

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Assegnando al nitroidrazone fondente a 102° la formola I, per la sostanza fondente a 135° rimane la costituzione dalla formola II:



Nell'alcool in cui si stempera il prodotto della reazione fra ipoazotide e benzalidrazone, si riesce ad isolare una piccola quantità di una sostanza fondente a 202-204°. Questa sostanza si presenta sotto forma di aghetti giallognoli. Con tutta probabilità si tratta della tetrafeniltetrazolina ottenuta da E. Bamberger per ossidazione del benzalfenilidrazone: data la piccola quantità avutane, non si potè analizzare.

Riassumendo per azione dell'ipoazotide sulla soluzione eterea del benzalidrazone si hanno i seguenti prodotti:

- 1) fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica (prodotto principale della reazione): $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$;
- 2) nitrato di diazobenzolo;
- 3) dibenzaldifenilidrotetrazone: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$;
- 4) isomero della sostanza fondamentale, fondente a 135°: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$;
- 5) sostanza fondente a 183°: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_6$;
- 6) sostanza fondente a 202-204° (tetrazolina?).

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente. (Di alcuni composti particolari ottenuti nella reazione di Sandmeyer, applicati a derivata della naftalina)*(²).
Nota X di L. MASCARELLI e G. MARTINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (³).

Durante le ricerche sulla tendenza dei derivati dinaftilici a formare nuclei pentaatomici contenenti un atomo di iodio plurivalente (⁴), avemmo bisogno di trasformare in iododerivato molta α -nitro- β -naftilamina. L' α -nitro-

(¹) Non si capisce però come dalla soluzione alcalina si ottenga sempre, per azione degli acidi, lo pseudoacido di partenza, e non un miscuglio. Questo caso di isomeria merita perciò uno studio ulteriore.

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

(³) Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1915.

(⁴) L. Mascarelli e G. Brusa, Rendic. R. Accad. Lincei, 1913, II, 494; e Gazz. ch. ital., 1914, I, 549. L. Mascarelli e M. Negri, Rend. R. Accad. Lincei, 1913, II, 498; e Gazz. ch. ital., 1914, I, 556.

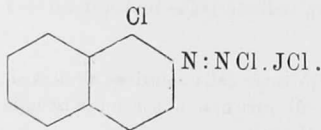
β -iodionaftalina era già stata preparata da Meldola ⁽¹⁾ e più tardi da Vesely ⁽²⁾: essa fonde a 88°,5.

Noi abbiamo voluto compiere la reazione diazoica sulla α -nitro- β -naftilamina operando in soluzione cloridrica, anzichè in presenza di acido solforico, come fece Meldola, per ovviare all'inconveniente derivante dalla insolubilità del solfato corrispondente, e così abbreviare l'operazione ed accrescerne il rendimento. Così facendo non abbiamo trovato, nel prodotto finale di scomposizione con ioduro potassico, la α -nitro- β -iodionaftalina, ma abbiamo invece isolato due sostanze.

L'una è solubile in etere, alcool e negli ordinari solventi organici: contiene iodio; però, anche dopo ripetute cristallizzazioni, il suo punto di fusione non si elevò sopra 83-84°. L'analisi dimostrò che non contiene azoto, ma che gli corrisponde la $C_{10}H_6ClJ$. Pel suo modo di formazione e per quanto vedremo, noi riteniamo che si tratti, con ogni verosimiglianza, di α -cloro- β -iodionaftalina, sebbene non abbiamo potuto confrontare le sue proprietà, perchè tale composto non è descritto nella letteratura e noi non abbiamo ancora avuto tempo di prepararlo per altra via.

L'altro prodotto invece, pur contenendo iodio, non presenta i caratteri degli iododerivati organici. Esso è costituito da una polvere gialla, insolubile in etere, alcool, acqua; si decompone facilmente a contatto con acqua, specie a caldo, con sviluppo abbondante di gas; si scioglie a caldo, e senza decomposizione, nelle soluzioni acquose di cloruro di sodio e di acido cloridrico, da cui poi cristallizza in belle scagliette giallo-oro e fondenti, con decomposizione a 146-148°. La sua composizione centesimale corrisponde alla $C_{10}H_6N_2Cl_3J$. Dal suo contegno si può arguire, che esso contiene ancora intatto il gruppo diazoico.

In un brevetto di Froehlich ⁽³⁾ trovammo che i derivati diazoici sono in grado di formare composti doppi col monocloruro di iodio, i quali hanno tutte le proprietà del nostro prodotto fondente a 146-148°. La mancanza del gruppo nitrico in tale prodotto ci fa pensare ad una probabile sua sostituzione mediante il cloro, per cui non esitiamo ad assegnar ad esso la formula:



Sarà ancora forse necessario di stabilire la vera posizione dei due gruppi sostituenti.

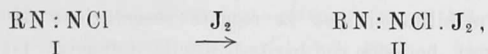
⁽¹⁾ Journ. chem. Soc. London, 47, 520 (1885).

⁽²⁾ Ber. d. d. Ch. Ges., 38, 138 (1905).

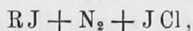
⁽³⁾ D. R. P. 87970; Chem. Centralbl. 1896, II, 1069.

Gli studi di Hantzsch (1) sui diazoperaloidi ci danno modo di interpretare come, nelle nostre condizioni, si possa formare l'aggruppamento — N : N Cl . J Cl .

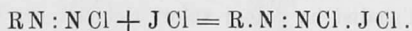
Il cloruro del diazoderivato I, a contatto con lo iodio, che abbondante si libera nell'aggiunta dello ioduro potassico, tende a formare il prodotto II:



il quale tosto si scompone in



così che quest'ultimo può reagire coll'eccesso di I per dare



Nel caso nostro è da prendersi inoltre in considerazione la sostituzione del gruppo nitrico col cloro. Essa avviene, con tutta probabilità, per l'azione del monocloruro di iodio, che si genera nel liquido della reazione o da quello che sta legato al gruppo diazoico. Sappiamo che i derivati peralogenati dei composti diazoici hanno tendenza a perdere l'alogeno e ad agire da alogenanti (2); ma non è a nostra conoscenza che l'alogeno vada a sostituire altro gruppo: e già Hantzsch (3) ha osservato che « die Halogene tauschen sich also in Trihalogen-Complex sehr leicht gegenseitig aus, treten aber auch in noch so grossen Ueberschuss angewandt nie in den Benzolkern des Benzoldiazoniums ein ». Infatti egli (4) ottenne dalla *p*-nitroanilina il relativo derivato diazoico, che somma anch'esso J Cl senza alterarsi. Nè la vicinanza del gruppo — N : N Cl . J Cl al gruppo nitrico, nel nostro caso, può avere gran valore, perchè Uhlmann (5) ebbe a preparare l'*o*-iodio-nitrobenzolo dall'*o*-nitroanilina; e Haeussermann e Teichmann, poco prima, ottennero l'*o*-cloro-nitrobenzolo dall'*o*-nitroanilina (6).

I derivati nitrici del benzolo però resistono all'azione del monocloruro di iodio, come risulta, fra l'altro, dalla preparazione dell'*o*-iodio-*p*-nitroanilina, fatta da Willgerodt (7) per azione del monocloruro di iodio sulla *p*-nitroanilina. Del resto sappiamo, da lungo tempo, che il monocloruro di iodio agisce sulle aniline sostituite (*m*-nitroanilina, *p*-nitroanilina, *p*-tolui

(1) Ber. d. d. chem. Ges., 28, 2754 (1895).

(2) Bülow, Schmachtenberg, Ber. d. d. chem. Ges., 41, 2607 (1908).

(3) loc. cit., 2762.

(4) loc. cit., 2761.

(5) Ber. d. d. chem. Ges., 29, 1880 (1896).

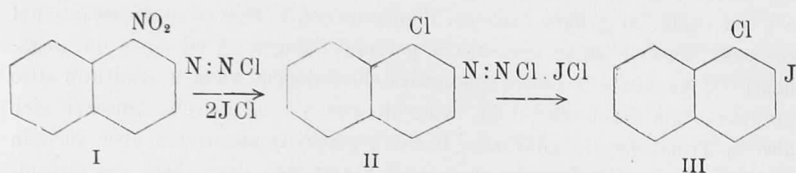
(6) Ber. d. d. chem. Ges., 29, 1447 nota (1896).

(7) Ber. d. d. chem. Ges., 34, 3344 (1901).

dina, ecc.) ⁽¹⁾ iodurando nel nucleo, ma in nessun caso sostituendo cloro a radicali presenti. Tuttavia nella serie naftalica i gruppi sostituenti possono avere una certa mobilità rispetto a quelli della serie benzolica; e noi riteniamo che il cloro nascente (dalla scomposizione del monoioduro) possa staccare il nitrogruppo e sostituirvisi, precisamente come avviene quando si scaldano i nitroderivati della naftalina con pentacloruro di fosforo ⁽²⁾. A conferma di tale mobilità citiamo la recente osservazione di Friedlaender e Litner ⁽³⁾ i quali, bollendo con barite il nitrile dell'acido 1-nitro-2-naftoico, ottennero il derivato che contiene l'ossidrilile in luogo del nitrogruppo.

Abbiamo confermato la nostra supposizione facendo agire una soluzione di monocloruro di iodio sopra il cloruro di β -dialzo- α -nitronaftalina. Ottenemmo così direttamente il prodotto fondente a 146-148°, con tutte le proprietà di quello preparato prima: una miscela dei due conserva lo stesso punto di fusione; l'analisi ha dato i valori richiesti per la $C_{10}H_6N_2Cl_3J$.

Possiamo quindi concludere che nel liquido della reazione si forma cloro nascente, il quale in tale stato, oppure dopo essersi legato allo iodio, agisce sostituendo il gruppo nitrico; contemporaneamente il monocloruro di iodio si somma al gruppo diazoico:



Naturalmente, la formazione di cloro-iodonaftalina deriva dalla scomposizione del prodotto di somma II: o meglio, perchè questo è stabile a bassa temperatura, dalla mancanza di sufficiente quantità di cloruro di iodio, per modo che l'eccesso di composto diazoico, che non può trasformarsi in sale doppio, si decompone normalmente secondo la reazione di Sandmeyer.

Abbiamo in corso esperienze sul contegno dei vari derivati della naftalina col monocloruro di iodio le quali ci fanno sperare di poter presto ritornare su questo argomento.

PARTE SPERIMENTALE.

Applicazione della reazione diazoica alla α -nitro- β -naftilamina, e successivo trattamento con ioduro potassico. — Vennero sospesi gr. 50 di sostanza in 250 cc. di acido cloridrico ($d = 1.19$); si aggiunsero 500 cc. d'acqua, la quale fa precipitare, finamente suddivisa, la maggior parte dell' α -nitro- β -

⁽¹⁾ Michael e Norton, Ber. d. d. chem. Ges., 11, 113 (1878).

⁽²⁾ De Koninck e Marquardt, 1872 Ved. anche Atterberg, Ber. d. d. chem. Ges., 9, 1187, 1732 (1876); 10, 1843 (1877).

⁽³⁾ Ber. d. d. chem. Ges., 48, 331 (1915).

naftilamina; e si portò a 0°. Lentamente si aggiunsero gr. 17 di nitrito sodico sciolti in 200 cc. d'acqua: il liquido rosso-bruno fu versato in una soluzione di gr. 41 di ioduro potassico in 200 cc. d'acqua; si decolorò con anidride solforosa; si lasciò in riposo una notte. La polvere cristallina gialla venne raccolta e lavata con etere e con acqua a freddo. Essa si scioglie con acido cloridrico, nelle soluzioni di cloruro di sodio, nell'alcool: con quest'ultimo si scompone alla ebollizione. Pura, è in squamette di un bel color oro splendente (dall'acido cloridrico non troppo diluito); fonde a 146-148°, scomponendosi.

L'analisi diede valori corrispondenti a la $C_{10}H_6N_2Cl_3J$:

	Calcolato per %	Trovato	
C	30.98	31.19	31.29
H	1.56	2.09	1.88
N	7.25	7.25	7.29
Cl	27.46	27.10	—
J	32.75	31.95	—
Cl + J	60.21	58.95	59.21

La sostanza, bollita con acqua o con alcool, si scompone svolgendo gas e liberando iodio, mentre si forma un prodotto oleoso semisolido nerastro, solubile in etere, che però non venne ancora esaminato. La stessa decomposizione si ha mantenendo a lungo sotto acqua la sostanza, oppure lasciandola a contatto con alcali anche diluiti.

L'etere, che servì a lavare il prodotto precedente e quello con cui si estrasse il liquido della reazione, dopo che venne separata la parte solida, fu lavato con alcali, con acqua, seccato con cloruro di calcio, ed evaporato. Il residuo solido, cristallizzato dall'alcool, previa decolorazione con carbone animale, è in prismetti bianchi fondenti a 83-84°. L'analisi dimostrò trattarsi di una cloro-iodio-naftalina:

	Calcolato per % $C_{10}H_6ClJ$	Trovato	
C	41.60	41.13	41.45
H	2.10	2.48	2.24
Cl + J	56.30	57.01	56.89

Azione del monocloruro di iodio sul cloruro di β -diazio- α -nitro-naftalina. — Grammi 5 di α -nitro- β -naftatilamina vennero, nel solito modo e in soluzione cloridrica, trattati con nitrito sodico: nella soluzione rosso-bruna del cloruro di diazonitronaftalina si versò a gocce una soluzione di monocloruro di iodio, preparata secondo le indicazioni di Bigot (1). Precipitò una

(1) Ann. de chemie et physique (6) 22, 464 (1891).

polvere cristallina gialla: raccolta e lavata con acido cloridrico, venne da questo solvente ricristallizzata. Squame giallo-oro, fondenti con decomposizione a 148-149°. Ha tutte le proprietà del prodotto ottenuto nell'operazione precedente. Il punto di fusione, più elevato, deve attribuirsi al fatto che per tal modo si ottiene facilmente pura. La miscela a parti eguali dei due prodotti fonde alla stessa temperatura.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

	Calcolato per % $C_{10}H_8N_2Cl_2J$	Trovato
C	30.98	31.45
H	1.56	1.87
N	7.25	7.71
Cl + J	60.21	59.69

Abbiamo notato, come già altra volta a proposito di derivati alogenati della naftalina, che tutte queste sostanze bruciano stentatamente ed hanno la tendenza a distillare anche nella canna a combustione. Specialmente la ossidazione con acido nitrico, nella esecuzione del metodo Carius, è lenta: occorre scaldare in tubo chiuso per tre giorni per avere dati attendibili.

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico. (Del loro contegno crioscopico reciproco)* ⁽¹⁾. Nota III di L. MASCARELLI e G. SANNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nella Nota II ⁽³⁾ pubblicammo i risultati avuti pel contegno crioscopico dei tre acidi *erucico, brassidinico, isoerucico*, quando vengano sciolti nell'acido saturo corrispondente, il *behenico*.

In questa Nota riassumiamo il contegno crioscopico degli stessi tre acidi, quando vengano sciolti reciprocamente l'uno nell'altro, ed inoltre il comportamento dell'acido *behenico*, quando esso sia sciolto nei tre acidi suddetti.

Tale studio poteva recarci nuovi dati per chiarire questo particolare caso di isomeria. I risultati ottenuti confermano sempre più quanto abbiamo supposto nella Nota II, cioè che, « ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi, due possono avere configurazione simile, l'altro deve averla diversa ».

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1915.

⁽³⁾ Rend. R. Acc. Lincei 23, II, 586 (1914); e Gazz. chim. ital. 45, I, 313 (1915).