

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

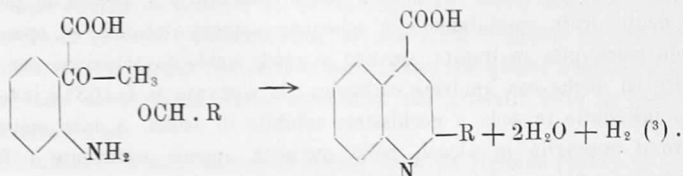
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

alcali alcoólico concentrato, dopo diluizione e separazione dei cristalli desse un filtrato che non precipitasse ancora con acidi, e nel caso ripeteva i trattamento con alcali. Cristallizzandola da etere solforico ripetutamente, osservai che da soluzioni molto concentrate si separa a volte in prismi ben sviluppati, assai lunghi, raggruppati a stelle col p. f. 102°-103°, e che questi lasciati nelle acque madri, lentamente si disciolgono, mentre si formano e si accrescono cristalli prismatici, tozzi, brillanti, p. f. 80-87°, già descritti sopra come contenenti solvente di cristallizzazione: il più spesso, come ho accennato, le due forme cristalline si separano contemporaneamente. Purificata da tal solvente, fonde infine a 103°, quando sia ben seccata o a b. m. bollente, sul quale comincia per il solito a rammollire e finisce per ridursi in polvere asciutta, oppure tenendola nel vuoto su acido solforico ben polverizzata, per lungo tempo.

Chimica. — *Ricerche sulla reazione di Doehner*. Nota I di R. CIUSA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Come ha dimostrato Doehner, per azione di un'amina primaria aromatica sul miscuglio di un'aldeide ed acido piruvico si ottiene un acido cinconinico



Nel caso che l'amina impiegata sia la  $\beta$ -naftilamina, la reazione per il suo rendimento si presta assai bene a caratterizzare le aldeidi — escluse le materie zuccherine — ed a distinguerle dai chetoni (4).

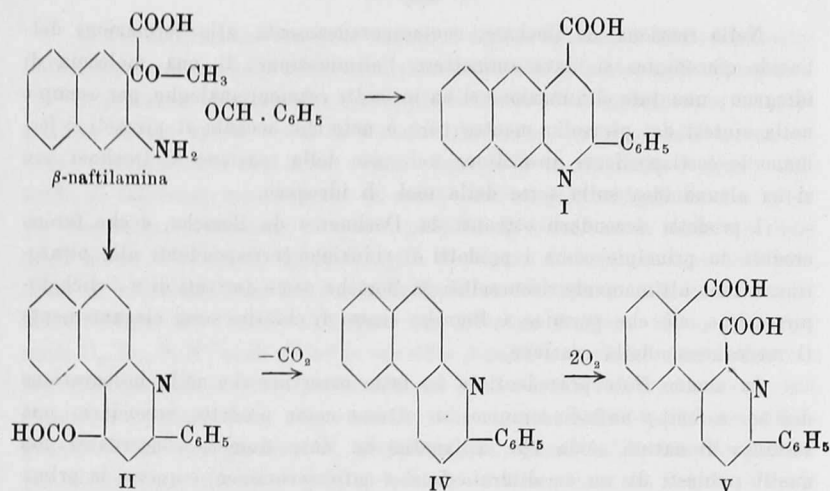
La costituzione degli acidi  $\beta$ -naftocinconinici così ottenuti non è però ancora stabilita con sicurezza, potendosi loro attribuire una formula antra-cenica I ed una fenantrenica II, mentre tale incertezza non esiste per gli acidi  $\alpha$ -naftocinconinici che si ottengono impiegando l' $\alpha$ -naftilamina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

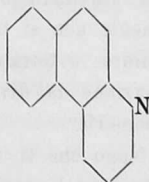
(2) Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

(3) Ann., 249, 119.

(4) Berichte, 27, 352, 2020; vedi anche questi Rendiconti, XVI, 2<sup>a</sup>, 499.



Doehner stesso ha cercato di risolvere la questione sottoponendo alla ossidazione tanto l'acido  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftocinconinico I, II, quanto la base corrispondente. Nel caso che ai prodotti di condensazione si dovesse dare una struttura fenantrenica, si sarebbe dovuto ottenere dalla  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftochinolone IV l'ac. difenilpiridindicarbonico V. Doehner accenna ad aver ottenuto, per ossidazione con permanganato in soluzione solforica, una sostanza di natura acida; ma non dà nè le proprietà fisiche nè il metodo di preparazione nè i dati dell'analisi. Tuttavia da Doehner stesso, e dagli altri autori, si ammette per gli acidi cinconinici in questione la formula fenantrenica, specialmente in seguito alle ricerche di Markwald sulle condensazioni chinoliniche<sup>(1)</sup>. Secondo questo autore, alla  $\beta$ -naftochinolone spetta la formula



Dopo numerosi tentativi son riuscito, per ossidazione della  $\beta$ -nafto- $\alpha$ -fenil-chinolone, ad ottenere un'acido che all'analisi ha dato numeri concordanti con quelli richiesti dall'acido difenilpiridindicarbonico: col che la questione della costituzione degli acidi  $\beta$ -naftocinconinici, che si ottengono nella reazione di Doehner, mi pare completamente risolta.

(<sup>1</sup>) Willy Markwald, *Die Benzoltheorie*, Ahrens Sammlung, II, 1. Ann., 272, 331; 279, 1.

Nella reazione di Doehner, contemporaneamente alla formazione dell'acido cinconinico si deve ammettere l'eliminazione di una molecola di idrogeno; una tale eliminazione si ha in molte reazioni analoghe, per esempio nella sintesi dei pirazoli: mentre però è noto che accanto ai pirazoli si formano le corrispondenti pirazoline, nel caso della reazione di Doehner non si ha alcuna idea sulla sorte della mol. di idrogeno.

I prodotti secondarii ottenuti da Doehner e da Borsche, e che furono creduti da principio come i prodotti di riduzione corrispondenti alle pirazoline, furono ultimamente riconosciuti da Borsche come derivati di  $\alpha$ - $\beta$ -dichetopirrolidine, ciò che permise a Borsche stesso di chiarire assai elegantemente il meccanismo della reazione.

In alcune Note precedenti io ho fatto osservare che nella preparazione dell'ac.  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario una sostanza di natura acida che all'analisi ha dato numeri concordanti con quelli richiesti da un ac. diidro- $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftocinconinico: è questa la prima volta che si riesce ad isolare nella reazione di Doehner prodotti di idrogenati.

Anche nella preparazione dell'ac.  $\alpha$ -(p)-dimetilaminofenil- $\beta$ -naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario un prodotto biidrogenato. Le esperienze che spero di intraprendere nel prossimo anno accademico, diranno se la formazione di questi prodotti di riduzione di acidi  $\beta$ -naftocinconinici avviene sempre, qualunque sia l'aldeide di partenza. Sostituendo alla  $\beta$ -naftilamina l' $\alpha$ -naftilamina, non son per ora riuscito ad osservare alcun altro prodotto oltre l'acido  $\alpha$ -naftocinconinico corrispondente all'aldeide impiegata.

Il miglior metodo per separare il prodotto idrogenato da quello non idrogenato, consiste nel filtrare a caldo il prodotto della reazione — l'acido  $\beta$ -naftocinconinico — che è insolubile anche a caldo nell'alcool; dalle acque madri della reazione si separa per raffreddamento il prodotto idrogenato. Debbo subito dire che assai probabilmente non si tratta di un unico prodotto ma bensì di un miscuglio di un diidro- e tetraidroderivato, che non si possono separare per semplice cristallizzazione dai diversi solventi, trattandosi di sostanze, assai verosimilmente, isomorfe.

Le ragioni per le quali ritengo che si tratti di prodotti di riduzione dell'ac. cinconinico fondamentale sono le seguenti:

1) Questo prodotto di riduzione si scioglie negli alcali, nell'ammoniaca, e nei carbonati alcalini; la soluzione avviene meglio se la sostanza vien prima umettata con alcool.

2) Con solfato metilico in soluzione alcalina si ha assai facilmente un etere metilico.

3) Per ossidazione con permanganato in ambiente alcalino si ottiene il prodotto non idrogenato: prodotto principale della reazione.

4) Per distillazione con calce sodata si ottiene la stessa  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftochinolina che si ottiene nelle stesse condizioni dell'acido  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftocinconinico.

Si potrebbe obiettare che questi prodotti secondari contenessero il nucleo piridico ancora aperto e che la chiusura del nucleo avvenga nell'ossidazione e nel riscaldamento con calce sodata: data però la stabilità, di fronte agli acidi, di tali corpi, questo modo di vedere non mi pare sostenibile. Per avere un'idea sulla costituzione di questi prodotti di riduzione, e sulla posizione degli atomi d'idrogeno, ho fatto agire il cloruro di benzoile tanto sul prodotto di riduzione come sul suo etere metilico. Nel primo caso, dal miscuglio della reazione son riuscito ad isolare una sostanza di natura acida, dalla formula  $C_{20}H_{17}O_2N$ : ossia un acido tetraidro- $\beta$ -nafto- $\alpha$ -fenilcinconinico. Secondo me, tale sostanza si trova preformata nel prodotto di riduzione; non son però riuscito ad isolare dalle acque madri della reazione l'altra parte meno idrogenata od un suo prodotto di trasformazione. Questo acido tetraidrogenato, per distillazione con calce sodata, fornisce la stessa base che si ha dall'acido non idrogenato.

Per azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico ho ottenuto un derivato benzoilico; per saponificazione con potassa alcoolica, si elimina però solamente il gruppo metilico e si ottiene un acido benzoiltetraidro- $\beta$ -nafto- $\alpha$ -fenilcinconinico  $C_{27}H_{21}O_3N$ . Evidentemente, anche l'etere metilico è un miscuglio del diidro- e del tetraidroderivato. La difficoltà colla quale si stacca il gruppo benzoilico sta certamente in relazione colla costituzione del composto tetraidrogenato.

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *Ricerche sulla reazione di Doebner*. Nota II di R. CRUSA e G. BUOGO <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

In questa Nota crediamo opportuno di comunicare i risultati sperimentali che si riferiscono alla Nota I sullo stesso argomento: nelle ricerche sulla costituzione della  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftochinolina siamo stati validamente aiutati dalla laureanda signorina Mima Marchi, ed in quelle sull'azione del cloruro di benzoile sul prodotto idrogenato e sul suo etere metilico dal dottor A. Milani. Ad entrambi porgiamo i nostri ringraziamenti.

*Ossidazione della  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -naftochinolina.*

L'ossidazione fu tentata in varî modi: in ambiente acido con permanganato o con acido cromatico; in ambiente alcalino con permanganato

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.