

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

e che questi gruppi si sieno uniti fra di loro per dare origine al deidridazione.

In relazione coll'analogia di contegno fra il dibenzaldifenilidrotetrazone e la tetrafenilidrazina, sta anche la colorazione che assumono queste due sostanze a contatto dell'acido solforico concentrato: le due reazioni cromatiche vanno spiegate, assai verosimilmente, con lo stesso meccanismo. Perfettamente analoghe sono pure la ben nota reazione della difenilamina cogli ossidanti in soluzione solforica (1), e quella, pure in soluzione solforica, del benzalfenilidrazone cogli ossidanti, messa in evidenza da uno di noi (2).

Le trasformazioni del dibenzalfenilidrotetrazone ricordano, come già si disse, altre trasposizioni, che assai facilmente potrebbero essere spiegate in modo analogo.

Nelle trasposizioni benzidinica e semidinica, ed in quelle, ben note, della fenilidrazina, fenilidrossilamina, della diacetanilide, delle nitrosamine, nitramine, diazamidobenzolo ecc., avviene sempre che l'azoto, si stacca dall'azoto e si stabilisce un legame C—N oppure C—C. Non è improbabile che il meccanismo di queste trasposizioni sia simile a quello delle trasformazioni degli idrotetraconi (3).

Chimica. — Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente (4). Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute finora da noi (5), risulta che lo iodio plurivalente ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentaatomici, unendosi con quattro atomi di carbonio. Ciò è stato dimostrato colle esperienze nella serie del difenile. Invece, quelle fatte collo stesso scopo nella serie del difenilmetano (6) non ci hanno ancora fornito una prova certa della formazione di nuclei eterociclici costituiti da cinque atomi di carbonio ed uno di iodio. Era quindi

anche di poco le condizioni d'esperienza, si ottengono prodotti differenti, sempre però in piccolissima quantità. In massima parte il prodotto si resinifica.

(1) Wieland e Gambarjan, *Ber.*, 39, 1053; Kehrmann e Micewicz, *Ber.*, 45, 2641.

(2) R. Ciusa, *Gazz. chim.*, XXI. In fondo non è altro che la reazione di Bülow, (*Ann.* 236, 195; *Ber.*, 35, 3684). Per ciò che si riferisce agli idrazoni, vedi Neufville und Pechmann, *Ber.*, 23, 3375.

(3) Vedi, per ciò che si riferisce alla trasformazione benzidinica, le idee in proposito di Wieland, *Die Hydrazine*, Stuttgart (1912), pp. 52 e segg.

(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(5) Nota VII: *Rend. R. Acc. Lincei*, 21, II, 617 (1912); e *Gazz. ch. it.*, 43, 26. (1913).

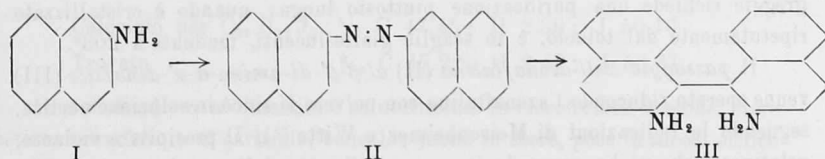
(6) *Rend. R. Acc. Lincei*, 19, II, 338 (1910), e *Gazz. ch. it.*, 42, I, 75 (1912); *Rend. R. Acc. Lincei*, 21, I, 145 (1912), e *Gazz. ch. it.*, 42, I, 623 (1912).

naturale che noi cercassimo di estendere le ricerche nella serie del dinaftile, dove si supponeva di riscontrare un contegno analogo a quello dei derivati del difenile contenenti due atomi di iodio nelle due posizioni *orto* rispetto al legame che tiene uniti i due nuclei fenilici.

Le esperienze furono intraprese coi derivati dell' α - α' -dinaftile, di cui già si conosceva la tendenza a formare nuclei eterociclici, contenenti però il gruppo iminico in luogo dello iodio (naftocarbazoli). Tentammo la chiusura del nucleo con lo iodio, seguendo il metodo da noi più volte applicato con successo in casi simili: cioè applicammo la reazione diazoica al β - β' -diamino- α - α' -dinaftile (III) e scomponemmo con ioduro potassico il derivato tetrazoico così ottenuto.

Diciamo subito che non si riesce per tale via ad ottenere direttamente la presupposta base dinaftileniodonica, ma solo il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV). Inoltre possiamo ancora aggiungere che neppure seguendo la via più lunga, cioè quella di fare assorbire quattro atomi di cloro al diiododinaftile e poi trasformarlo in derivato iodoso o iodilico, indi trattare con ossido d'argento umido, ⁽¹⁾ pare si possa raggiungere lo scopo. Infatti da alcune prove, che però hanno bisogno di essere ripetute e controllate perchè rimaneva a nostra disposizione assai poca sostanza, sembra che il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile abbia la proprietà di assorbire solo due atomi di cloro, per dare un bicloruro invece del tetracloruro di diiodoso-dinaftile (V).

Ad ogni modo, il problema immediato, che ci si presentava, era quello di preparare in sufficiente quantità il β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III). Provammo varî procedimenti: quello che ci parve migliore (per le ragioni che esporremo, coi voluti particolari, in altro loco) si può indicare collo schema seguente:



Trovammo infatti nelle indicazioni del brevetto di Lange ⁽²⁾ il modo di trasformare utilmente la β -naftilamina (I) in β - β' -azonaftalina (II) per azione del bisolfito sodico sopra il derivato diazoico della naftilamina.

Dalla β - β' -azonaftalina poi si passa con facilità ⁽³⁾ al diaminodinaftile (III) poichè, nella riduzione di quella con polvere di zinco e acido acetico, si ottiene subito la trasposizione dell'idrazonaftalina formantesi in diaminodinaftile.

⁽¹⁾ Mascarelli e Benati, Gazz. ch. it., 38, II, 619 (1908).

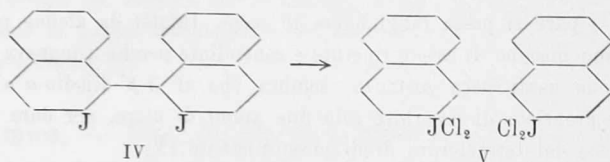
⁽²⁾ D. R. P. 78225; Ch. Centr. 1895, I, 368.

⁽³⁾ Bucherer e Schmidt, Journ. prakt. Ch., 79, 411 (1909).

A questo applicammo la reazione diazoica, e poi scomponemmo il derivato tetrazoico con ioduro potassico. La maggior parte del prodotto, che così si ottiene, è solubile in etere, e solo una piccola porzione rimane indisciolta: in questa ricercammo le reazioni caratteristiche degli ioduri delle basi iodoniche, poichè, per quanto si sa delle proprietà degli ioduri delle basi ora note, essi sono insolubili in etere e nella maggior parte dei solventi. Non ci fu possibile di avere indizio della presenza del ioduro di dinaftileniodonio. Questa parte insolubile contiene piccole quantità di naftocarbazolo.

La parte solubile in etere è costituita essenzialmente dal β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV), di cui non è cenno nella letteratura. Esso è in aghi prismatici (dall'acido acetico), di colore lievemente giallo e fondenti a 224-225°.

Per azione del cloro su questo diiododinaftile, ottenemmo un prodotto fondente a 118-120°, che ha le proprietà dei bicloruri degli iodosocomposti; ma l'analisi dimostrò che esso conteneva solo due atomi di cloro invece di quattro richiesti dalla formola (V):



PARTE SPERIMENTALE (1).

La β - β' -azonaftalina (II) occorrente per la preparazione del β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile fu da noi preparata col processo di Lange (2). Il prodotto greggio richiede una purificazione piuttosto lunga: quando è cristallizzato ripetutamente dal toluolo, è in scaglie giallo-lucenti, fondenti a 203°.

Il passaggio dell'azonaftalina (II) al β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III) venne operato riducendo l'azonaftalina con polvere di zinco in soluzione acetica, seguendo le indicazioni di Meisenheimer e Witte (3). Il precipitato violaceo, gelatinoso, che si ha versando in acqua il liquido della reazione, si purifica assai bene dibattendolo con una miscela di un volume di acido cloridrico ($d = 1.19$) e cinque volumi di acqua in cui il diaminodinaftile è facilmente solubile; si filtra, si precipita con ammoniaca tenendo la temperatura sotto i 10°. Cristallizzato dall'alcool, fondeva a 189°. Ci preparammo, così, circa 100 gr. di diaminodinaftile.

(1) La β -naftilamina occorrente per queste ricerche ci venne fornita dalla Casa Meister Lucius & Brüning di Höchst a. M. per questo noi siamo doverosi di ringraziamento.

(2) D. R. P. 78225; Ch. Centr., 1895, I, 368.

(3) Ber. d. d. Ch. Ges., 36, 4159 (1903).

Applicazione della reazione diazoica al β - β' -di-amino- α - α' -dinaftile (III), e successivo trattamento con ioduro potassico. — Il miglior modo di applicare questa reazione per ottenere prodotto non troppo inquinato da materie resinose, è di operare così: gr. 20 di diaminodinaftile si sospendono in una miscela di cc. 80 di acido cloridrico ($d = 1.19$) e cc. 400 di acqua (nel qual caso la maggior parte della sostanza si scioglie); poi si porta la temperatura a -5° e vi si aggiungono gr. 11 di nitrito sodico sciolto in 50 cc. d'acqua. Si deve ottenere la soluzione completa della sostanza e colorazione rossa del liquido: questo si versa in una soluzione di gr. 30 di ioduro potassico in 300 di acqua. Si ha separazione di iodio e di sostanza solida: si lascia in riposo una notte, si decolora con anidride solforosa e si scalda a circa 80° ; così la parte solida si trasforma in una polvere gialla che fonde tra 190 e 200° , ma che non può essere seccata a b. m. perchè si resinifica. Venne estratta con etere in apparecchio Soxhlet.

Parte solubile in etere. — In talune preparazioni l'etere sciolse praticamente tutto il prodotto; in altre lasciò piccola quantità di polvere brunastra (vedi dopo). La soluzione eterea venne concentrata a metà volume; così si ottiene una polvere cristallina colorata in rosso. Non conviene eliminare tutto l'etere, perchè altrimenti il residuo si fa resinoso e nerastro e non si riesce più a liberarlo dalla materia colorante. La purificazione del prodotto richiede qualche cura: conviene lavarlo ripetutamente su filtro con alcool, poi scioglierlo nella minor quantità possibile di cloroformio; per raffreddamento, una parte si separa in cristalli giallo-intenso; lo si ricristallizza dall'acido acetico glaciale. Cristalli aghiformi lievemente gialli, fondenti a $224-225^\circ$.

L'analisi diede:

Calcolato per $C_{20}H_{12}J_2$: % C 47.45; H 2.39; J 50.16

Trovato % C 47.22; H 2.42; J 50.41.

Il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile è solubilissimo in cloroformio, acetone, etere acetico, tetracloruro di carbonio, benzolo; meno in etere, poco in alcool etilico e metilico ed in acido acetico a freddo.

Parte insolubile in etere. — La piccola porzione di polvere brunastra, rimasta indisciolta, venne dibattuta a lungo ed anche scaldata in sospensione acquosa con ossido d'argento; ma non si poté ottenere la reazione alcalina nel liquido, come dovrebbe essere se vi fosse stata presente la base iodonica libera: nè il lieve intorbidamento avuto in seguito a trattamento con ioduro potassico può in tal caso essere indizio sicuro di tracce di base.

In questa polvere è contenuto un po' di naftocarbazolo, il quale evidentemente si origina nello stesso modo con cui si forma il carbazolo quando si applica la stessa reazione all' o - o' -di-aminodifenile (1).

(1) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 565 (1907).

Azione del cloro sopra il β - β' -diiodio- α - α' -dinaftile (IV) (1). — Facendo passare una lenta corrente di cloro nella soluzione cloroformica, mantenuta a 0°, della sostanza, si ottiene una crosta giallo-cristallina, che fonde, decomponendosi, a 118-120°.

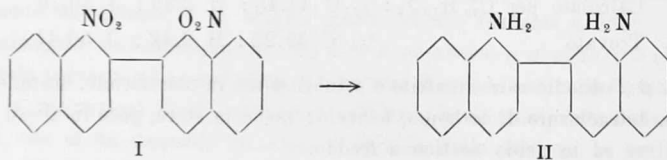
L'analisi del cloro attivo dimostrò trattarsi di derivato biclorurato. Calcolato per $C_{20}H_{12}Cl_2J_2$: % Cl 12.30; trovato 11.65.

Procedemmo ad una ulteriore azione del cloro nella soluzione cloroformica del prodotto fondente a 118-120°, ma non ebbimo separazione di prodotto. Se si lascia evaporare a freddo il solvente, si ottiene un olio, che si rapprende in pellicola resinosa.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota IX di L. MASCARELLI e M. NEGRI (2), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel proseguire le ricerche già intraprese nella serie dei derivati del dinaftile (3) allo scopo di stabilire se anche questi sono in grado, come con una certa facilità avviene nella serie del difenile, di formare composti a nucleo eterociclico contenente quattro atomi di carbonio e uno di iodio, abbiamo voluto prendere in esame i derivati del β - β' -dinaftile.

A tale scopo ci occorreva di avere a nostra disposizione una buona quantità di α - α' -diamino- β - β' -dinaftile (II), non ancora descritto nella letteratura, ed a noi necessario come prodotto di partenza. Abbiamo cercato di prepararlo per riduzione del corrispondente dinitroderivato (I), già ottenuto da Vesely (4).



ma abbiamo incontrato difficoltà, che finora non siamo riusciti a superare.

Poco vi era da sperare in una riduzione normale operando con acido acetico e zinco in presenza di acido cloridrico, come fece Julius (5) a pro-

(1) Sentiamo il dovere di ringraziare la studentessa A. Francesconi, per la cooperazione prestata in questa parte.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università Bologna.

(3) L. Mascarelli e Brusa, Rend. R. Acc. Lincei, 2° sem. 1913, pag. 494.

(4) Ber. d. d. ch. Ges. 38, 138 (1905).

(5) Ber. d. d. ch. Ges. 1886, 2551.