

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX  
1923

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

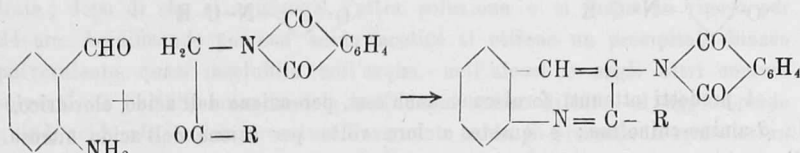
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

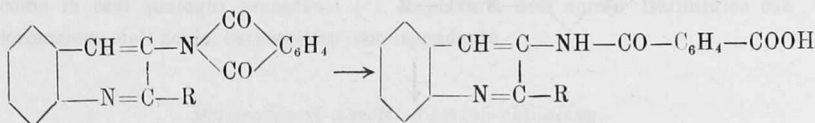
**Chimica.** — *β-Amino-ε β-Ossi-chinoline* <sup>(1)</sup>. Nota di S. BERLINGOZZI, presentata dal Socio A. PIUTTI.

In alcune ricerche, recentemente pubblicate, G. Bargellini ed io <sup>(2)</sup> abbiamo ottenuti alcuni derivati chinolinici *β*-sostituiti, condensando l'*o*-aminobenzaldeide con l'acetoni-ftalimide e con la fenacil-ftalimide.

La reazione verosimilmente conduce dapprima alla *β*-ftalimido-chinolina



nella quale, per successiva azione dell'idrato sodico presente, si apre l'anello ftalimidico e si forma l'acido corrispondente



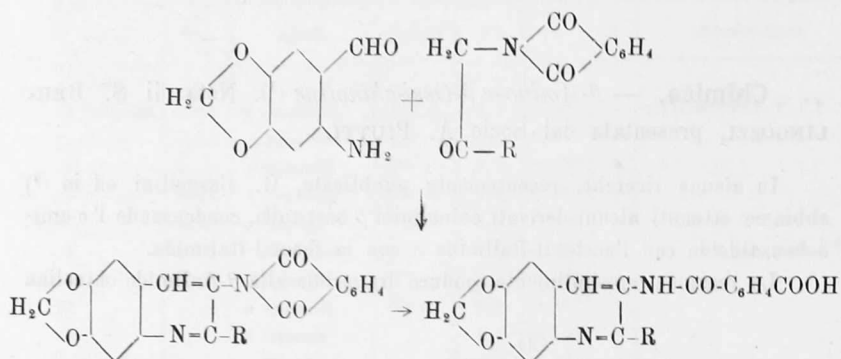
Da questo composto si passa poi alla *β*-amino-chinolina per ebullizione con acido cloridrico acquoso che elimina il residuo ftalico. Ed a sua volta la *β*-amino-chinolina, per azione dell'acido nitroso, fornisce il corrispondente *β*-ossi-derivato.

Le suddette trasformazioni si compiono in modo facile e con buon rendimento, sì che mostrava un certo interesse l'indagare se la reazione avesse carattere generale; tanto più perchè non si conosce ancora un metodo generale di preparazione delle chinoline *β*-sostituite, le quali sono perciò poco note. A tale scopo volli estendere le esperienze partendo sia da altre *o*-aminoaldeidi sia da *o*-amino chetoni; ed in questa Nota sono esposti i risultati ottenuti dall'azione dell'acetoni- e della fenacil-ftalimide sul 6-amino-pi-

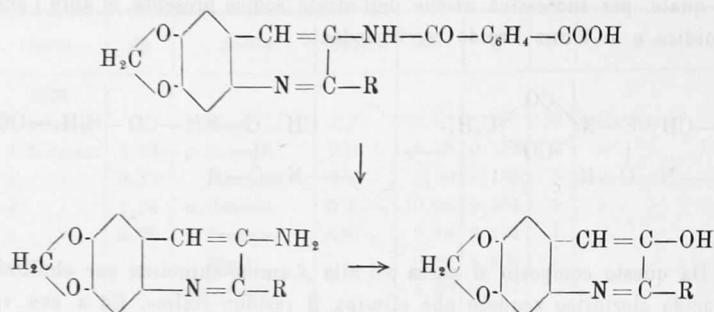
<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. 53, I, 3 (1923).

peronalio. Anche questa *o*-amino-aldeide si condensa con tali composti in modo del tutto analogo



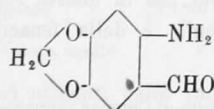
I prodotti ottenuti forniscono anch'essi, per azione dell'acido cloridrico, le  $\beta$ -amino-chinoline; e queste a loro volta per azione dell'acido nitroso danno luogo ai corrispondenti  $\beta$ -ossi-derivati



Sono in corso altre esperienze per condensare l'acetoni- e la fenacil-ftalimide con l'acido isatinico, e spero di riferire in proposito fra breve.

PARTE SPERIMENTALE (Con la collaborazione di CLELIA NAPOLITANO).

*6-amino-piperonalio.*



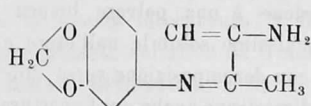
E' noto da tempo come nella riduzione del 6-nitro-piperonalio per

mezzo dei comuni riducenti, la tendenza del gruppo aldeidico a condensarsi col gruppo aminico formatosi, dia luogo alla formazione di metilen-diossi-antranile (1), e non si ottenga il 6-amino piperonalio. Recentemente Rilliet e Kreitmam (2) hanno eliminato questo inconveniente condensando prima il nitro-piperonalio con la *p*-toluidina, riducendo con solfuro sodico la nitro-piperoniliden-*p*-toluidina e saponificando il risultante amino-derivato. Noi abbiamo anche osservato che il 6-amino-piperonalio si può ottenere (sebbene con rendimento meno soddisfacente) riducendo il nitro-piperonalio direttamente con solfato ferroso e ammoniaca a caldo.

*Condensazione del 6-amino-piperonalio con l'acetoni-ftalimide.* — Quantità corrispondenti dei due composti sono sciolte separatamente in acqua bollente. La soluzione dell'aldeide viene trattata con soda caustica concentrata; dopo di che si aggiunge l'altra soluzione e si lascia in riposo per 24 ore. Acidificando poi con acido acetico si ottiene un precipitato bianco pulverulento, quasi insolubile nell'acqua, nell'alcool e negli altri comuni solventi. Si purifica sciogliendolo nell'idrato sodico diluito ed aggiungendo quindi acido acetico fino a reazione lievemente acida. Si presenta in minutissimi aghetti bianchi che fondono con decomposizione verso i 250°. Rendimento 65%.

Il composto si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e riprecipita per acidificazione. L'analisi e il comportamento di esso dimostrano che nel prodotto di condensazione fra amino-piperonalio e acetoni-ftalimide è avvenuta, come in casi analoghi precedenti (3), l'apertura dell'anello ftalimidico con formazione dell'acido carbossilico corrispondente.

*Metilendiossi- $\alpha$  metil- $\beta$  amino-chinolina.*



Si ottiene sottoponendo il composto precedente all'azione dell'acido cloridrico al 20% bollente. Si ottiene ben presto la soluzione completa. Dopo due ore di ebullizione si lascia raffreddare e si alcalinizza con ammoniaca: precipita così una sostanza gialla che si purifica dall'alcool acquoso. Pagine appena colorate in giallo, fusibili a 210°, abbastanza solubili nell'alcool, pochissimo nell'acqua. Le soluzioni acide diluite mostrano una bella opalescenza. Rendimento 60%.

(1) Cfr. Friedländer e Schreiber. Ber. 28, 1385 (1895).

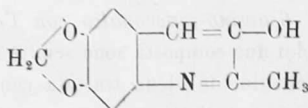
(2) Compt. rend. 157, 782.

(3) Gazz. chim. 53, I, 6-8 (1923).

*Acetil-derivato*,  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ . — Si ottiene scaldando per qualche ora la base con acido acetico e anidride acetica, gettando poi in acqua e alcalinizzando con ammoniacca. Si purifica dall'alcool bollente. Ciuffi di aghetti bianchissimi fusibili a  $266^{\circ}$ - $267^{\circ}$ .

*Picrato*. — Si separa dalla soluzione acetica della base trattata con soluzione acquosa di acido picrico. Prismetti giallo-citrini fusibili con decomposizione verso  $225^{\circ}$ .

*Metilendioossi- $\alpha$  metil- $\beta$  ossi-chinolina.*

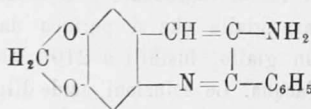


La metilendioossi- $\alpha$  metil- $\beta$  amino-chinolina viene diazotata trattandone la soluzione cloridrica con la corrispondente quantità di nitrito sodico in soluzione acquosa, raffreddando con ghiaccio. Si decompone poi il diazo-derivato riscaldando gradatamente e mantenendo per alcuni minuti all'ebullizione. L'ossi-derivato così ottenuto viene precipitato trattando con acetato sodico in soluzione concentrata. La metilendioossi- $\alpha$  metil- $\beta$  ossi-chinolina si cristallizza dall'alcool bollente. Scagliette giallo-paglierine, pochissimo solubili nell'acqua, abbastanza nell'alcool, fusibili con decomposizione a  $284^{\circ}$ - $285^{\circ}$ . La soluzione alcoolica del composto si colora in rosso-sangue per l'aggiunta di cloruro ferrico, e tale colorazione scompare per aggiunta di acido cloridrico. Le soluzioni acide sono opalescenti. Rendimento 30 %.

*Condensazione del 6-amino-piperonalio con la fenacil-ftalimide*. — Si effettua in modo simile a quella dell'amino-piperonalio con l'acetoni-ftalimide. Il prodotto di condensazione è una polvere bianca microcristallina, quasi insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'etere e nell'acetone, discretamente nell'alcool. Fonde con decomposizione verso  $265^{\circ}$ . L'analisi e il carattere di acido carbossilico dimostrano anche qui l'apertura dell'anello ftalimidico.

Da questo composto si ottengono col procedimento già descritto la  $\beta$ -amino e la  $\beta$ -ossi-chinolina che descriviamo sommariamente:

*Metilendioossi- $\alpha$  fenil- $\beta$  amino-chinolina*

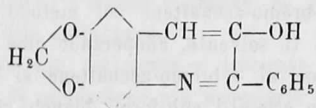


Aghetti giallo-paglierini fusibili a  $202^{\circ}$ , solubili nell'alcool, nell'acetone, poco nell'etere, pochissimo nell'acqua. Le soluzioni acide sono fluorescenti.

*Acetilderivato*. — Aghetti minutissimi bianchi lucenti, fusibili a  $234^{\circ}$ .

*Picrato*. — Aghetti giallo-citrini fusibili a  $217^{\circ}$  con decomposizione.

*Metilendiossi- $\alpha$  fenil- $\beta$  ossi-chinolina.*



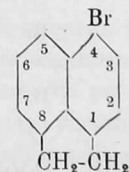
Scagliette lucenti giallo paglierine, quasi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'acetone, fusibili a 232°. La sua soluzione alcoolica si colora in rosso-aranciato per l'aggiunta di cloruro ferrico, e la colorazione scompare trattando con acido cloridrico. Le soluzioni acide sono opalescenti.

**Chimica.** — *Su alcuni bromo derivati dell'acenaftene* (1). Nota di REMO DE FAZI, presentata dal Socio PATERNÒ.

L'acenaftene, per quanto scoperto da oltre cinquanta anni (2), è ancora poco conosciuto in molti suoi derivati anche i più semplici, ed ancora più in alcuni particolari ed interessanti comportamenti. Ho perciò intrapreso lo studio di alcuni derivati bromurati e di alcune reazioni, anche per non lasciare intente altre vie onde riuscire a spiegare la reazione colorata che l'acenaftene dà con le aldeidi cicliche (3).

In questa Nota comunico intanto i risultati ottenuti delle ricerche eseguite di alcuni bromo derivati dell'acenaftene.

Già Blumenthal (4) aveva studiato l'azione del cloro e del bromo sull'acenaftene e sull'acenaftilene, ed ottenne per azione del bromo sull'acenaftene un composto della formula C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br. Altri ricercatori volsero la loro attenzione all'azione del bromo su questo idrocarburo (5). Il composto scoperto da Blumenthal fu isolato puro soltanto nel 1903 da Graebe (6): lo preparò con opportune modifiche del metodo Blumenthal, e dai prodotti di ossidazione ottenuti dal bromo-acenaftene C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, stabilì trattarsi del 4-bromo-acenaftene:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola di Applicazione per gli Ingegneri di Roma.

(2) Berthelot, *Jahresb.* (1867), 59; *Bull. Soc. Chem.* (1868), 265 (I).

(3) R. de Fazi, *Gazz. Chim. Ital.*, 46 (1916), a, 334.

(4) Blumenthal, *Ber.*, 7 (1874), 1092.

(5) Kebler J. T., *Am. Chem. Journ.*, 10 (1888), 217; Bamberger E., *Ber.*, 21 (1888), 836; Ewan T. e Cohen J. B., *Journ. Chem. Soc.*, 55 (1889), 578.

(6) Graebe, *Ann.* (1903), 327, 85.