

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



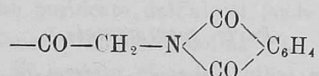
ROMA

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

1923

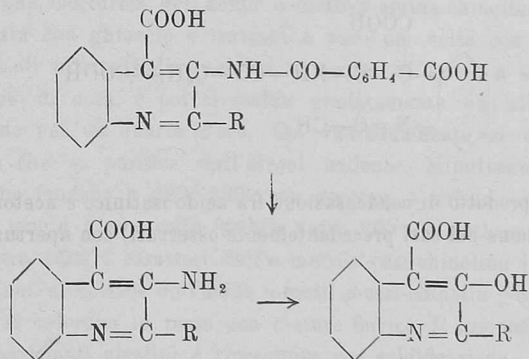
Chimica. — *Sopra alcuni acidi chinolin-γ-carbonici* ⁽¹⁾. Nota di S. BERLINGOZZI e C. MARZELLA, presentata dal Socio A. PIUTTI ⁽²⁾.

Le ricerche descritte in questa Nota si collegano ad altre precedenti ⁽³⁾ effettuate allo scopo di generalizzare un metodo di preparazione di chinoline β sostituite fondato sopra la condensazione dell'aldeide o-amino-benzoica (o suoi derivati) con un composto contenente il gruppo



I prodotti di condensazione fatti bollire con acido cloridrico forniscono le β-amino-chinoline, e queste con acido nitroso danno luogo alle β-ossi-chinoline.

Procedendo nella generalizzazione del metodo riferiamo oggi sopra l'azione della acetoni- e della fenacil-ftalimide sull'acido isatinico, il quale, come è noto, trova frequente impiego per la sintesi degli acidi chinolin-γ-carbonici. Abbiamo riconosciuto che anche in questo caso la condensazione avviene facilmente e si ottengono, coi soliti trattamenti, composti del tipo



Tutti questi acidi chinolin-γ-carbonici perdono CO₂ per riscaldamento sopra il punto di fusione trasformandosi molto nettamente nelle corrispondenti β-amino e β-ossi-chinoline già descritte in precedenti pubblicazioni ⁽⁴⁾.

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 novembre 1923.

⁽³⁾ Cfr. Gazz. Chim. Ital., 53, I, 3, 369 (1923); Atti R. Accad. Lincei [V], 32, I, 339 (1923).

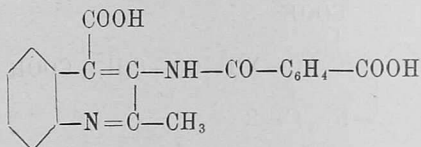
⁽⁴⁾ Cfr. loc. cit.

Notiamo che, fra gli acidi suddetti, quelli portanti un fenile in posizione α sono da considerarsi come derivati β sostituiti del cosiddetto « Atophan » ⁽¹⁾ (acido α fenil-chinolin- γ -carbonico) largamente impiegato in terapia.

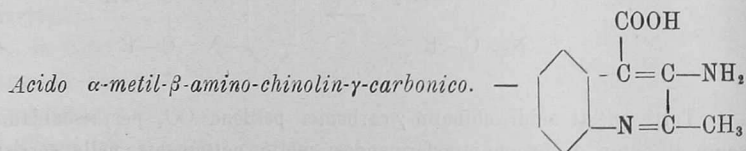
In seguito alle precedenti ricerche ed a quelle descritte in questa Nota crediamo di potere affermare che il metodo da noi studiato per la preparazione di chinoline β sostituite ha carattere generale. La sola eccezione finora conosciuta e recentemente rilevata da G. Bargellini e M. Settini ⁽²⁾ trova la sua causa nel fatto che questi A. A. non poterono ottenere l'aldeide ftalimido-acetica, che loro occorreva per applicare il suddetto metodo alla sintesi della β -amino-chinolina.

Parte sperimentale.

Condensazione dell'acido isatinico con l'acetoni-ftalimide. — Gr. 3 di isatina sono sciolti a caldo in 200 cc. di NaOH. N/10. A tale soluzione si aggiungono 15-20 cc. di soda caustica al 33 % e finalmente si unisce a poco per volta agitando una soluzione di gr. 4 di acetoni-ftalimide in 100 cc. di acqua bollente. Dopo 24 ore di riposo si evapora fino a circa metà volume e si acidifica con acido cloridrico. Si ottiene un precipitato giallastro pulverulento che si raccoglie e si purifica dall'acqua bollente; minutissimi aghetti bianchi fusibili con decomposizione a 267°-268°, poco solubili nell'acqua, meno ancora nell'alcool. L'analisi concorda con la formula



e indica che il prodotto di condensazione fra acido isatinico e acetoni-ftalimide si idrolizza (come nei casi precedentemente osservati) con apertura dell'anello ftalimidico.



Il composto precedente si scioglie molto lentamente nell'acido cloridrico anche concentrato bollente. Dopo alcune ore di tale trattamento si filtra a

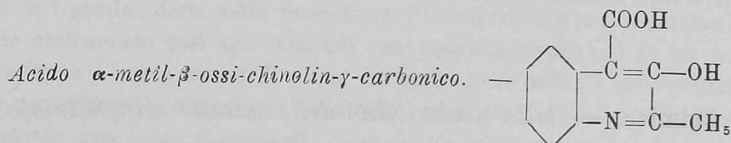
⁽¹⁾ Sull'Atophan e sulla sua azione fisiologica v. soprattutto Döbner e Gieseke, A, 242, 290 (1887); Pfitzinger, J. pr. [21, 38 583 (1888); Fromherz, Bio. Z. 35, 494 (1911); D. R. P. 287304 (C. 1915, II. 933).

⁽²⁾ Gazz. Chim. Ital., 53, 601, (1923).

caldo, e dopo raffreddamento si deposita una sostanza gialla microcristallina che si raccoglie, si lava con poca acqua e si purifica dall'alcool bollente (1). Prismetti giallo-citrini fusibili a 232°-233° con decomp., poco solubili nell'acqua, discretamente nell'alcool, quasi insolubili nell'etere. Le soluzioni acquistano una bella fluorescenza per aggiunta di acidi minerali. Il composto si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e ricristallizza dopo lieve acidificazione.

Decomposizione pirogenica. — La sostanza suddetta viene mantenuta a 233°-235° fino a cessazione dello sviluppo gassoso. Dopo raffreddamento si scioglie la massa in acido cloridrico e si alcalinizza con ammoniaca. Si ottiene un precipitato che purificato dall'alcool fonde a 158°-160° e mostra tutti i caratteri della α -metil- β -amino-chinolina (2).

Acetil-derivato. — Si prepara facendo bollire con anidride acetica la soluzione acetica dell'acido α -metil- β -amino-chinolin- γ -carbonico. Polvere bianca microcristallina fusibile a 272°-273°, poco solubile nell'alcool, quasi insolubile nell'acqua.



La soluzione cloridrica dell'acido α -metil- β -amino-chinolino- γ -carbonico viene raffreddata con ghiaccio e trattata a poco per volta con la corrispondente quantità di nitrito sodico sciolto in acqua. Si lascia a sè per 10', si aggiunge un po' di urea, e poi si scalda gradatamente fino all'ebullizione, che si mantiene per un quarto d'ora. Col raffreddamento si deposita una polvere bruna che si purifica dall'alcool bollente. Minutissimi cristallini giallo-chiaro che fondono a 229°-230° con decomp. e subito si solidificano in una massa grigia a sua volta fusibile verso 260° la quale, purificata dall'acetone, mostra tutti i caratteri dell' α -metil- β -ossi-chinolina (3).

Le soluzioni alcoliche dell'acido α -metil- β -ossi-chinolin- γ -carbonico sono fluorescenti e si colorano in rosso con cloruro ferrico. Il composto si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e riprecipita per acidificazione.

In condizioni analoghe a quelle indicate per la preparazione degli α -metil-derivati furono ottenuti gli α -fenil-derivati che descriviamo sommariamente:

Prodotto di condensazione dell'acido isatinico con la fenacil-ftalico-

(1) Le acque madri cloridriche estratte con etere cedono acido ftalico.

(2) Cfr. Gazz. Chim. Ital., 53, 6, (1923).

(3) Cfr. Gazz. Chim. Ital. 53, 7, (1923).

mide. — Scagliette lucenti giallo-paglierine poco solubili nell'alcool, insolubili nell'acqua, fusibili verso i 260° con decomposizione.

Acido α -fenil- β -amino-chinolin- γ -carbonico. — Aghetti e tavolette prismatiche giallo-chiare poco solubili nell'acqua, quasi affatto nell'etere, abbastanza nell'alcool; fusibili a 226° con decomp. Si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e ricristallizza per lieve acidificazione. Le soluzioni acide sono fortemente fluorescenti, il composto per decomposizione pirogenica dà la α -fenil- β -amino-chinolina fusibile a 116° (1).

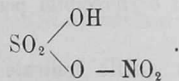
Acetil-derivato dell'acido α -fenil- β -amino-chinolin- γ carbonico. — Scagliette bianche lucenti fusibili a 257°-258°, poco solubili nell'alcool, pochissimo nell'acqua.

Acido α -fenil- β -ossi-chinolin- γ -carbonico. — Polvere microcristallina giallo-citrina fusibile a 206°-207°, discretamente solubile nell'alcool bollente, pochissimo nell'acqua. La sua soluzione alcoolica è fluorescente e si colora in rosso con cloruro ferrico. Il composto si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e ne riprecipita per acidificazione. Per decomposizione pirogenica dà la α -fenil- β -ossi-chinolina (2).

Chimica. — *Sulla conducibilità delle miscele solfo-nitriche* (3).
Nota di LUIGI MAZZA e di ELISABETTA PICCINI, presentata dal Socio R. NASINI (4).

La « nitrazione » dei composti organici sia della serie alifatica che della serie aromatica si fa il più spesso per mezzo di una miscela di acido nitrico e solforico. Generalmente si ammette che l'influenza dell'acido solforico concentrato sull'acido nitrico sia soprattutto dovuta all'azione disidratante del primo. Ma alcuni fatti sperimentali fanno pensare ad una azione specifica dell'acido solforico, concomitante con la sua azione disidratante che può essere posta in relazione con la presenza ipotetica di un acido complesso.

Markownikoff (5) ammette nelle miscele solfo-nitriche l'esistenza di un acido nitro-solforico di formula:



(1) Cfr. Gazz. Chim. Ital., 53, 8, (1923).

(2) Gazz. Chim. Ital., 53, 9, (1923).

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica-fisica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

(4) Presentata nella seduta del 4 novembre 1922.

(5) W. Markownikoff, Ber., 1899, 2, 32, 1444.