

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX  
1923

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



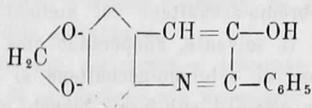
ROMA

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

---

1923

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



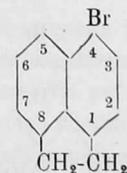
Scagliette lucenti giallo paglierine, quasi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'acetone, fusibili a 232°. La sua soluzione alcoolica si colora in rosso-aranciato per l'aggiunta di cloruro ferrico, e la colorazione scompare trattando con acido cloridrico. Le soluzioni acide sono opalescenti.

**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, stabili 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.

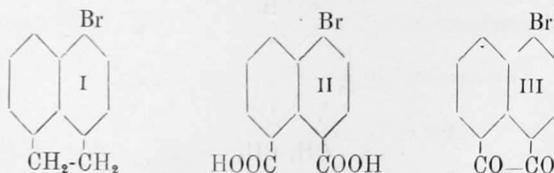
Nel 1910 tale costituzione fu confermata da Sachs e Mosebach<sup>(1)</sup> che l'ottennero preparandolo dal 4-amino-acenaftene.

Ho preparato il 4-bromo-acenaftene col metodo Graebe ed ho potuto constatare che variando il solvente, adoperando cioè il cloroformio invece dell'etere etilico, insieme al 4-bromo-acenaftene si forma in piccolissima quantità un composto in cristalli aghiformi bianchi che fondono a 169-170°. Dapprima ho pensato che si trattasse di un dibromo derivato dell'acenaftene ed ho perciò ripetuto le esperienze, impiegando una quantità doppia di bromo a quella necessaria per preparare il 4-bromo-acenaftene e diminuendo la quantità di cloroformio.

Se si opera nelle condizioni descritte nella parte sperimentale<sup>(2)</sup> e si svapora il cloroformio a temperatura ordinaria, resta una sostanza oleosa, che si discioglie in poco cloroformio; e per aggiunta di etere etilico alla soluzione cloroformica si deposita una sostanza in aghi bianchi, che cristallizzati dall'alcool etilico fondono a 169-170°.

Mentre dalla soluzione cloroformio etere, dopo distillazione dei solventi, rimane una sostanza semioleosa dalla quale per estrazioni con alcool etilico si riesce a separare del 4-bromo-acenaftene e un po' di acenaftene inalterato. La parte semioleosa che ancora rimane dopo le estrazioni con alcool etilico, e che all'analisi dà risultati concordanti per un bromo acenaftene  $C_{12}H_9Br$  ho pensato fosse un nuovo bromo derivato e l'ho ossidato, con bicromato di sodio, in soluzione in acido acetico per poter studiare i composti di ossidazione che avrebbero potuto chiarire la costituzione di tale sostanza.

I prodotti di ossidazione che si ottengono sono un acido e un chinone, i cui punti di fusione sono rispettivamente 220-221° e 236,5-237°. Questi due composti all'analisi corrispondono ad un acido bromo-naftalin-dicarbonico e ad un bromo-acenaften-chinone; perciò in seguito a questi risultati ho pensato che la sostanza semioleosa fosse del 4-bromo-acenaftene (I) impuro di altri prodotti della reazione; e i due composti di ossidazione ottenuti: l'acido 4-bromo-naftalin-1-8-dicarbonico (II) e il 4-bromo-acenaften-chinone (III):



Però i punti di fusione di questi due composti già conosciuti sono 210° e 194°. Il primo è vicino a quello dell'acido da me ottenuto, mentre per il

<sup>(1)</sup> Sachs F. e Mosebach G., Ber., 43 (1910), 2473.

<sup>(2)</sup> La Nota completata della parte sperimentale sarà pubblicata sulla Gazzetta Chimica Italiana.

chinone vi è una differenza di oltre 40 gradi. Ma questa forte differenza nei punti di fusione non mi ha meravigliato, perchè per alcuni derivati dell'acenaftene non è cosa nuova<sup>(1)</sup> poichè è grande la difficoltà che talvolta si incontra per ottenerli allo stato puro.

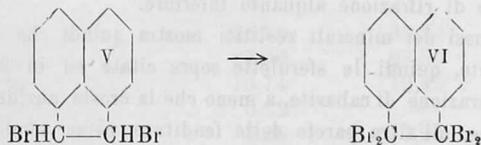
Ma per dimostrare che realmente si trattasse del 4-bromo-acenaftene e dei relativi prodotti di ossidazione, era necessario determinare la posizione dell'atomo di bromo ed ho preferito trasformare l'acido bromo-naftalin-1-8-dicarbonico nel rispettivo ossi-acido, già conosciuto.

Per azione dell'idrato di potassio, su questo acido bromo-naftalin-dicarbonico ho ottenuto l'acido 4-ossi-naftalin-1-8-dicarbonico (IV):



Questo risultato dimostra chiaramente che l'acido è il 4-bromo-naftalin-1-8-dicarbonico, ed il chinone è perciò il 4 bromo-acenaftene-chinone i quali fondono a 220-221° il primo, e a 236,5-237° il secondo.

Restava ancora a studiare l'altro composto, in bei cristalli aghiformi bianchi, fondente a 169-170°. Per i risultati analitici ottenuti è un tetrabromo-acenaftene:  $C_{12}H_6Br_4$ ; ed è identico a quello ottenuto da Ewan e Cohen<sup>(2)</sup> per azione del bromo sul dibromo-acenaftilene V, e al quale dettero la formula VI:



Non ho eseguito altri studi su questo tetrabromo-acenaftene e non posso perciò confermare la formula di costituzione attribuitagli da Ewan e Cohen.

Queste ricerche che ho eseguito per altri scopi, indicano un nuovo e pratico metodo di preparazione del tetrabromo-acenaftene (VI) e stabiliscono che per azione del bromo sull'acenaftene, a seconda delle condizioni in cui si opera e della quantità di bromo che si fa reagire, si può ottenere o soltanto il 4 bromo-acenaftene, o il 4-bromo acenaftene insieme al tetrabromo-acenaftene.

<sup>(1)</sup> Secondo Sachs e Mosebach [Ber., 44 (1911) 2852], il 5-acetil-amino-acenaftene fonde a 192°; invece nel 1920 Rome F. M. e Dawies J. S. H. [Journ. Chem. Soc., 117 (1920) 1344] hanno dimostrato che fonde a 238°.

<sup>(2)</sup> Ewan T. e Cohen J. B., Journ. Chem. Soc., 55, 578 (1889).