

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

*Azione del cloro sopra il  $\beta$ - $\beta'$ -diiodio- $\alpha$ - $\alpha'$ -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°.

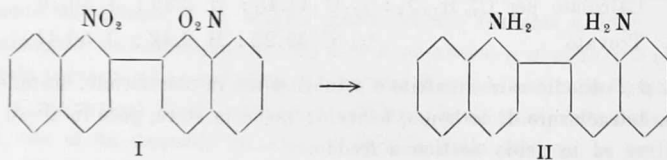
L'analisi del cloro attivo dimostrò trattarsi di derivato biclorurato. Calcolato per  $C_{20}H_{12}Cl_2J_2$ : % Cl 12.30; trovato 11.65.

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  $\beta$ - $\beta'$ -dinaftile.

A tale scopo ci occorreva di avere a nostra disposizione una buona quantità di  $\alpha$ - $\alpha'$ -diamino- $\beta$ - $\beta'$ -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.

posito di un dinitrodinaftile isomero, poichè già Vesely (1) aveva ottenuto direttamente dall' $\alpha$ - $\alpha'$ -dinitro- $\beta$ - $\beta'$ -dinaftile il relativo naftocarbazolo, operandone la riduzione con acido acetico e polvere di zinco.

Anche la riduzione con stagno e acido cloridrico, oppure con cloruro stannoso e acido cloridrico, non condusse a risultati favorevoli. Non abbiamo provato la riduzione in ambiente alcalino, perchè è risaputo che i nitroderivati aromatici vengono dai riduttori alcalini trasformati specialmente in azossi e azoderivati. Così è noto che l'*o*-*o'*-dinitrodifenile viene da tali riduttori trasformato dapprima in azossiderivato (fenazondiossido e fenazonmonossido) e poi in azoderivato ciclico (fenazone).

Però avevamo una certa fiducia nei metodi di riduzione catalitica con platino colloidale, essendo noto che con questi processi si riducono con tutta facilità i nitrogruppi ad aminogruppi. Nel nostro caso, se si fosse potuto operare con un solvente neutro, eliminando la presenza di acidi che con tutta verosimiglianza sono la causa di formazione del naftocarbazolo, avremmo forse avuto la riduzione a diaminodinaftile. Disgraziatamente, non abbiamo potuto trovare un solvente che sciolga a freddo il dinitrodinaftile e che si presti al caso. L'insolubilità di questa sostanza nei solventi ordinari rende difficili le operazioni.

Riportiamo brevemente le prove fatte.

*Riduzione con cloruro stannoso alcoolico.* — Gr. 7 di  $\alpha$ - $\alpha'$ -dinitro- $\beta$ - $\beta'$ -dinaftile, gr. 33 di cloruro stannoso, cc. 37 di acido cloridrico ( $d = 1.19$ ) e cc. 200 di alcool si scaldarono a ricadere per circa due ore. Pochissima sostanza passò in soluzione. Si filtrò, si alcalinizzò fortemente, si raccolse la parte rimasta indisciolta nel liquido alcalino, e la si estrasse con etere in apparecchio Soxhlet. Eliminato l'etere si ebbe poca polvere bruna, che, ricristallizzata dal benzolo, fondeva tra 191 e 197°. Si tratta di naftocarbazolo impuro, poichè dà le reazioni cromatiche, che ad esso attribuisce Vesely (loc. cit.). Esso si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa che, per aggiunta di una goccia di acido nitrico, passa al verde.

Le ricerche fatte per accertarci se nella reazione si era formata sostanza solubile in acido cloridrico e riprecitabile con ammoniaca, furono negative.

Avendo osservato che il dinitrodinaftile è più solubile in alcool amilico bollente che non in alcool ordinario, abbiamo voluto scaldare a b. m. per quattro ore, ed in corrente di acido cloridrico, gr. 7 di sostanza, cc. 100 di alcool amilico saturo di acido cloridrico, e gr. 33 di cloruro stannoso.

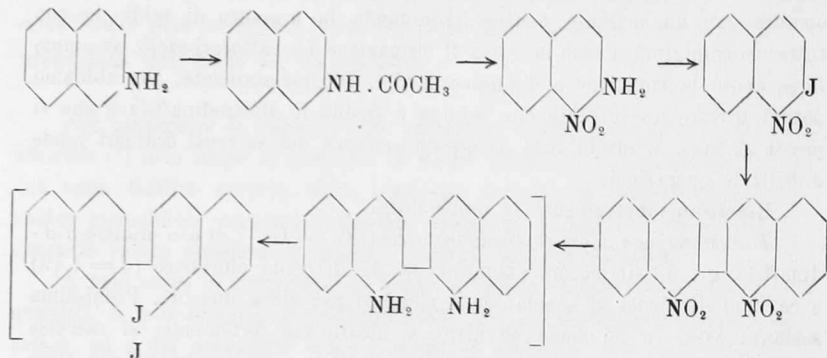
Ottenemmo una soluzione bruna, che dibattemmo con acqua; poi separammo lo strato acquoso, il quale, con ammoniaca, non precipitava (assenza del cloridrato di diaminodinaftile). Lo strato amilico si distillò in corrente di vapor acqueo; il liquido rimasto nel pallone a distillazione fu alcalinizzò.

(1) Ber. d. d. ch. Ges. 38, 139 (1905).

zato, e, poscia, estratto con etere. Eliminato questo, rimase poca polvere, che mostrava le reazioni del naftocarbazolo.

*Riduzione con platino colloidale.* — Operammo analogamente a quanto descrive Skita a proposito del nitrobenzolo<sup>(1)</sup>, usando dapprima l'acido acetico come solvente, ed in un'altra operazione l'alcool etilico. L'insolubilità del prodotto non permise che la riduzione si compiesse.

Se, oltre queste ragioni, si aggiunge il fatto che non è facile ad ottenersi in grande quantità la  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -naftilamina, e che inoltre, occorre molto tempo e si ha poco rendimento nel trasformare questa in  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -iodio-naftalina per poi unire i due nuclei naftalinici mediante riscaldamento con polvere di rame (Naturkupfer), si vede che varie sono le cause che poco ci invogliano ad insistere nella via prefissa, la quale può riassumersi nello schema seguente:



*Chimica-fisica.* — *Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche*<sup>(2)</sup>. Nota di M. PADOA e TERESA MINGANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I risultati conseguiti da uno di noi<sup>(3)</sup> nella determinazione dei coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche, facevano sperare che si potesse arrivare alla misura di qualche velocità di reazione; senonchè sembrava difficile di introdurre la valutazione di quantità e di rapporto fra la sostanza iniziale e quella trasformata dalla luce. Fortunatamente, Senier, Shephard e Clarke<sup>(4)</sup> hanno potuto recentemente preparare *per via umida* entrambe le modificazioni di una sostanza fototropa, la saliciliden- $\beta$ -naftil-

<sup>(1)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. 3589 (1912).

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(3)</sup> M. Padoa e G. Tabellini. Questi Rendiconti, 1912, II, 188.

<sup>(4)</sup> Journal of the Chemical Society. Transactions (1912), II, 1950.