

Progetto Manuzio



Mario Betti

**Costituzione chimica
e potere rotatorio
III.^a Nota**



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. III^a
Nota

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 :
III (Influenza della distanza dal carbonio asimmetrico dei gruppi tipici dei sostituenti.). Nota (r. Istituto di studi superiori di Firenze. Laboratorio di Chimica generale). - Firenze : Tipografia Domenicana, 1907. - 8. p. 8. 22 cm.

CODICE ISBN FONTE: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 15 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.nitrocinnamica.....	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

III.^a NOTA
di
MARIO BETTI

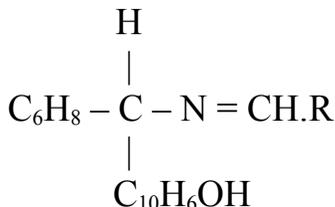
FIRENZE
TIPOGRAFIA DOMENICANA

1907

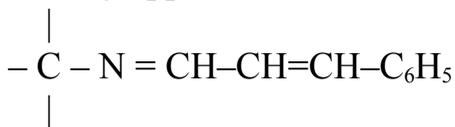
Costituzione chimica e potere rotatorio. III. Influenza della distanza dal carbonio asimmetrico dei gruppi tipici dei sostituenti.

Nota di MARIO BETTI.

Per lo studio del potere rotatorio da me intrapreso in questi ultimi tempi¹ offrivano uno speciale interesse i derivati della Naftol-benzilamina colle aldeidi cinnamiche sostituite, corrispondenti al tipo:



In confronto coi derivati benzalici già precedentemente studiati essi promettevano di far riconoscere se il legame etilenico del gruppo:

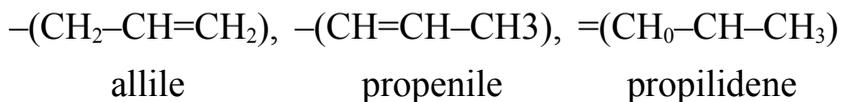


avrebbe determinato un forte aumento della rotazione, come spesso accade². Poichè poteva anche darsi che per

¹ Gazz. chim. ital. XXXVII, I, 1907.

² Walden, Ztschr. f. phys. Chem. XX, p. 583, 1896 – Haller e

la distanza di esso dal carbonio asimmetrico v. la sua azione fosse soltanto assai piccola. Derivati attivi contenenti rispettivamente il gruppo $-C_3H_5$ nelle tre forme di:



mostrano, infatti che l'influenza del legame etilenico sul potere rotatorio va diminuendo col suo allontanarsi dal carbonio asimmetrico³.

Anche per l'influenza della funzione chimica dei sostituenti, era da riconoscere quali modificazioni portasse l'aumentata distanza di essi. È stato difatti mostrato che il fenile che determina un notevole aumento della rotazione dei composti contenenti il gruppo:



ha un azione molto minore se viene a trovarsi più lontano, come nel gruppo:



E di questo fatto si conoscono anche altri esempi⁴.

Infine questi derivati cinnamici potevano far conoscere l'azione dei sostituenti nella posizione α non presa finora mai in considerazione.

Müller, C. R. 129, p. 1007, 1899 – Haller, C. R. 136 p. 1222, 1903 – Rupe, Ann. d. Chem. 327, p. 157, 1903 – Minguin, C. R. 138, p. 578, 1904; p. 946, 1905, ecc.

3 Cfr. Zelinaky, Bull. XXX, p. 342, 1903 – Haller e Desfontaines; C. R. 136, p. 1613, 1903.

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

La sintesi dei composti fu fatta in modo simile a quello altra volta descritto. Per le misure servirono soluzioni benzeniche. I valori di α furono ottenuti con un tubo lungo 200 mm., colla luce del sodio⁵, alla temperatura di 10-12°, con soluzioni contenenti p. gr. di sostanza in 100 gr. di soluzione, di densità d.

Base e aldeide cinnamica.

Minutissimi cristalli di color paglierino, poco solubili in alcool fusibili a 160°.

Analisi: sostanza 0,1832 gr.: CO₂ 0,5770 gr.: H₂O 0,0986 gr.

Calcolato per C₂₆H₂₄ON %: C 85,94; H 5,78 – trovato % C 85,90; H 5,98.

Per $p = 2,153$, $d_{10} = 0,8921$, $\alpha = + 17^{\circ},86$ si ha:

$$[\alpha] = + 464,^{\circ}94 \quad [M] = + 1727^{\circ}.$$

Base e aldeide p.nitro-cinnamica.

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

L'aldeide *p.* nitro-cinnamica forma colla base degli aghetti color nocciola, solubili in alcool ma non molto, fusibili a 140°.

Analisi: Sostanza 0,1395 gr.: CO₂ 0,3895 gr.: H₂O

⁵ La soluzione del derivato nitro-bromocinnamico assai gialla fu esaminata colla luce di un becco Auer filtrata attraverso una soluzione di bicromato.

0,0662 gr.

Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$ %: C 76,47; H 4,90 – trovato %: C 76,15; H 5,27.

Per $p = 0,720$, $d_{10^\circ} = 0,8889$, $\alpha = + 5^\circ,06$ si ha:

$$[\alpha] = + 395^\circ,3 \quad [M] = + 1613^\circ.$$

Base e aldeide o.nitrocinnamica.

Aghetti di color giallognolo, assai solubili in alcool, fusibili a 152° .

Analisi: Sostanza 0,2779 gr.; CO_2 0,7711 gr.; H_2O 0,0453 gr.

Calcolato per $C_{26}H_{20}O_3N_2$ %: C 76,47; H 4,90 – trovato %: C 75,68; H 4,86.

Per $p = 2.380$, $d_{10^\circ} = 0,8910$, $[\alpha] = + 16^\circ,66$ si ha:

$$[\alpha] = + 350^\circ,1 \quad [M] = + 1428^\circ.$$

Base e aldeide α .cloro-cinnamica.

Polvere micro cristallina, bianca, non molto solubile in alcool, fusibile a $138^\circ,5$.

Analisi: Sostanza 0,0981 gr.; CO_2 0,2837 gr.; H_2O 0,1215 gr.

Calcolato per $C_{26}H_{20}ON$ e Cl %: C 78,49; H 5,03 – trovato %: C 78,87; H 5,13.

Per $p = 0,918$, $d_{10^\circ} = 0,8898$, $\alpha = + 3^\circ,26$ si ha:

$$[\alpha] = + 199^\circ,55 \quad [M] = + 793^\circ.$$

Base e aldeide α .bromo-cinnamica.

Sostanza in minuti cristalli lucenti, di color paglierino, solubili in alcool, fusibili a 116° .

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

Calcolato per C₂₆H₂₀ONBr %: C 70,59; H 4,53 – trovato % C 70,71; H 4,84.

Per $p = 1,031$, $d_{10^{\circ},5} = 0,8902$, $\alpha = + 2^{\circ},68$ si ha:
 $[\alpha] = + 146^{\circ},0$ $[M] = + 645^{\circ}$.

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

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

L'aldeide α cloro-*p*.nitro-cinnamica forma colla base degli aghetti finissimi, di color cannella, poco solubili in alcool, di difficile purificazione per la gran tendenza che hanno a resinificarsi. Puri fondono a 124°.

Per $p = 1.472$, $d_{10^{\circ},8} = 0,8901$, $\alpha = + 2^{\circ},24$ si ha:
 $[\alpha] = + 85^{\circ},5$ $[M] + 378^{\circ}$.

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

Polvere cristallina, di color giallastro, facilmente solubile in alcool, fusibile a 102°. Le soluzioni sono assai colorate.

Per $p = 1.310$, $d_{11^\circ} = 0,8901$, $\alpha = + 1^\circ,72$ si ha:
 $[\alpha] = + 03^\circ,8$ $[M] = + 359^\circ$.

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

Cristallini aghiformi giallastri, fusibili a 101° - 104° .

Per $p = 1.425$, $d_{12^\circ} = 0,8902$, $\alpha = +1^\circ,56$ si ha:
 $[\alpha] = + 61^\circ,5$ $[M] = + 272^\circ$.

I risultati ottenuti sono riassunti nel quadro seguente:

Derivati della base destrogira	= CH-R	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
coll'aldeide cin- namica	=CH.CH=CH-C ₆ H ₅	+464°,95	+1727°
coll'aldeide p.ni- tro cinnamica	=CH.CH=CH-C ₆ H ₄ .N ⁴ O ₂	395,3	+1613°
coll'aldeide o.ni- tro cinnamica	=CH.CH=CH-C ₆ H ₄ .N ² O ₂	350,1	+1428°
coll'aldeide α .clo- ro cinnamica	=CH.CCl=CH-C ₆ H ₅	199,55	+793°
coll'aldeide α .bro- mo cinnamica	=CH.CBr=CH-C ₆ H ₅	146,0	+645°
coll'aldeide α .clo- ro p.nitro cinna- mica	=CH.CCl=CH-C ₆ H ₄ N ⁴ O ₂	85,5	+378°
coll'aldeide α .bro- mo p.nitro cinna- mica	=CH.CBr=CH-C ₆ H ₄ N ⁴ O ₂	+73,8	+359°
coll'aldeide α .cloro o.nitro cinnamica	=CH.CCl=CH-C ₆ H ₄ N ² O ₂	61,5	+272°

La rotazione del derivato cinnamico ($[M] = + 1272^\circ$) fortemente destrogira è probabilmente dovuta al legame etilenico. Il potere rotatorio di questo composto è fra i più grandi che si conoscono: soltanto due derivati della santonina presentano una rotazione maggiore di questa⁶.

Il gruppo NO_2 dei derivati nitrocinnamici non ha più sul potere rotatorio la spiccata influenza che manifestava coi derivati nitro-benzalici i quali fornirono i valori seguenti:

	$[M]_D$
Derivato benzalico	+ 373°
Derivato o. nitro-benzalico	+ 991°
Derivato m. nitro-benzalico	+ 168°
Derivato p. nitro-benzalico	+ 207°

La sua azione si limita qui ad una grande diminuzione della fortissima rotazione destra del derivato cinnamico:

	$[M]_D$
Derivato cinnamico	+ 1727°
Derivato p. nitro-cinnamico	+ 1613°
Derivato o. nitro-cinnamico	+ 1428°

Come era da aspettarsi la differenza fra il composto o. e quello p. sostituito è, relativamente, assai piccola.

⁶ Santonide +1831°,74; Parasantonide + 2207°,23 – Carnelutti e Nasini, Ber, 13, p. 2210 (1880).

Nella posizione α invece l'influenza dei sostituenti acidi Cl e Br è assai rilevante e si manifesta in modo corrispondente ai risultati già altre volte ottenuti. Nella precedente pubblicazione fu infatti mostrato che se nel composto dell'aldeide p.ossibenzoica, fortemente destrogiro, si fa con opportuni sostituenti aumentare il carattere acido del residuo aldeidico, la rotazione a destra gradatamente diminuisce:

	[M] _D
Derivato p.ossibenzalico	+ 1049°
Derivato 3 bromo p.ossibenzalico	+ 648°
Derivato 3,5 bi-bromo p.ossibenzalico	+ 471°

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

	[M] _D
Derivato cinnamico	+ 1727°
Derivato α .cloro cinnamico	+ 793°
Derivato α .bromo cinnamico	+ 645°

Rendendo poi ancora più acidi questi residui coll'introdurre nel fenile il gruppo NO₂ la rotazione destra subisce ancora una ulteriore diminuzione:

	[M] _D
Derivato α .cloro p.nitro cinnamico	+ 378°
Derivato α .bromo p.nitro cinnamico	+ 359°
Derivato α .cloro o.nitro cinnamico	+ 272°

Anche questi derivati cinnamici conducono dunque a risultati concordanti colle conclusioni enunciate nella precedente pubblicazione e l'aumentata distanza dei gruppi tipici dal carbonio asimmetrico non fa che attenuarne un poco gli effetti.

Nell'esecuzione di queste esperienze sono stato validamente aiutato dal *Cand. chem.* Lorenzo Marini al quale esprimo qui i miei più vivi ringraziamenti.

Firenze – Istituto di studi superiori – Aprile 1907.