

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

strazioni nuove, poichè basta prendere la dimostrazione della proprietà analoga, che è esposta ad es. nel trattato di A. Capelli: *Istituzioni di Analisi algebrica*, 3^a ediz., pag. 681 (Napoli, a. 1902), per il caso di un sistema di equazioni algebriche lineari:

$$x_i - \lambda \sum_k^n a_{ik} x_k = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

di cui l'equazione (3) può esser considerata come una immediata estensione, e cambiarvi semplicemente i segni \sum_k^n in \int_a^b .

Si ha allora la dimostrazione seguente: supponiamo che per il valore λ_0 di λ l'equazione:

$$\varphi(x) - \lambda_0 \int_a^b f(x, y) \varphi(y) dy = 0$$

abbia una soluzione differente da zero; moltiplichiamo quest'equazione per la funzione $\bar{\varphi}(x)$ coniugata di $\varphi(x)$, e poi integriamo rispetto ad x ; avremo:

$$\int_a^b \varphi(x) \bar{\varphi}(x) dx - \lambda_0 \int_a^b \int_a^b f(x, y) \varphi(y) \bar{\varphi}(x) dx dy = 0.$$

Il 1° integrale è evidentemente positivo, inoltre nel coefficiente di λ_0 per ciascun termine $f(x, y) \varphi(y) \bar{\varphi}(x) dx dy$ esiste anche il termine $f(x, y) \varphi(x) \bar{\varphi}(y) dx dy$, che è coniugato del precedente essendo $f(y, x) = f(x, y)$, perciò la loro somma è reale. Il coefficiente di λ_0 è dunque reale, quindi il valore di λ_0 che soddisfa all'equazione precedente sarà necessariamente reale.

Si conclude poi che saranno pure reali le autofunzioni.

Dalla precedente dimostrazione segue pure che se il nucleo è una funzione alternata, cioè $f(y, x) = -f(x, y)$, gli autovalori sono numeri immaginari puri.

Chimica — *Sul 1-2-metil-nafto-chinolo* (1). Nota di G. BARGELINI e S. SILVESTRI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

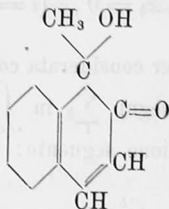
In una Nota precedente è stato dimostrato che il cosiddetto ossi-dimetil-naftolo (preparato per ossidazione del dimetil-naftolo con acido cromico in soluzione acetica) non è altro che un dimetil-nafto-chinolo. Ci sembrò allora interessante ricercare se questo nuovo metodo di preparazione dei chinoli potesse estendersi con buon successo ad altri composti.

A questo scopo abbiamo prima di tutto rivolta la nostra attenzione al 1-metil-2-naftolo del quale era già noto il chinolo corrispondente preparato da Fries e Hübner (2) facendo agire i vapori nitrosi sul metil-naftolo in soluzione eterea e decomponendo poi il chinitrolo formatosi.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

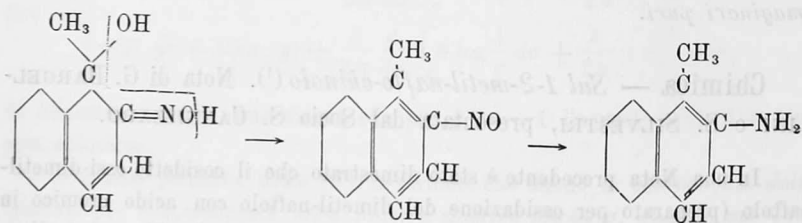
(2) Fries e Hübner, B. 39, 435.

Ossidando infatti il metil-naftolo in soluzione acetica con acido cromico col metodo del prof. Cannizzaro, abbiamo potuto ottenere con una rendita del 50-60 %, un metil-nafto-chinolo che in tutte le sue proprietà e in quelle dei suoi derivati è identico con quello di Fries e Hübner e corrisponde alla formula



Resta così nuovamente dimostrato che i chinoli, almeno quelli della serie della naftalina (1) si possono preparare anche per azione dell'acido cromico in soluzione acetica sui corrispondenti fenoli.

Il metil-nafto-chinolo da noi preparato reagisce coll'idrossilammina: fra i prodotti della reazione abbiamo potuto isolare l'ossima che, ridotta con zinco e acido acetico, dà origine alla metil-naftilammina medesima che Fries e Hübner avevano ottenuta direttamente dal metil-naftolo. Però non abbiamo potuto studiare in modo particolare il prodotto intermedio della trasformazione (il nitroso-derivato) come fecero Cannizzaro e Andreocci (2) per il dimetil-nafto-chinolo. Per analogia però è probabile che il processo della trasformazione dell'ossima in ammina sia simile a quello che Cannizzaro e Andreocci dimostrarono per il dimetil-naftolo e che si possa rappresentare con lo schema seguente:



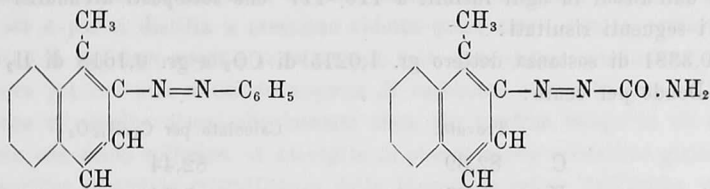
Il metil-nafto-chinolo da noi preparato reagisce colla fenilidrazina e colla semicarbazide dando composti rossi-aranciati che, d'accordo colle belle ricerche di Bamberger (3) sono da considerarsi l'uno come *fenil-azo-metilnaf-*

(1) Alcune esperienze fatte col *p*-cresolo e col β -dinaftolmetano non ci hanno dato per ora buoni risultati.

(2) Cannizzaro e Andreocci, Gazz. chim. ital., 26, (I), 29.

(3) Bamberger, B. 35, 1424.

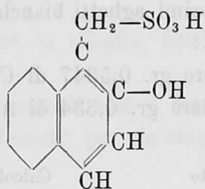
tile e l'altro come *metilnaftil-azo-carbonamide* delle formule



PARTE SPERIMENTALE.

I. — *1-metil-2-naftolo*.

Il metil-naftolo, che ci servì per le nostre ricerche, fu preparato coll'elegante metodo di Fries e Hübner, riducendo cioè con polvere di zinco in soluzione alcalina il β -dinaftolmetano, ottenuto per azione della formaldeide sopra una soluzione alcoolica di β -naftolo in presenza di acetato sodico. Il medesimo 1-metil-2-naftolo abbiamo potuto prepararlo anche sottoponendo alla distillazione secca il composto



che si ottiene per azione della formaldeide sul β -naftolo sospeso in una soluzione di solfito neutro di sodio (1).

Il prodotto cristallino ottenuto fu riscaldato in una storta infusibile; distilla un olio rosso che per raffreddamento si condensa. Facendolo distillare in corrente di vapor d'acqua, si ottenne una sostanza bianca fioccosa leggera fusibile a 108°-109° la quale non è altro che 1-metil-2-naftolo. La rendita è piccola.

Per assicurarci della sua identità ne preparammo alcuni derivati.

Il suo *acetil-derivato* ottenuto per ebollizione con anidride acetica e acetato sodico, dopo una cristallizzazione dalla ligroina presentò il punto di fusione 66° come indicano Fries e Hübner.

Il *picrato* si ottiene mescolando soluzioni benzeniche calde d'acido picrico e di metil-naftolo. Per raffreddamento si depositano aghetti color rosso-sangue fusibili a 161°-162°.

(1) D. R. P. 87335 (anno 1896)

Il *benzoin-derivato* preparato col metodo di Schotten-Baumann cristallizza dall'alcool in aghi fusibili a 116°-117° che sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati:

Gr. 0,3381 di sostanza dettero gr. 1,0215 di CO₂ e gr. 0,1618 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₄ O ₂
C	82,39	82,44
H	5,32	5,34

Avevamo già preparato questo composto e il precedente quando fu pubblicata una nota di Betti e Mundici (1) i quali descrivevano queste due sostanze che essi avevano preparate dal 1-metil-2-naftolo ottenuto per riduzione dell'aldeide β-ossi-naftoica con zinco e acido acetico.

Trattando il metil-naftolo con bromo in soluzione acetica si ottiene il *monobromo-derivato* già noto, preparato da Fries e Hübner. Esso cristallizza in aghi fusibili a 128°-129°.

Ne preparammo l'*etere metilico* facendo agire il solfato dimetilico sopra la sua soluzione alcalina, estraendo poi con etere e facendo cristallizzare il residuo della distillazione dell'etere, nell'acido acetico bollente. Per raffreddamento si deposita in bellissimi aghetti bianchi fusibili a 65°-66°. All'analisi dette i seguenti risultati:

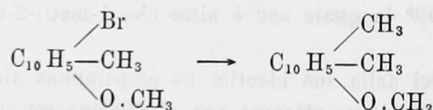
Gr. 0,2550 di sostanza dettero gr. 0,5347 di CO₂ e gr. 0,1023 di H₂O.

Gr. 0,4596 di sostanza dettero gr. 0,334 di Ag Br.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₁ BrO
C	57,18	57,37
H	4,46	4,38
Br	30,92	31,86

Questa sostanza la preparammo coll'intenzione di poter passare da questa all'*etere-metilico* di un *dimetil-naftolo*



ma alcuni tentativi fatti per ora non ci hanno dato risultati decisivi.

II. — 1-2-metil-nafto-chinolo.

Gr. 2 di metil-naftolo furono sciolti in c. c. 75 di acido acetico glaciale: a questa soluzione, a freddo, fu aggiunta poco alla volta, agitando

(1) Betti e Mundici, Gazz. chim. ital., 36, (II), 658.

continuamente una soluzione di gr. 2 di anidride cromica in c. c. 75 di acido acetico glaciale. La soluzione che va colorandosi in bruno, si lascia a sè per 36 ore e poi si distilla a pressione ridotta quasi tutto l'acido acetico. Al residuo si aggiunge acqua e si estrae più volte con etere: la soluzione eterea si lava poi con una soluzione acquosa di carbonato sodico. Saporato l'etere rimane un residuo oleoso che lasciato stare per qualche tempo in un essiccatore con acido solforico, si raccoglie in piccole masse cristalline giallastre. Si purifica facendolo cristallizzare dalla ligroina e infine dall'acqua calda, dalla quale si deposita per raffreddamento in scagliette bianche lucenti fusibili a 88°-89°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1366 di sostanza dettero gr. 0,3796 di CO₂ e gr. 0,072 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₀ O ₂
C	75,80	75,86
H	5,85	5,74

Si scioglie facilmente nel solfuro di carbonio, cloroformio, benzolo, etere acetico.

Nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione colorata in verde.

Nell'insieme dei suoi caratteri esso è dunque identico al composto che Fries e Hübner avevano ottenuto per decomposizione del 1-2-metil-nafto-chinitrolo.

Per assicurarci meglio della sua identità ne abbiamo preparato l'*acetil-derivato* riscaldandolo per 6 ore a ricadere con anidride acetica e acetato sodico. Si ottiene così un prodotto che fatto cristallizzare dalla ligroina si presenta in aghetti lanceolati bianchi fusibili a 129°-130° come l'acetilderivato di Fries e Hübner.

Abbiamo cercato di prepararne anche il *bensoil-derivato* tanto col metodo di Einhorn quanto col metodo di Schotten-Baumann, ma in ambedue i casi abbiamo ottenuto un prodotto resinoso che per ora non abbiamo potuto purificare.

Azione dell'idrossilammina. — Sul metil-nafto-chinolo fu fatta agire l'idrossilammina nelle stesse condizioni in cui Cannizzaro e Andreocci la fecero agire sul dimetil-nafto-chinolo.

Si sciogliono gr. 2 di metil-nafto-chinolo in poco alcool e si aggiunge poco a poco una soluzione acquosa di gr. 6 di cloridrato di idrossilammina e nello stesso tempo una quantità equivalente di carbonato potassico sciolto in acqua, curando che la soluzione abbia sempre reazione quasi neutra o leggermente acida. Si ha leggero riscaldamento (onde conviene raffreddare

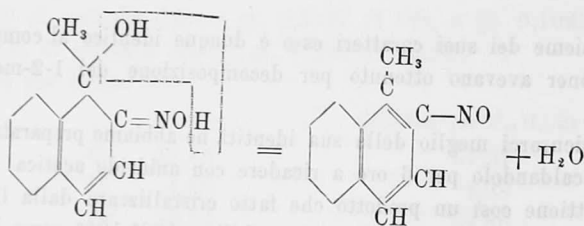
con una corrente di acqua) e cominciano a depositarsi delle goccioline oleose rossastre che divengono sempre più dense.

Dopo un giorno o due si estrae con etere: fatto distillare l'etere, rimane un residuo oleoso rosso che è una mescolanza di molti prodotti: fra questi abbiamo potuto constatare il metil-naftolo che deve essersi formato per riduzione del metil-nafto-chinolo. Da questo prodotto della reazione abbiamo potuto separare piccole quantità di ossima del metil-nafto-chinolo in parte meccanicamente, in parte per mezzo di cristallizzazioni frazionate nell'etere acetico. Con molte difficoltà riuscimmo così ad ottenere dei cristallini ben formati che si fondevano a circa 140° decomponendosi con sviluppo di gas. Gr. 0.1474 di sostanza dettero c. c. 10,5 di N misurati a 23° e 760,2^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N
N	7,99	7,40

È facilmente solubile nel clorotormio, benzolo, solfuro di carbonio, alcool, poco nell'etere di petrolio. Si scioglie anche nell'acido acetico col quale però subisce probabilmente una decomposizione analoga a quella osservata da Cannizzaro e Andreocci per l'ossima del dimetil-nafto-chinolo, cioè si scinde in acqua e nitroso-metil-naftalina secondo lo schema:



Noi abbiamo notato soltanto che sciogliendo quest'ossima nell'acido acetico glaciale e lasciando stare per un po' di tempo la soluzione si ha una visibile alterazione: per aggiunta di acqua si deposita una sostanza giallo-verdastra (nitroso-derivato!) che non siamo riusciti a purificare.

Perciò abbiamo creduto più conveniente occuparci senz'altro della riduzione diretta dell'ossima con acido acetico e polvere di zinco.

Se la riduzione si fa a caldo, abbiamo notato che insieme alla metil-naftilammina si ha formazione di una certa quantità dell'acetilderivato di essa, identico a quello già preparato da Fries e Hübner per azione dell'anidride acetica e acetato sodico sulla metil-naftilammina. Sciolto nel benzolo e precipitato dalla soluzione con ligroina, si fonde a 189° come indicano i sopradetti autori.

La soluzione da cui era stato separato questo acetilderivato fu estratta con etere. Svaporato l'etere, rimase un residuo oleoso rosso che fu sciolto nell'acido cloridrico caldo: per raffreddamento si depositò il *cloridrato* in scagliette lucenti fusibili con decomposizione a 245° circa.

Avendone pochissimo a disposizione non abbiamo potuto analizzarlo: l'ammina formatasi nella riduzione dell'ossima però è sufficientemente caratterizzata dal punto di fusione del suo acetilderivato già noto.

Azione della fenilidrazina. — Una soluzione acquosa concentrata di gr. 1 di metil-nafto-chinolo fu mescolata a freddo con una soluzione della quantità calcolata di fenilidrazina (gr. 0,62) in poco acido cloridrico diluississimo. Si lascia stare per qualche ora a temp. ordin. agitando e si filtra poi il precipitato aranciato che si è formato. Lasciando stare in riposo le acque madri, se ne deposita una nuova quantità.

Il prodotto ottenuto si fa cristallizzare nell'alcool caldo da cui per raffreddamento si deposita in squamette rosso-aranciate che si fondono a 79°-80° decomponendosi. Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,142 di sostanza dettero c. c. 14,5 di N misurati a 23,5° e 763^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₄ N ₂
N	11,46	11,38

Questo composto che è dunque un *fenil-azo-metilnaftile* è solubile nell'etere, etere acetico, cloroformio, poco nell'acetone a freddo, di più a caldo. Si scioglie nell'acido cloridrico conc. con colore rosso. Anche nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione colorata intensamente in rosso.

Azione della semicarbazide. — Ad una soluzione acquosa di metil-nafto-chinolo si aggiunge una soluzione acquosa della quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide e acetato sodico. Si lascia stare agitando spesso e dopo un giorno o due si separa per filtrazione la sostanza cristallina rossa-aranciata che si depone poco a poco. Dalle acque madri se ne deposita una nuova quantità. Si scioglie un poco nell'acqua bollente dalla quale per raffreddamento si deposita in bellissimi aghetti aranciati fusibili con decomposizione a 143°-144°. Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1332 di sostanza dettero c. c. 24 di N misurato a 25° e 756^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₂ H ₁₁ ON ₃
N	19,89	19,71

Questa sostanza che deve considerarsi come una *metilnaftil-azo-carbonamide* si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acido acetico, cloroformio: è insolubile nell'etere di petrolio. Si scioglie nell'acido cloridrico dando una colorazione verde che dopo brevi istanti diventa rossa: dalla soluzione rossa dopo qualche tempo si deposita una sostanza fioccosa rossa insolubile. Anche nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde che poi volge al rosso.