

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

4) Per distillazione con calce sodata si ottiene la stessa α -fenil- β -naftochinolina che si ottiene nelle stesse condizioni dell'acido α -fenil- β -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- β -nafto- α -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- β -nafto- α -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 ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

In questa Nota crediamo opportuno di comunicare i risultati sperimentali che si riferiscono alla Nota I sullo stesso argomento: nelle ricerche sulla costituzione della α -fenil- β -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 α -fenil- β -naftochinolina.

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

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

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

variando la concentrazione e la temperatura, sempre con risultati negativi. Si riesce allo scopo ossidando con permanganato, in soluzione acetonica: permanganato gr. 4, base gr. 2, acetone 400 cm³. La base si aggiunge alla soluzione acetonica del permanganato ed il tutto si fa bollire a ricadere sino a completo scoloramento. Il biossido di manganese formatosi si lava con acetone, e si estrae con acqua leggermente alcalina a caldo. Per aggiunta della quantità esatta di acido cloridrico diluito, precipita da questa soluzione l'acido difenilpiridindicarbonico che si cristallizza dal benzolo, col quale si combina.

$C_{19}H_{13}O_4N \cdot C_6H_6$ Calcolato N: 3,52; Trovato N: 3,77; 3,87

Il composto col benzolo forma dei cristalli trasparenti ben conformati, fondenti a 195°.

Per riscaldamento a 100° perde una mol. di benzolo.

$C_{19}H_{13}O_4N$ Calcolato C: 71,47; H: 4,07
Trovato C: 70,97; H: 4,53

Quest'acido si presenta sotto forma di una polvere bianca cristallina fondente a 198°.

Si scioglie negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale d'argento si presenta come una polvere bianca che annerisce rapidamente.

Acido diidro-, e tetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico.

Come ho detto nella parte teorica e nella Nota precedente, se il miscuglio della reazione fra β-naftilamina, aldeide benzoica ed acido piruvico in alcool si filtra a caldo (dopo 2 ore di ebollizione) dall'acido β-nafto-α-fenilcinconinico formatosi, dalle acque madri si separa, per raffreddamento, il prodotto idrogenato. Per purificarlo, il prodotto, dopo lavato a lungo con alcool e con poco etere, vien cristallizzato dallo xilolo oppure da un miscuglio a parti uguali di acido acetico e alcool amilico. Fonde, come si disse, a 226° (1).

Etere metilico.

L'acido grezzo non cristallizzato si scioglie in potassa al 25 %, previa aggiunta di piccola quantità di alcool, ed alla soluzione si aggiunge solfato metilico badando di mantenere alcalino il mezzo: precipita così quasi subito l'etere metilico sotto forma di cristalli bianchi incolori. Cristallizzato sino a punto di fusione costante, dà, dopo seccato su acido solforico, dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'etere metilico. Come si disse nella parte teorica, assai facilmente si tratta di un miscuglio dell'etere metilico dell'acido biidrogenato con quello dell'acido tetraidrogenato.

(1) Distillato con calce sodata quest'acido fornisce la α-fenil β-nafto-chinolina; vedi Nota citata.

$C_{21}H_{17}O_2N$	Calcolato	C: 80,00;	H: 5,39;	N: 4,44
$C_{21}H_{19}O_2N$	"	C: 79,49;	H: 5,99;	N: 4,41
	Trovato	C: 79,65;	H: 6,10;	N: 5,07

Questo etere metilico cristallizza sotto forma di cristalli incolori, riuniti a rosetta, fondenti a 134°. Si scioglie facilmente nei diversi solventi organici: cristallizza assai bene dall'alcool.

Le soluzioni benzoliche sono leggermente fluorescenti.

Ossidazione ad acido α -fenil- β -naftocinconinico.

L'acido grezzo si sospende in acqua leggermente alcalinizzata con potassa; ed alla soluzione si aggiunge, lentamente ed agitando continuamente, una soluzione, satura a freddo, di permanganato, calcolando una molecola di ossigeno per ogni molecola di acido: si impedisce che il miscuglio della reazione si scaldi, raffreddando energicamente con acqua. Quando tutto il permanganato è aggiunto, si filtra dal biossido di manganese formatosi, ed al filtrato, che eventualmente si scolora con acido solforoso, si aggiunge acido solforico diluito. L'acido grezzo, che così precipita, si purifica trasformandolo prima nel sale sodico corrispondente: a tal fine il prodotto della reazione si scioglie a caldo in carbonato sodico; dopo filtrazione, per raffreddamento, cristallizza il sale sodico sotto forma di aghi bianchi lunghi, e che vien purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua.

All'analisi dà dei numeri concordanti con quelli richiesti dal sale sodico dell'acido α -fenil- β -naftocinconinico, già ottenuto e descritto da Dobener (1).

$C_{20}H_{12}O_2NNa \cdot 5H_2O$	Calcolato	Na 5,54;	Trovato	Na 5,18
----------------------------------	-----------	----------	---------	---------

Per ottenere l'acido corrispondente allo stato di massima purezza abbiamo trovato conveniente sciogliere il sale sodico in molto alcool ed aggiungere alla soluzione la quantità necessaria di acido acetico glaciale. Si separa quasi subito l'acido α -fenil- β -naftocinconinico, insolubile in alcool, sotto forma di scagliette incolori lucenti.

$C_{20}H_{13}O_2N$	Calcolato	C: 80,26;	H: 4,35;	N: 4,65
	Trovato	C: 79,88; 80,10;	H: 4,93; 4,92;	N: 4,61

Fonde a 294°; il miscuglio di parti eguali di questo prodotto di ossidazione con l'acido α -fenil- β -naftocinconinico fonde alla stessa temperatura. Per avere un dato ulteriore sulla identità del prodotto d'ossidazione coll'acido fenilnaftocinconinico, ho preparato, di entrambi, l'etere metilico mediante il solfato metilico.

(1) Annalen, 249, pag. 130.

Etere metilico del prodotto d'ossidazione.

$C_{21}H_{15}O_2N$	Calcolato	C: 80,52;	H: 4,79;	N: 4,50;	M: 317
	Trovato	C: 80,45;	H: 5,32;	N: 4,64;	M: 302

Cristallizza dall'alcool sotto forma di aghetti bianchi, fondenti a 125°.

Etere metilico dell'acido α -fenil- β -naftocinconinico.

$C_{21}H_{15}O_2N$	Calcolato	C: 80,52;	H: 4,79;	N: 4,50
	Trovato	C: 80,96;	H: 5,02;	N: 4,82

Fonde, come l'altro, a 125°: il miscuglio dei due eteri metilici fonde alla stessa temperatura.

Azione del cloruro di benzoile sul prodotto di riduzione.

Il prodotto idrogenato, cristallizzato da un miscuglio di alcool amilico ed acido acetico, fu sciolto in cinque volte il suo peso di piridina ed alla soluzione si aggiunse il cloruro di benzoile in proporzione di una molecola ad una molecola: dopo aver scaldato a b. m. per un quarto d'ora, il miscuglio fu versato in acqua fredda, e la sostanza gialla resinosa venne triturrata con poco alcool. Rimase indisciolta una polvere cristallina che fu cristallizzata dall'acido acetico glaciale.

All'analisi ha dato dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un acido tetraidronaftofenilcinconinico.

$C_{20}H_{17}O_2N$	Calcolato	C: 79,20;	H: 5,61;	N: 4,12
	Trovato	C: 79,01;	H: 5,89;	N: 4,69

Questo acido si presenta sotto forma di piccole squame bianchissime, fondenti a 232°. Si scioglie negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale sodico cristallizza in laminette splendenti.

Distillato in calce sodata, fornisce la solita base fondente a 188°.

Azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico.

Il cloruro di benzoile (1 mol.) fu fatto agire sull'etere metilico (1 mol.) sciolto in piridina. Come al solito, il miscuglio della reazione fu scaldato a b. m. per un quarto d'ora, e poi versato in acqua. La massa giallognola, sciolta in alcool bollente, lascia depositare per raffreddamento l'etere metilico inalterato: dalle acque madri si separa lentamente una sostanza cristallina bianca. Fu purificata cristallizzandola dall'alcool, in cui è assai poco solubile. Da 10 gr. di etere metilico si ottengono gr. 2,1 di derivato benzoilico.

Benchè cristallizzato sino a punto di fusione costante, le analisi diedero dei numeri troppo alti nel carbonio per il benzoilderivato dell'etere metilico

tetraidrogenato, e nell'idrogeno per un diedroderivato: siccome però per saponificazione si ottiene il benzoilderivato del tetraidroderivato, così io credo che il composto isolato dalla reazione su cloruro di benzoile ed etere metilico sia il derivato benzoilico dell'etere metilico dell'acido tetraidrogenato.

$C_{28}H_{21}O_3N$	Calcolato	C: 80,19;	H: 5,01;	N: 3,34
$C_{28}H_{23}O_3N$	"	C: 79,81;	H: 5,46;	
	Trovato	C: 80,44; 80,38;	H: 5,89; 5,95;	N: 3,60

Questo benzoilderivato cristallizza dall'alcool sotto forma di squamette incolori, fondenti a 211°.

Non reagisce nè con la fenilidrazina, nè con la p-nitrofenilidrazina.

Fu tentata la saponificazione facendolo bollire per 3 ore con potassa alcoolica al 7%. Dopo ultimata la reazione, fu eliminata la maggior parte dell'alcool, ed al residuo sciolto in acqua si aggiunse acido solforico diluito: precipitò così una sostanza bianca polverulenta che fu cristallizzata dall'alcool. Le analisi conducono alla formula $C_{27}H_{21}O_3N$: si tratta quindi del derivato benzoilico dell'acido tetraidrogenato.

$C_{27}H_{21}O_3N$	Calcolato	C: 79,62;	H: 5,16;	N: 3,44
	Trovato	C: 79,50; 79,45;	H: 5,41; 5,58;	N: 3,79; 3,69

Questo acido si presenta sotto forma di aghetti incolori, fondenti a 221°. Poco solubile nei diversi solventi organici, si scioglie nel carbonato sodico a caldo (a freddo cristallizza il sale sodico) e nell'ammoniaca.

Bisognerà ritentare la saponificazione per staccare il gruppo benzoilico e vedere se si ottiene lo stesso acido tetraidrogenato che si riesce ad isolare dalla reazione fra cloruro di benzoile e l'acido idrogenato cristallizzato dal miscuglio di acido acetico e di alcool amilico. Così pure per ossidazione bisognerà vedere se è possibile di trasformare questo acido tetraidrogenato nel prodotto non idrogenato.

Acido idro-β-nafto-α-(p)-dimetilaminofenilcinconinico.

Dalle acque madri della reazione fra acido piruvico, β-naftalina e benzaldeide, si separa, dopo filtrato a caldo l'acido β-nafto-α-(p)-dimetilaminofenilcinconinico, una sostanza gelatinosa giallognola che si filtra stentatamente. Seccata in porcellana porosa, questa sostanza, che non son riuscito ad ottenere ben cristallizzata da alcun solvente, fu sciolta in ammoniaca diluita, e precipitata con acido acetico parimenti diluito, e seccata poi su acido solforico e potassa, sino a peso costante.

All'analisi si ottengono dei numeri che coincidono con quelli richiesti da un acido diadrogenato con una mezza molecola d'acqua.

$C_{22}H_{20}O_2N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ Calcolato C: 74,78; H: 5,95; N: 7,98
Trovato C: 74,86; 75,04; H: 6,27; 5,73; N: 7,80

Quest'acido è molto solubile nei diversi solventi; si scioglie negli acidi minerali anche diluiti; non si scioglie nell'acido acetico diluito a freddo; si scioglie nell'ammoniaca, nel carbonato sodico e nella potassa. Fonde a 275°.

Distillato su calce sodata, fornisce la base che Sachs⁽¹⁾ ottenne dall'acido non idrogenato. Fonde infatti a 246°.

Chimica-fisica. — *La fototropia nelle soluzioni.* Nota I di B. FORESTI⁽²⁾, presentata dal Socio E. CIAMICIAN⁽³⁾.

Mentre numerose sono le sostanze organiche che presentano, allo stato solido, proprietà fototropiche più o meno accentuate, non risulta dalla letteratura che un solo caso, osservato nel 1908 da J. Schmidt e H. Lupp⁽⁴⁾, di una sostanza che possa dare soluzioni fototrope. Questi autori osservarono che soluzioni eteree, appena preparate, di difenantrolamina (rosso-brune), divengono giallo-chiare al sole, e riacquistano il colore primitivo tenendole allo scuro. Questi cambiamenti di colore possono essere ripetuti più volte, ponendo alternativamente la soluzione alla luce ed al buio: per lunga illuminazione rimane infine sempre giallo-chiara. Gli autori non accennano a proprietà fototrope o non fototrope di soluzioni della stessa sostanza fatte con altri solventi: tuttavia, avendo essi ottenuto la sostanza allo stato puro dall'alcool, parrebbe che il fenomeno non si verificasse in questo solvente.

Una reazione fotochimica reversibile, analoga a quella osservata da Schmidt e Lupp, ebbi occasione di notare sperimentando il contegno del benzalfenilidrazone in solventi diversi. Recentemente, H. Stobbe e R. Nowak⁽⁵⁾ hanno studiato il comportamento, alla luce, del benzalfenilidrazone in soluzione alcoolica ed aceto alcoolica, dimostrando che l'arrossamento delle soluzioni non era dovuto ad una trasposizione del fenilidrazone provocata dalla luce, come avevano affermato Baly e Tuck⁽⁶⁾, ma ad una ossidazione catalizzata dalla luce: infatti le soluzioni in atmosfera di gas indifferenti rimanevano incolore. Nel corso delle mie esperienze notai che le soluzioni ben-

⁽¹⁾ Berichte, 37, pag. 1743.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Bologna.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

⁽⁴⁾ Berichte, 41, 4223.

⁽⁵⁾ Berichte, 46, 2887.

⁽⁶⁾ Journ. of the Chem. Society, 988 (1906).