

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Sulle ossime stereoisomere del β -naftil-fenil-chetone* (1). Nota di PASQUALE POCCIANI, presentata dal Socio A. ANGELI.

In una Nota precedente (2), M. Betti ed io abbiamo dimostrato l'esistenza delle due ossime stereoisomere dell' α -naftil-fenil-chetone, l'una fusibile a 127°, l'altra a 161°, delle quali la prima si può trasformare nella seconda. Nella presente Nota riferisco una ricerca sulle ossime del β -chetone.

Fino dal 1888 O. Kegel (3) descrive un'ossima del β -naftil-fenil-chetone, ottenuta riscaldando questo a 100°-110° con cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica, ossima che cristallizza in aghi fondenti a 174°-176°.

Perrier e Caille (4), senza citare Kegel, accennando solo a un tentativo, non riuscito, di Rousset (5), parlano invece di un'ossima ottenuta scaldando un quarto d'ora a bagno-maria un miscuglio di chetone, cloridrato di idrossilamina e acetato sodico in soluzione acquoso-alcoolica: quest'ossima, secondo gli autori, si ottiene pura dopo una sola cristallizzazione dall'alcool, e allora si presenta in cristalli bianchi, setacei, fusibili a 133°.

Nelle mie ricerche ho potuto stabilire che il β -naftil-fenil-chetone, analogamente al composto α -, fornisce due ossime stereoisomere: delle quali una cristallizza dall'alcool in *piccoli romboedri regolari* fusibili a 157°; l'altra cristallizza in *ciuffi di lunghi aghi setacei* e fonde a 174°. Questa ultima corrisponde all'ossima di Kegel, per quanto nelle condizioni da lui descritte non abbia potuto ottenerla in modo esclusivo ma sempre mescolata con una piccola quantità dell'altra. Invece non mi è stato possibile ottenere l'ossima p. f. 133° descritta da Perrier e Caille, nè agendo nelle condizioni da loro indicate, nè in altre alquanto modificate. Ho ottenuto bensì in qualche caso un prodotto che fondeva poco nettamente intorno a 135°, ma che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool, risultava un miscuglio delle due ossime stereoisomere fusibile a 140°-145°, e di chetone inalterato che fonde a 82°.

In confronto di ciò che avviene per l' α -chetone (I), l'idrossilamina agisce sul β -naftil-fenil-chetone (II)



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 1° sem., fasc. 5, pag. 340.

(3) Ann. 247, 181; Ber. 21, III, R. 723 (1888).

(4) Bull. Soc. Chim. [4], III, 738 (1908).

(5) Thèse de Lyon, 1896.

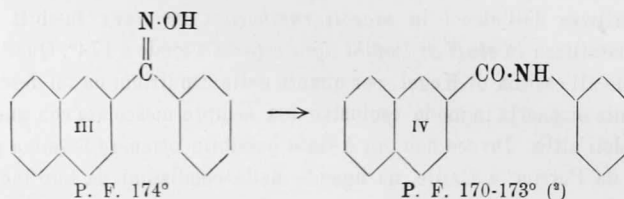
con una facilità molto più grande; il che era prevedibile, perchè con l'attacco del gruppo carbonilico in posizione β viene a mancare l'impedimento sterico esercitato dal secondo anello della naftalina (¹).

Inoltre, nel caso delle ossime ottenute dal β -chetone, la trasformazione di una nell'altra è assai più difficile, tantochè non sono riusciti a realizzarla. A conferma di ciò, ho ottenuto due derivati benzoilici distinti, mentre la benzoilazione delle ossime dell' α -chetone conduceva ad un unico derivato. Il derivato dell'ossima p. f. 174° fonde a 168°; quello dell'ossima p. f. 157° fonde a 172°.

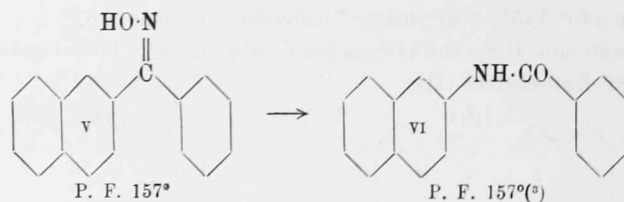
Anche con l'isocianato di fenile si ottengono due prodotti di addizione differenti, che ho analizzato.

Questa maggiore stabilità delle ossime è probabilmente la causa del fatto che esse non si formano isolate facilmente come le ossime, dell' α -chetone: infatti in soluzione alcalina si ottiene sempre un miscuglio pressochè a parti uguali delle due; soltanto in soluzione acida si ottiene in prevalenza l'ossima fusibile a 174°.

Per stabilire la configurazione delle due ossime, sono ricorso alla trasposizione di Beckmann con pentacloruro di fosforo; e poichè l'ossima p. f. 174°, mediante detta trasposizione, dà origine all'*anilide dell'acido β -naftoico* (IV), risulta per essa la formula III:



mentre all'ossima fusibile a 157°, da cui ho ottenuto la *β -naftalide dell'acido benzoico* (VI), spetta la formula V:



Infine ho verificato che la riduzione di queste due ossime avviene con maggiore difficoltà che non quella dei derivati analoghi dell' α -chetone; e

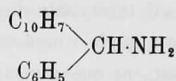
(¹) V. Meyer e Sudborough, Ber. 27, 1580 (1894); V. Meyer, ibid. 23, 182 (1895).

(²) Vieth, Ann. 180, 323.

(³) Klopsch, Ber. 18, 1585 (1885).

conduce ad una base oleosa che attira facilmente l'anidride carbonica dell'aria, e della quale ho preparato e analizzato i seguenti derivati: il *cloridrato*, che cristallizza in rosette bianche, fusibili, con decomposizione, a 265°-270°; l'*acetato*, che si presenta in ciuffi di aghi bianchi, setacei, e fonde a 127°; e il *derivato benzoilico*, che cristallizza in piccoli aghetti fusibili a 182°.

Per l'analisi di questi composti, la base anzidetta corrisponde ad un'ammina, la cui struttura è rappresentata dalla formula



e che può chiamarsi *β-naftil-fenil-amino-metano*. Questo composto, di cui non si trova menzione nella letteratura, è analogo all'*α-naftil-benzil-amina* ottenuta dalle ossime dell'*α*-chetone.

In seguito a questa ricerca, viene completata la serie delle ossime stereoisomere dei naftilfenilchetoni, intorno alle quali si avevano nella letteratura notizie incerte e contraddittorie.

Le esperienze che si riferiscono alla presente Nota verranno pubblicate per esteso nella Gazzetta chimica italiana.

Chimica. — *Sui borati: sistema* $(\text{NH}_4)_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 60°. Nota III di U. SBORGI e F. MECACCI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Sopra una reazione del diamante*. Nota di LUIGI COLOMBA ⁽¹⁾, presentata dal Socio C. VIOLA.

Nelle sue ricerche sulla costituzione e sul comportamento chimico del diamante, Moissan ⁽²⁾ accennò ad una reazione, da lui indicata coll'epiteto di curiosa, secondo la quale il diamante, scaldato con una miscela di carbonati alcalini portati alla fusione, scompare rapidamente trasformandosi completamente in ossido di carbonio.

Il dispositivo adottato da Moissan era il seguente: una navicella di platino, contenente il carbonato alcalino assolutamente secco ed il diamante, fu collocata in un tubo di porcellana verniciato esternamente ed internamente, nel quale era stato fatto il vuoto, dopo averlo prima interamente riempito di anidride carbonica; il detto tubo comunicava con una serie di bolle contenenti soluzioni di idrato potassico e di cloruro ramoso, rispettivamente

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Modena.

⁽²⁾ Comptes rendus de l'Académie de France (1893), CXVI, part. I, pag. 460.