

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

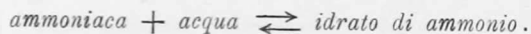
1924

**Chimica.** — *Sul composto ossimico ed immidico della ftaleina del fenolo* <sup>(1)</sup>. Nota di BERNARDO ODDO e DANTE CURTI, presentata dal Socio PATERNÒ <sup>(2)</sup>.

In alcune delle Note precedenti <sup>(3)</sup> sono state esposte le ragioni per le quali le reazioni di copulazione con i diazoniosali possono riuscire vantaggiose per giudicare della struttura di complessi così instabili, quali si mostrano quelli di cui sono formate le ftaleine.

Essendosi già sperimentati in tale senso i sali di fenolftaleina si è creduto ora che valesse conto di cimentare anche altri derivati dello stesso prodotto, ed abbiamo scelto l'ossima e l'imide, in considerazione soprattutto del fatto che la fenolftaleinossima (la quale è stata poi l'unica sostanza che abbia dato una seria conferma alla formola chinoide, attribuita ai sali di fenolftaleina) può considerarsi, relativamente a questi sali, come prodotto di una reazione più profonda, richiedendo, per la sua formazione, non solo la presenza di alcali (idrati alcalini), ma anche di una temperatura di molto superiore alla normale.

Lo stesso è da ritenere invece che non avvenga per la fenolftaleinimide, data la piccola quantità di ioni ossidrilici presenti nelle soluzioni ammoniacali, in ragione della grande prevalenza in essa del sistema di sinistra nell'equilibrio:



Usando con ambedue i prodotti gli idrati alcalini nelle quantità volute da molecole aventi tre idrogeni sostituibili, per la presenza rispettivamente del gruppo ossimico ed imminico, abbiamo fatto agire prima una molecola di diazoniosale e poi, in altra esperienza, tre molecole. In questo modo, mentre si riesce ad introdurre sempre nella fenolftaleinossima un solo gruppo azoico, con l'imide invece si arriva rispettivamente a monoazo ed a bisazocomposti.

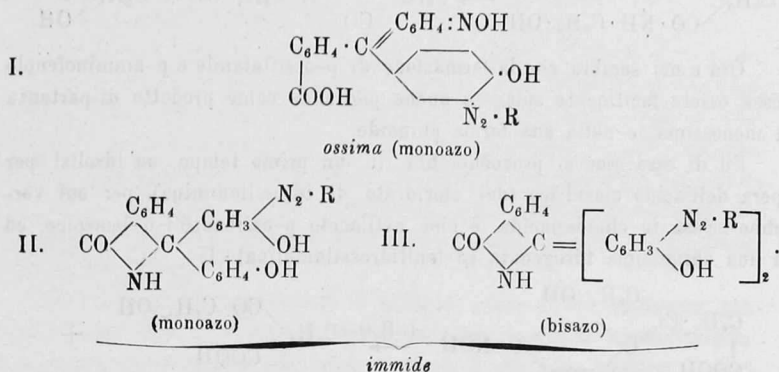
Potendosi escludere che ciò, in analogia a quanto sarà accennato poco appresso a proposito della o-diclorofenolftaleina e della o-cresolftaleina, sia da attribuirsi alla negatività del gruppo ossimico nei confronti coll'immido-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Pavia.

<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 13 aprile 1924.

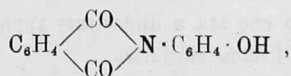
<sup>(3)</sup> B. Oddo, Gazz. chim. ital., 43, II, 175 (1913); 45, II, 186 (1915).

gruppo, dato che nelle loro formole lattoidi ambo i gruppi rimangono estranei agli anelli in cui si compie la copulazione, si è portati ad ammettere che una tale differenza di comportamento, rispetto alle reazioni di copulazione, va ricercata in una struttura diversa, che per l'ossima è la chinoide e per l'imide la lattoido:



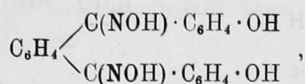
Corrispondentemente a queste formole infatti la (I) fornisce facilmente un biacetilderivato; la (II) e la (III) conducono invece sempre ad un triacetilderivato.

Nel ripreparare la fenoltaleinossima, necessaria per le suaccennate esperienze, servendoci del solito metodo, abbiamo notato poi che assieme all'ossima si forma costantemente un altro prodotto, sfuggito agli altri AA. che si sono occupati di detta preparazione: la p-ossiftalanile



identica alla sostanza ottenuta, per primo, da A. Piutti<sup>(1)</sup>, fondendo l'anidride ftalica col p-amminofenolo.

Di una p-ossiftalanile si occupa anche H. Meyer<sup>(2)</sup>, avendola ottenuta trattando la fenoltaleinossima con una soluzione idroalcolica di cloridrato di idrossilamina in eccesso. Fautore della formola chetonica dei sali di fenoltaleina, in seguito ad una complessa trasposizione, circa della stessa natura di quella osservata per l'etilidene e la benzilidene ftalide<sup>(3)</sup>, Meyer spiegherebbe la formazione di questo prodotto, ammettendo che in un primo tempo si formi una diossima

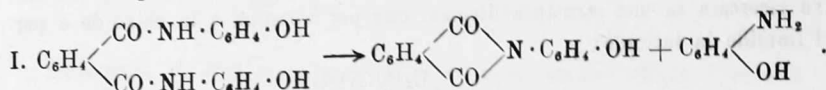


<sup>(1)</sup> Gazz. chim. ital., 16, 251 (1886).

<sup>(2)</sup> Mon., 20, 337 (1899).

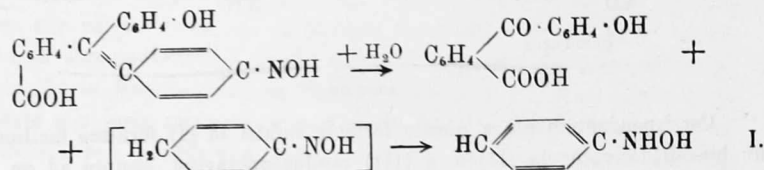
<sup>(3)</sup> G. Neumann, Ber., 18, 14 (1895).

poi, in seguito ad una doppia trasposizione di Beckmann, si avrebbe il prodotto (I), il quale per ultimo, eliminando una molecola di p-amminofenolo, darebbe la p-ossifenilftalimide:



Ora a noi sembra che la formazione di p-ossiftalanile e p-amminofenolo possa essere facilmente spiegata anche pigliando come prodotto di partenza la monossima, e nella sua forma chinoida.

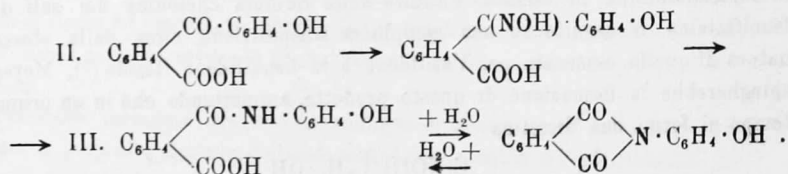
Su di essa cioè si provocherebbe in un primo tempo un'idrolisi per opera dell'acido cloridrico (del cloridrato di idrossilammina), per cui verrebbe scissa in chetossiacido, e cioè nell'acido p-ossibenzoil-o-benzoico, ed in una chinossima idrogenata ( $\beta$ -fenilidrossilammina) (I):



che Friedländer<sup>(1)</sup> non potè riconoscere come tale, sconoscendosi allora la sua facile isomerizzazione in p-ammidofenolo<sup>(2)</sup>.

Facendo agire infatti, come abbiamo potuto accertarci, sulla fenoltaleinossima una soluzione sia in alcool assoluto, sia in alcool a 75° di idrossilammina libera ed in ambiente debolmente alcalino, si riottiene la fenoltaleinossima inalterata, ciò che sta a dimostrare appunto che l'idrolisi è provocata effettivamente dall'acido cloridrico.

In un secondo tempo poi l'acido p-ossibenzoil-o-benzoico (II) reagisce con l'idrossilammina per dare la corrispondente ossima che tosto si isomerizza, in seguito alla trasposizione di Beckmann, nell'acido p-ossifenilftalamico (III). Questo infine perde facilmente una molecola di acqua per dare la p-ossiftalanile (IV):



(1) Ber., 26, 174 (1893).

(2) Tale trasformazione che, come si potè rilevare in seguito, avviene con grande facilità, sia che si operi in presenza di acido solforico, sia in soluzione neutra, viene infatti ormai spiegata mediante la formazione intermedia di un p-immidoidrochinone (Bamberger, Ber., 33, 3600 (1900)).

Vogliamo per ultimo ricordare che recentemente F. Consonno e C. Apostolo<sup>(1)</sup>, hanno cercato di portare un contributo sulla discussa costituzione, copulando un composto della fenoltaleina, per il quale si rendesse impossibile la formazione del bisazo, corrispondente alla formola chinoida. Fecero uso dell'o.diclorofenoltaleina, ed avendo ottenuto un monoazo, attribuiscono alla « fenoltaleina ed ai suoi sali » costituzione chinoida.

Ora, a parte che la quistione, così come oramai viene da tutti posta, va differenziata tra fenoltaleina come molecola libera e sali di fenoltaleina, ci sembra che l'avvenuta introduzione di un solo azogruppo nella diclorofaleina, potrebbe dipendere dalla presenza dei due atomi di cloro, relativamente al fatto che, in linea generale, l'attività di un copulante diminuisce ed anche si annulla se presenti, in esso, gruppi negativi. Avverrebbe cioè l'opposto che per i diazoderivati, che, come è noto, con gli stessi gruppi diventano più attivi.

Una conferma in questo senso si avrebbe, come ci ha comunicato gentilmente il prof. dott. C. Finzi, con copulazioni eseguite con la o.cresoltaleina: i due gruppi alchilici cioè che essa contiene, e che sono positivi, favoriscono la reattività del copulante, ragione per cui si può arrivare anche a dei bisazo.

Riservandoci di svolgere la parte sperimentale in altro periodico, riportiamo qui solo le principali proprietà dei corpi ottenuti:

1°) *p.Ossiftanile*  $C_8H_{10}O_3N$ : cristalli leggermente gialli, lamellari, birifrangenti; p. f. 286°. L'acetilderivato (cristalli bianchi dal benzolo) fonde a 235°-236°.

2°) *Monoazofenoltaleinossima*  $C_{26}H_{19}O_4N_3$ : cristalli in verde-oscuro dalle soluzioni in alcool metilico, concentrate nel vuoto; p. f. 202°. L'acetilderivato  $C_{30}H_{23}O_6N_3$  (cristalli aghiformi dall'alcool) fonde a 231-232°. Numero di acetile due.

3°) *Monoazofenoltaleinimide*  $C_{26}H_{19}O_3N_3$ : minuti cristalli, giallo-pallidi dal benzolo; p. f. 248-250°.

L'acetilderivato  $C_{32}H_{35}O_6N_3$  (cristalli dall'alcool) fonde a 183°. Numero di acetile tre.

4°) *Bisazofenoltaleinimide*  $C_{32}H_{23}O_3N_5$ : piccoli cristalli giallo-bruni, dall'alcool metilico; p. f. 270-272°.

L'acetilderivato  $C_{38}H_{29}O_6N_5$  (microcristalli bruni dal benzolo) fonde a 207-208°. Numero di acetile tre.

(1) Gazz. chim. ital., 51, 60 (1921).