+645°

La rotazione destra di questi composti diminuisce dell'altro se, introducendovi un gruppo NO₂, si fa aumentare ancora la funzione acida dei residui aldeidici:

	[M]
Derivato α -cloro-p.nitro-cinnamico	+378°
Derivato α -bromo-p.nitro-cinnamico	+359°

⁵ Gazz. chim. ital., 37, II, pag. 11.

Derivato α .cloro-o.nitro-cinnamico +272°

Coi derivati cinnamici si arriva dunque a risultati corrispondenti a quelli già altre volte ottenuti. L'aumentata distanza dei gruppi tipici dal carbonio asimmetrico non fa che attenuare la loro influenza.