

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI  
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



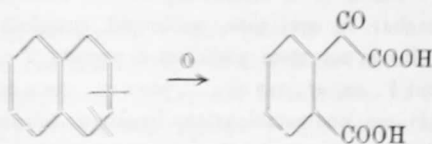
ROMA

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

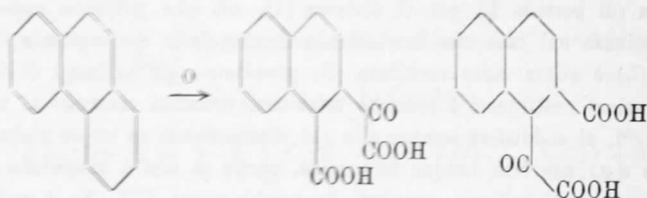
1924

**Chimica.** — *Sull'ossidazione del 2-N-fenil- $\alpha$ ,  $\beta$ -naftotriazolo con soluzione alcalina di permanganato potassico* (1). Nota di GAETANO CHARRIER, presentata dal Corrispondente G. ERRERA (2).

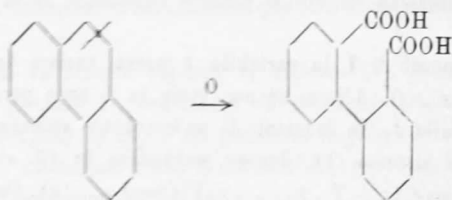
Mentre la naftalina con permanganato potassico in soluzione alcalina si ossida in acido ftalico



il fenantrene invece di fornire in queste condizioni gli acidi  $\alpha$ -carbossil- $\beta$ -naftil- e  $\beta$ -carbossil- $\alpha$ -naftil- gliossilici analoghi dell'acido ftalico



si trasforma in acido difenico, dimostrando che la parte della molecola più facilmente attaccata dall'ossidante è il cosiddetto ponte



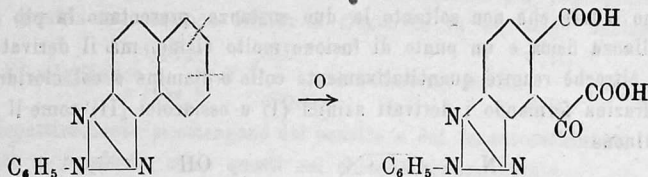
Ho ritenuto dapprima (3) per analogia col comportamento della naftalina che l'acido dicarbossilico ottenuto per ossidazione colla soluzione alcalina di permanganato potassico dal 2-N-fenil- $\alpha$ ,  $\beta$ -naftotriazolo fosse da conside-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

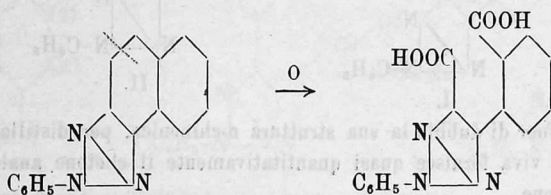
(2) Presentata nella seduta del 13 aprile 1924.

(3) Gazz. Chim. Ital., 53, 829 (1923).

rarsi come un acido 2-N-feniltriazolftalonico vicinale risultante dalla reazione

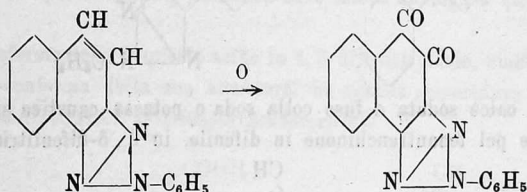


ma invece ho potuto ora dimostrare che analogamente a quanto avviene per il fenantrene col permanganato potassico il 2-N-fenil- $\alpha, \beta$ -naftotriazolo reagisce secondo lo schema

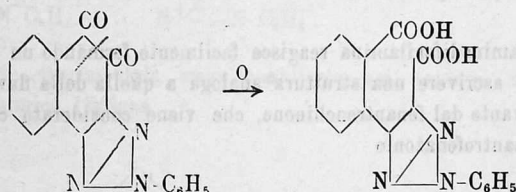


dando luogo all'acido 0-2-N-fenil-4 carbossil-5 triazolil-benzoico.

Infatti il 2-N-fenil- $\alpha, \beta$ -naftotriazolo si trasforma con miscela cromica nell'ortoquinone corrispondente, il 2-N-fenil-4,5-dicheto- $\alpha, \beta$ -naftotriazolo



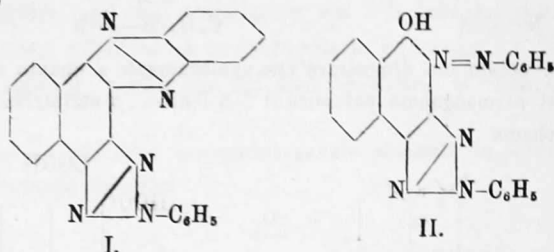
il quale presenta le più grandi analogie col fenantrenchinone e tra l'altro come questo si ossida colla soluzione alcalina di permanganato potassico nell'acido dicarbossilico corrispondente all'acido difenico



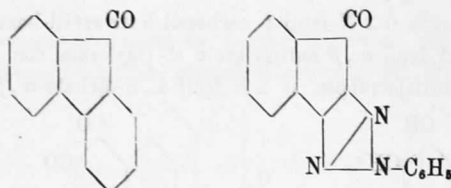
e tale composto è identico a quello ottenuto direttamente per ossidazione del 2-N-fenil- $\alpha, \beta$ -naftotriazolo.

Con questa reazione un composto ad anello triciclico si trasforma in un altro contenente soltanto anelli monociclici e si passa quindi facilmente con essa da un derivato eterociclico analogo del fenantrene ad un derivato eterociclico analogo del benzolo.

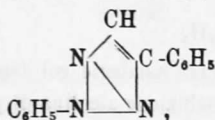
L'analogia del 2-N-fenil-4,5-dicheto- $\alpha, \beta$ -naftotriazolo col fenantrenchinone è tale che non soltanto le due sostanze presentano la più grande somiglianza fisica e un punto di fusione molto vicino, ma il derivato triazolico oltrechè reagire quantitativamente colle o-diamine e col cloridrato di fenilidrazina formando i derivati azinici (I) e ossiazoici (II) come il fenantrenchinone



per cui è fuor di dubbio la sua struttura o-chinonica, per distillazione secca sulla calce viva fornisce quasi quantitativamente il chetone analogo del difenilchetone

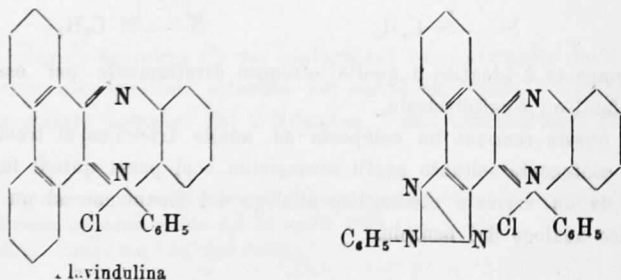


mentre colla calce sodata o fuso colla soda o potassa caustica si trasforma, come avviene pel fenantrenchinone in difenile, in 2,5-difeniltriazolo

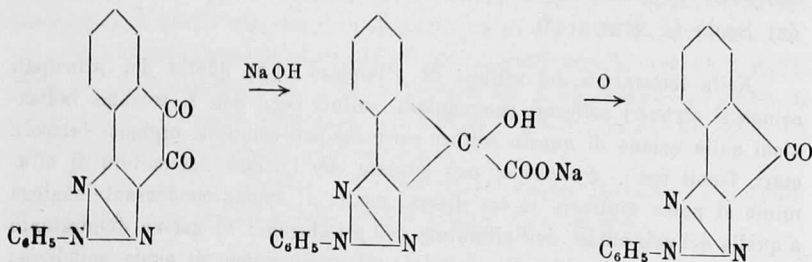


che si ottiene pure per distillazione dell'acido 0-2-N-fenil-4 carbossil-5 triazolilbenzoico.

Colla o-aminodifenilamina reagisce facilmente formando un colorante al quale si deve ascrivere una struttura analoga a quella della flavindulina, il prodotto derivante dal fenantrenchinone, che viene considerato come cloruro di N-fenil-fenantrofenazonio

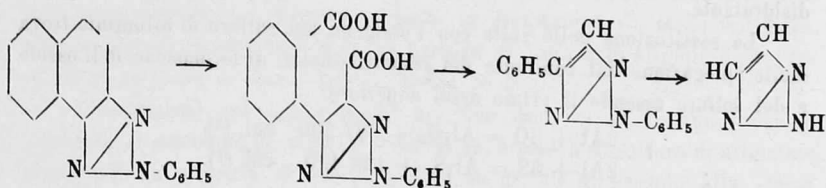


Infine il 2-N-fenil-4,5-dicheto- $\alpha,\beta$ -naftotriazolo per ebollizione cogli alcali caustici in soluzione diluita si trasforma in un acido analogo agli acidi difenilglicolico  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \right. \text{C}$  e difenilenglicolico  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \right. \text{C}$ , che rispettivamente si ottengono dal benzile e dal fenantrenchinone, il quale ossidato si trasforma come questi nel chetone corrispondente



Rimane perciò stabilito che la struttura dell'o-chinone ottenuto per ossidazione con miscela cromica del 2-N-fenilnaftotriazolo è analoga a quella del fenantrenchinone e quindi la struttura dell'acido da esso risultante per ossidazione con permanganato potassico deve essere analoga a quella dell'acido difenico.

La trasformazione di questo acido in 2,5-difeniltriazolo, mentre costituisce una nuova conferma della sua struttura, ha grande importanza pel passaggio dagli  $\alpha,\beta$ -naftotriazoli al triazolo fondamentale



La parte sperimentale verrà pubblicata nei prossimi fascicoli della Gazzetta Chimica Italiana.