

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

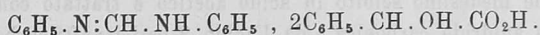
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

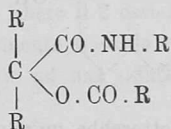
Chimica. — *Azione del fenilisonitrile sul β -naftolo* ⁽¹⁾. Nota di MARIO PASSERINI, presentata dal Corresp. GUIDO PELLIZZARI ⁽²⁾.

In precedenti pubblicazioni dimostrarai che gli isonitrili aromatici reagendo a freddo con gli acidi organici producono dei sali acidi di diarilformamidina.

Così ad esempio da acido mandelico e fenilisonitrile ⁽³⁾ si ottiene un mandelato acido di difenilformamidina:

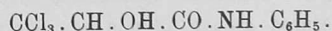


Dimostrarai inoltre che per azione di acidi organici insieme ad aldeidi o a chetoni sopra gli stessi isonitrili si ottengono gli acilderivati di aril-amidi di α -ossiacidi del tipo ⁽⁴⁾:



Ho trovato infine che le aldeidi, le quali con acqua sono capaci di dare degli idrati stabili, reagiscono allo stato idrato con gli isonitrili producendo anilidi di α -ossiacidi.

Ad esempio da cloralio idrato e fenilisonitrile si ottiene l'anilide dell'acido β -tricloro- α -ossi-propionico ⁽⁵⁾:



Nella presente Nota descrivo brevemente una reazione del fenilisonitrile di tipo del tutto diverso dalle reazioni da me studiate e che, a quanto mi risulta, non ha riscontro alcuno nelle altre reazioni fin'ora conosciute per gli isonitrili.

Bollendo a ricadere per varie ore fenilisonitrile e β -naftolo in soluzione alcoolica, si produce una sostanza ben cristallizzata in aghi setacei lucenti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

(2) Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1923.

(3) Gazzetta chimica italiana, LII (2), 250.

(5) " " " LI (2), 181.

(4) " " " LII (1), 482.

con p. f. 169°-170°. È appena colorata in roseo ma tende a colorarsi in rosso, specialmente quando se ne bolla lungamente la soluzione alcoolica.

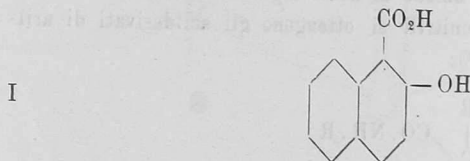
Dai valori trovati all'analisi centesimale e alla determinazione del peso molecolare, si risale ad una formula bruta $C_{24}H_{18}ON_2$ che risulta dalla addizione di una molecola di β -naftolo con due di fenilisonitrile.

La sostanza dà un derivato benzoilico; bollita in soluzione alcoolica di potassa, per acidificazione dà un composto non azotato della formula $C_{12}H_8O_3$ e di carattere nettamente acido che sembra essere il lattone di un acido $C_{12}H_8O_4$.

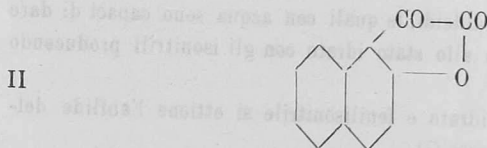
Infatti il sale di bario analizzato diede risultati corrispondenti alla formula $Ba(C_{12}H_7O_4)_2$.

Il lattone scaldato perde anidride carbonica e ossido di carbonio, dando un poco di β -naftolo e in maggior quantità un prodotto di carattere neutro $C_{20}H_{12}O_2$.

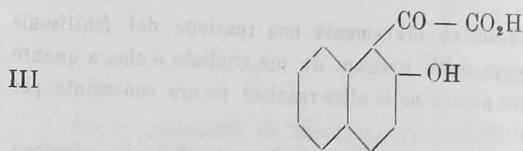
Il lattone medesimo sciolto in acido acetico e trattato con acqua ossigenata, perde anidride carbonica e dà l'acido 2-ossi-1-naftilcarbonico già conosciuto ⁽¹⁾:



Al lattone soprascritto spetterebbe quindi la formula:



derivante dall'acido:



Per quanto le mie ricerche non siano ancora complete mi permettono tuttavia di fare delle ipotesi che pubblico con riserva.

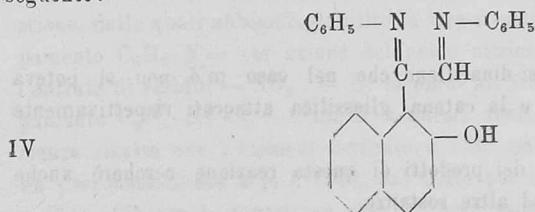
Il prodotto della reazione risultante dall'addizione di due molecole di fenilisonitrile e una di β -naftolo, come ho accennato, ha l'ossidrilico naftolico libero come risulta dalla formazione del benzoilderivato che si ottiene facil-

⁽¹⁾ Kauffmann, Ber., XV, 806; Schmitt, Ber., XX, 2701.

mente a freddo trattando la sostanza in soluzione di chinolina col cloruro di benzoile.

Si ha perciò ragione di ritenere che le due molecole di isonitrile siano concatenate fra di loro mediante gli atomi di carbonio isonitrilici, e legate al nucleo naftalico in posizione α per spostamento di quell'atomo di idrogeno come accade in altre reazioni studiate da M. Betti (¹).

Una formula che sta in accordo con le reazioni descritte sarebbe la seguente:



Questa sostanza rappresenterebbe il derivato dianilico del 2-ossi-1-naftilgliossale.

Non ho ancora ottenuto libero il 2 ossi-1-naftilgliossale, ma dal supposto derivato dianilico per trattamento a caldo con fenilidrazina ho ottenuto un difenil-idrazone corrispondente ad una siffatta cheto-aldeide in cristalli gialli p. f. 240°.

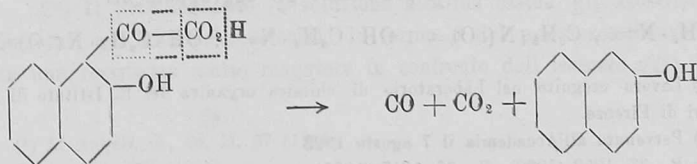
Il passaggio poi dal derivato dianilico del 2-ossi-naftilgliossale IV al lattone dell'acido 2-ossi-1-naftilgliossilico II, dovrebbe avvenire prima coll'idrolisi di quella doppia base di Schiff eliminandosi anilina, come è stato riscontrato, e con la formazione della cheto-aldeide sopra accennata, che ossidandosi in presenza di potassa alcoolica darebbe l'acido III che in soluzione acida si trasforma nel γ -lattone II ottenuto.

In questa supposta ossidazione dovrebbe formarsi contemporaneamente un prodotto di riduzione che non ho ancora potuto isolare.

La formula II assegnata al lattone è molto verosimile, perchè esso dà un fenilidrazone in cristalli gialli p. f. 224°-225°.

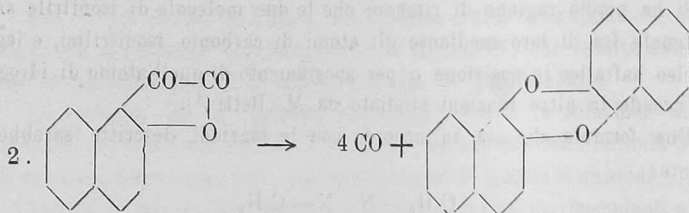
Come sopra ho accennato, dalla decomposizione a caldo del lattone II si forma poco β -naftolo e un'altra sostanza $\text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}_2$.

La formazione del β -naftolo deriverebbe dall'acido formatosi per un poco di acqua che si libera nella distruzione a caldo della sostanza.



(¹) Gazzetta chimica italiana, XXX (2), 301.

Per la maggior parte invece il lattone si decompone perdendo ossido di carbonio e trasformandosi in un composto che credo sia 1.2-diossi-dinaftilene.



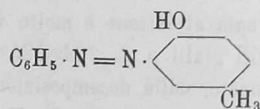
Si conosce il 2-3-diossi-dinaftilene che nel caso m'io non si poteva formare essendo l'ossidrile e la catena gliossilica attaccati rispettivamente nelle posizioni 2 e 1.

Riprendendo lo studio dei prodotti di questa reazione cercherò anche di estenderla al fenolo e ad altre sostanze.

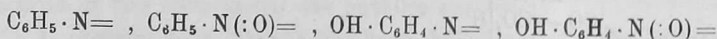
I risultati che potranno convalidare oppure modificare le supposte formule saranno pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana.

Chimica. — *Ricerche sopra gli orto-ossiazossicomposti* ⁽¹⁾.
Nota di DINO BIGIAVI e RAOUL POGGI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Sono stati descritti già da diversi anni da E. Bamberger ⁽³⁾ due azossi-composti isomeri contenenti un ossidrile in posizione orto al gruppo azoico, preparati come prodotti secondari nell'azione degli alcali e della luce sul nitrosobenzolo. Lo scarso rendimento, che si ottiene in tal caso, in o-ossiazossibenzoli non consente uno studio accurato per stabilire la struttura di questi due composti dal loro comportamento rispetto a vari reattivi. Abbiamo perciò preso in esame un prodotto di facile preparazione quale è il benzolazo-p-cresolo, nel quale l'ossidrile si trova in posizione orto al gruppo azoico:



Ossidando questo con acido peracetico, si ottengono due azossiisomeri fondenti rispettivamente a 74° e 125°, la struttura dei quali è stata stabilita con le reazioni differenziali che presentano gli aggruppamenti:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1923.

⁽³⁾ B., 33, 1952 (1900); B., 35, 1617 (1902).