

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre 1911.

~~~~~

Chimica. — *Sulle due forme del decaidro- $\beta$ -naftolo (Un caso particolare di stereochimica).* Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In seguito ad alcune ricerche, che già da alcun tempo mi ero proposto di intraprendere e che vennero ritardate per cause da me indipendenti, mi era indispensabile avere a disposizione una certa quantità di decaidro- $\beta$ -naftolo puro. Mi rivolsi perciò alla cortesia, già altra volta sperimentata, del capitano dott. Wladimir Ipatiew: egli ebbe ad inviarmi buona quantità di tale prodotto ottenuto col suo processo di idrogenazione in presenza di nickel e sotto forte pressione di idrogeno (<sup>1</sup>). Mi sento in dovere quindi di porgergli i miei ringraziamenti più vivi.

Per le esperienze, che mi proponevo di fare, dovevo conoscere in modo sicuro il punto di fusione del decaidro- $\beta$ -naftolo, poichè, come risulta dalla letteratura, questa sostanza fu preparata a breve distanza di tempo da Leroux (<sup>2</sup>) e da Ipatiew (<sup>3</sup>). Il primo l'ottenne idrogenando il  $\beta$ -naftolo in presenza di nickel secondo il metodo di Sabatier e gli assegnò il punto di fusione 75° e quello di ebollizione di 238°; il secondo invece lo preparò sotto pressione, come è accennato dianzi, e gli assegnò il punto di fusione

(<sup>1</sup>) Ber. d. d. Ch. Ges. 40, 1288 (1907).

(<sup>2</sup>) Compt. Rend. 140, 590 (1905).

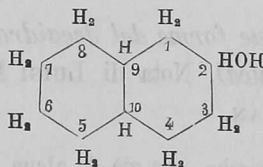
(<sup>3</sup>) Loc. cit.

99-100° e quello di ebollizione 242-244°. Nella purificazione del prodotto avuto dalla cortesia del capitano Ipatiew ebbero occasione di accertare che in esso sono contenute le due forme sopradette, le quali possono separarsi solo in seguito ad un lento processo di cristallizzazione frazionata (vedi particolari nella parte sperimentale).

I due prodotti isolati e convenientemente purificati per cristallizzazione dall'etere di petrolio, mostrano rispettivamente i caratteri attribuitigli dai due autori. L'uno fonde a 75°, l'altro a 103°: entrambi hanno la stessa composizione centesimale, come risulta, oltre che dalle analisi degli autori citati, anche da quelle più sotto riportate: entrambi posseggono in acido acetico la stessa grandezza molecolare e cioè quella corrispondente al decaidronaftolo; entrambi sono stabili al permanganato potassico a freddo, sia in soluzione neutra sia in soluzione acida, ciò che esclude trattarsi in un caso di un prodotto meno idrogenato per rispetto all'altro.

Stabilita così l'esistenza di due forme per il decaidro- $\beta$ -naftolo vediamo quale ne sia la causa.

Nella idrogenazione completa del  $\beta$ -naftolo vengono a costituirsi nella molecola del decaidroderivato tre atomi di carbonio asimmetrici tra loro disuguali (quelli segnati con 2, 9, 10)



Dalla teoria generale si rileva subito che gli isomeri possibili devono essere  $2^3 = 8$ , e cioè quelli corrispondenti allo schema seguente:

|      | A |   | B |   | C |   | D |   |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C 9  | + | + | - | - | + | + | - | - |
| C 10 | + | + | - | - | + | - | + | - |
| C 2  | + | - | + | - | + | - | + | - |
|      | a | b | c | d | e | f | g | h |

Però non tutti questi isomeri prevedibili teoricamente possono esistere, poichè i due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 fanno parte contemporaneamente di due nuclei e quindi si trovano legati nella molecola del decaidronaftolo in modo analogo a quello già messo in rilievo in questo stesso Laboratorio da Piccinini<sup>(1)</sup> a proposito delle proprietà ottiche del nucleo granatanico e tropanico, da Aschan<sup>(2)</sup> a proposito della stereochimica dei sistemi ciclici, e poco più tardi dallo Skraup<sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It. 30, I, 125 (1900).

<sup>(2)</sup> Liebig's Ann. 316, 204 (1901).

<sup>(3)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges. 35, 3981 (1902).

E però gli atomi di carbonio 9 e 10 devono sempre avere configurazione opposta, ciò che fa sì che gli isomeri appartenenti ai tipi A e B non possono esistere.

È evidente che si giunge ad eliminare le costituzioni A e B solo se si esclude l'esistenza di anelli contorti, cioè se si ammette che tutti gli atomi di carbonio facenti parte di un dato segmento di ciclo giacciono in un piano; finora il numero di isomeri osservato per i composti omociclici conduce alla conclusione che non possono esistere altro che anelli piani. L'esistenza di anelli contorti può ammettersi solo in casi del tutto particolari, come in composti di natura anidridica (es. anidridi di acidi transidroftalici<sup>(1)</sup>).

Le quattro configurazioni possibili *e, f, g, h* sono tra loro due a due antipodi ottici e precisamente *e* è l'antipodo di *h*, ed *f* di *g* per cui potranno unirsi fra loro a costituire i due racemi.

Secondo la teoria quindi le due forme del decaidro- $\beta$ -naftolo fondenti rispettivamente a 75° e 103° sarebbero da considerarsi come due racemi, che attendono la scissione nei loro antipodi ottici.

È chiaro che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano tutti i derivati monosostituiti della decaidronaftalina, sia che essi derivino per sostituzione in posizione  $\alpha$ , sia in posizione  $\beta$  (es. l' $\alpha$ -decaidronaftolo, le  $\alpha$ - e  $\beta$ -decaidronaftilamine ecc.); come pure parecchi derivati bisostituiti della stessa decaidronaftalina (es. i naftandioli o decaidronaftilglicoli e i dibromonaftani di Leroux<sup>(2)</sup>) nei quali ultimi l'asimmetria generale della molecola si modifica per la presenza di un quarto atomo di carbonio asimmetrico, che può rendere asimmetricamente uguali i due atomi di carbonio 9 e 10. Così pure possono presentare la stessa asimmetria alcuni derivati della naftalina non completamente idrogenata. In generale, mostrano tale asimmetria tutte le sostanze che contengono due atomi di carbonio legati fra loro sia direttamente per una valenza, sia per una catena o ponte a più atomi<sup>(3)</sup>, ed aventi altre due valenze impegnate in nuclei fra loro disuguali sia per costituzione che per configurazione.

Sarà compito di una prossima Nota il raccogliere dalla letteratura i principali dati sperimentali i quali si accordano colla teoria.

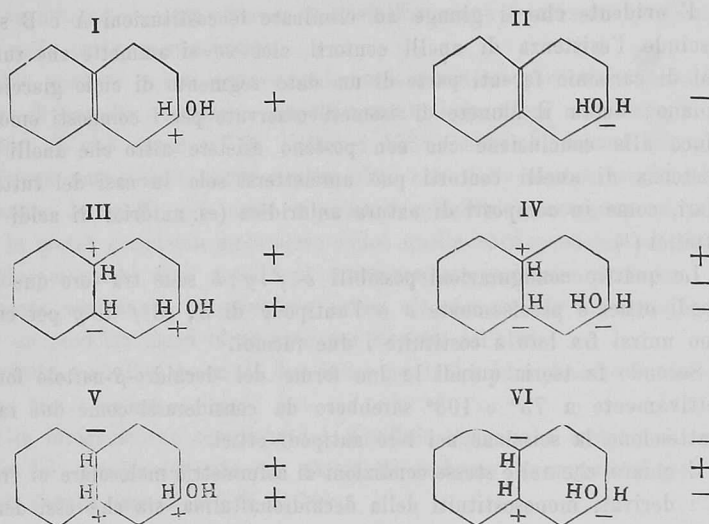
Gli isomeri del decaidronaftolo prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione; e però negli schemi I, II, che sono l'immagine speculare l'uno dell'altro ed appartengono alla serie *cis* e *trans*, non è indifferente se l'idrogeno rompe il legame doppio a destra o a sinistra. Le configurazioni III, IV, V, VI che ne risul-

(<sup>1</sup>) P. Jacobson, Ber. d. d. Ch. Ges. 35, 3984 (1902).

(<sup>2</sup>) Ann. de Chimie et de Physique (8), 21, 477, 495 (1910).

(<sup>3</sup>) In casi speciali questo ponte deve soddisfare a condizioni particolari.

tano, rappresentano quelle spettanti ai vari decaidro- $\beta$ -naftoli stereoisomeri capaci di esistere:



È degno di essere menzionato il fatto che se il gruppo alcoolico secondario del decaidonaftolo ( $\alpha$  opp.  $\beta$ ) subisce l'ossidazione a gruppo chetonico, scompare l'atomo di carbonio asimmetrico, che occupa la posizione 1 o 2, ma rimangono i due centrali 9 e 10, i quali, sebbene posseggano configurazione opposta, possono ancora dar luogo a due naftanoni isomeri attivi e antipodi, perchè sono fra loro diversamente asimmetrici.

Come si vede la stereochimica dei derivati della decaidronaftalina è identica a quella dei derivati del canfano.

#### PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione col laureando sig. Giacomo Recusani).

Il prodotto della idrogenazione del  $\beta$ -naftolo, avuto dal capitano Ipatiew, si presentava come una massa cristallina bianca translucida. Esso non venne preso in esame, per ragioni indipendenti dalla nostra volontà, che dopo un anno e mezzo circa: in questo frattempo venne conservato in vaso chiuso ed al buio, però si notò che esso aveva assunto un lieve color giallo e che si era separato in due strati, uno solido pastoso, l'altro oleoso, gialliccio, denso. Non fu possibile procedere alla separazione per filtrazione causa la pastosità della parte cristallina, per cui si sottopose a distillazione frazio-

nata nel vuoto. Tutto il prodotto bolliva tra 125-127° a 13-14<sup>mm</sup>. Ripetuto il frazionamento si separarono le tre porzioni:

|      |                |                       |
|------|----------------|-----------------------|
| I)   | p. eboll. 135° | a 23-24 <sup>mm</sup> |
| II)  | " 136°         | "                     |
| III) | " 136-137°     | "                     |

La frazione III cominciò a separare dopo due giorni, cristalli bianchi esili, che vennero raccolti su filtro e lavati con etere di petrolio. Fondevano a 100° circa. Le frazioni I e II invece non separarono materia cristallina neanche dopo prolungato riposo. In miscele frigorifere il liquido si fece sempre più denso: in miscela di anidride carbonica ed etere tutta la sostanza si ruppe in massa solida vetrosa trasparente.

Potemmo separare altra sostanza cristallina solo aggiungendo etere di petrolio bollente a 30-70° al liquido oleoso e lasciando a lungo la miscela a —30-40°. Ripetendo molte volte questo trattamento ottenemmo varie porzioni cristalline, di cui alcune fondevano tra 65-73°, altre tra 80-90°.

Tutte le porzioni fondenti sotto i 75° vennero ripetutamente cristallizzate dall'etere petrolico: si ebbero cristalli ben sviluppati, appiattiti e trasparenti, fondenti a 75°. Dalle porzioni fondenti sopra 80° si ebbero nello stesso modo cristalli prismatici, filiformi, soffici, bianchissimi dal p. f. 103°.

Le due specie di cristalli sono un po' solubili a caldo nell'acqua e ricristallizzano per raffreddamento, abbastanza solubili a caldo in etere di petrolio, solubilissime in alcool, in acido acetico e negli ordinari solventi organici. In generale i cristalli fondenti a 103° sono meno solubili di quelli fondenti a 75°.

L'analisi elementare diede i valori seguenti:

|   | Calcolato per<br>C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O | Trovato                  |                           |
|---|----------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
|   |                                                    | Sostanza<br>fondente 75° | Sostanza<br>fondente 103° |
| C | 77.92                                              | 78.10                    | 77.81                     |
| H | 11.68                                              | 11.80                    | 11.85                     |

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in acido acetico, diede il risultato seguente:

|            | Concentrazione | Abbassamento | Peso molecolare |                                         |
|------------|----------------|--------------|-----------------|-----------------------------------------|
| p. f. 75°  | 0.8606         | 0°.215       | 156.1           | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O = 154 |
|            | 1.8010         | 0°.48        | 146.3           |                                         |
| p. f. 103° | 1.103          | 0°.265       | 162.3           |                                         |
|            | 2.150          | 0°.58        | 144.6           |                                         |

La stabilità al permanganato potassico è uguale per entrambi: essi sono stabili sia in soluzione neutra che in soluzione acida.