

Progetto Manuzio



Mario Betti

**Reazione generale di condensazione
fra β naftolo, aldeidi e amine**



www.liberliber.it

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al sostegno di:



E-text

Web design, Editoria, Multimedia
(pubblica il tuo libro, o crea il tuo sito con E-text!)

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi e amine

AUTORE: Betti, Mario

TRADUTTORE:

CURATORE:

NOTE:

CODICE ISBN E-BOOK:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza specificata al seguente indirizzo Internet:
<http://www.liberliber.it/libri/licenze/>

TRATTO DA: Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi e amine : Estr. da Gazzetta chimica ital. t. XXX, parte II, 1900. - Palermo : Tip. Lo statuto, 1900. - 8. p. 23.

CODICE ISBN FONTE: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 25 marzo 2013

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

- 0: affidabilità bassa
- 1: affidabilità media
- 2: affidabilità buona
- 3: affidabilità ottima

DIGITALIZZAZIONE:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

REVISIONE:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

IMPAGINAZIONE:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

PUBBLICAZIONE:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

Informazioni sul "progetto Manuzio"

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet:

<http://www.liberliber.it/>

Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni:

<http://www.liberliber.it/aiuta/>

Indice generale

Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi e amine; nota I di MARIO BETTI.....	6
β naftolo, aldeide benzoica e ammoniaca.....	9
β naftolo, aldeide benzoica e anilina.....	12
β naftolo, furfurolo e ammoniaca.....	14
β naftolo, aldeide valerianica e ammoniaca.....	15

MARIO BETTI

Reazione generale di condensazione
fra β naftolo, aldeidi e amine

Estr. dalla GAZZ. CHIM. ITAL., t. XXX, parte II, 1900.

PALERMO
TIPOGRAFIA "LO STATUTO"
1900.

Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi e amine; nota I di MARIO BETTI.

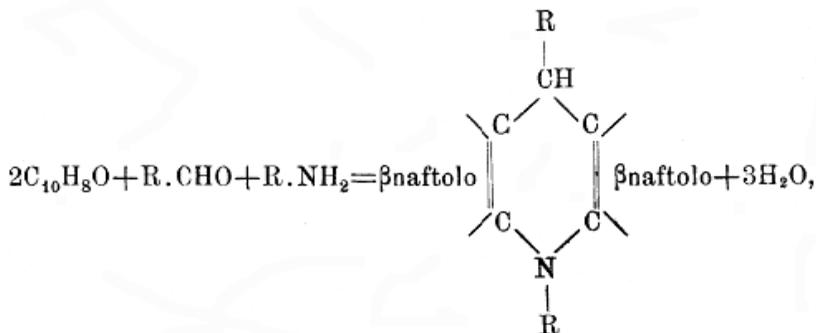
È noto, come sostanze della serie alifatica contenenti il gruppo $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ o, per tautomeria, l'altro $-\text{CH}=\text{COH}-$, possano dar luogo a una numerosa serie di reazioni e talora alla formazione anche di nuclei eterogenei. Così riferendoci, per esempio, all'etere acetacetico, oltre alle molte sintesi di derivati pirrol- e pirazol-carbonici, si può ricordare la reazione generale dovuta ad Hantzsch per la formazione di piridine carbossilate, l'importanza della quale non ha bisogno di essere messa in rilievo.

Come risulta da alcune mie ricerche esposte in una recentissima pubblicazione, il gruppo $-\text{CH}=\text{COH}-$ che esiste nel β naftolo, può, per certe sue reazioni confrontarsi col gruppo corrispondente dell'etere acetacetico: per esempio, per la proprietà che ha di unirsi colle basi aldeido-aminiche aromatiche.

Ho voluto quindi ricercare se anche il β naftolo potesse reagire con aldeidi e amine e formare dei prodotti di condensazione.

In tal caso, se la reazione avesse seguito l'andamento della sintesi inventata da Hantzsch, si sarebbe arrivati

alla formazione di derivati idro-nafto-acridinici, secondo l'equazione generale seguente:



nella quale due molecole di β naftolo, una molecola di aldeide e una di amina si uniscono eliminando tre molecole d'acqua.

Invece la condensazione avviene bensì, ma si compie in un modo tutto affatto diverso, e così, per esempio, β naftolo, aldeide benzoica e ammoniaca reagiscono secondo l'equazione seguente



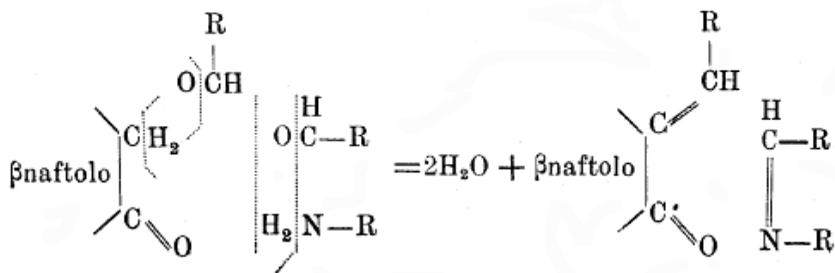
Una sola molecola di β naftolo si condensa con due molecole di aldeide e con una di amina, per eliminazione di due molecole d'acqua.

Le sostanze che così si ottengono sono ben cristallizzate, di alto punto di fusione, e si possono far bollire senza alterazione colla potassa al 25 per cento. Soltanto dopo una lunga ebollizione con acido cloridrico liberano dell'aldeide e si trasformano in parte. Tali proprietà rendono probabile l'ipotesi che sia avvenuta una qualche formazione di nucleo la quale è anche convalidata

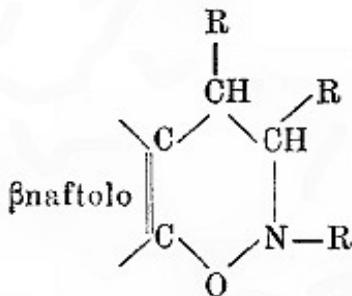
dal fatto che la reazione si riferisce a tutti e due i gruppi $-\text{CH}=\text{O}$ e $-\text{COH}$, poichè non è data da sostanze che ne contengano uno solo nella loro molecola. Così il fenolo, che ha l'ossidrile fenico e non il metino colle proprietà caratteristiche di quello naftolico, non si presta a tale reazione di condensazione e neppure la dà il malonato dietilico, il cui metilene è di proprietà analoghe a quello degli eteri acetacetico, piruvico ecc., e quindi analogo anche al metino del β naftolo, ma manca dell'ossidrile enolico.

L'ammoniaca agisce come le amine primarie: non danno tale reazione le amine secondarie; gli acetoni non possono servire invece delle aldeidi.

Uno schema che spiega in modo soddisfacente come può essere avvenuta la condensazione è il seguente, nel quale il β naftolo agirebbe assumendo transitoriamente la forma chinonica e ambedue le molecole di aldeide si comportano in modo identico:



I tre doppî legami, come nelle polimerizzazioni, determinerebbero poi la chiusura del nucleo:



e cioè la formazione di un derivato ossiazinico (ortomorfolinico).

Dò con tutta riserba questa interpretazione, mentre attendo che esperimenti già incominciati e ulteriori ricerche mi permettano di dimostrare in modo sicuro la costituzione di queste sostanze.

La reazione, che è generale, si compie molto facilmente, spontaneamente, con leggero riscaldamento e dà subito prodotti ben cristallizzati in uno stato di quasi assoluta purezza. Il rendimento è presso a poco teorico: anche da prove fatte con assai piccole quantità di sostanza (un grammo in media per ciascun componente) ho avuto tra l'80 e il 95 per cento della quantità teorica.

βnaftolo, aldeide benzoica e ammoniaca.

In poco alcool a 95° si scioglie βnaftolo (1 mol.), aldeide benzoica (2 mol.), e si aggiunge dell'ammoniaca alcoolica in eccesso. Il liquido leggermente ingiallito dopo cinque o dieci minuti comincia a scaldarsi finchè la boccia diviene quasi tiepida: si mantiene chiusa e in

riposo per un paio d'ore, poi si apre lasciando che l'ammoniaca in eccesso lentamente se ne vada. Dopo qualche ora si è formata una magnifica cristallizzazione di lunghi aghi bianchissimi splendenti che si separano filtrando. Col riposo si depositano nuove quantità di sostanza.

Se appena fatta la soluzione mista si riscalda un po' il liquido, si ha un rendimento minore e un prodotto meno puro. La reazione si compie in egual modo, qualunque sia l'ordine nel quale si uniscono i tre componenti. Il rendimento è molto buono¹.

La sostanza si scioglie poco nell'alcool bollente e ne ricristallizza in aghi bianchissimi fondenti a 150°. È assai solubile in benzina.

Analisi:

I. gr. 0,1730 dettero gr. 0,5414 di CO₂ e gr. 0,0906 di H₂O.

II gr. 0,1240 dettero gr. 0,3890 di CO₂ e gr. 0,0686 di H₂O.

III. gr. 0,1974 dettero cc. 6,9 di azoto a 18°,2 e 758 mm.

¹ Da una prova fatta con gr. 1,44 di βnaftolo, 2,12 di aldeide benzoica e ammoniaca in eccesso, si formarono gr. 3,06 di sostanza cristallina, bianca, pura. Rendimento eguale al 90,8%. Furon trascurate le ultime parti che precipitavano in fiocchi grigi per aggiunta di acqua al liquido.

	trovato			calcolato per C ₂₄ H ₁₉ ON
	I.	II.	III.	
C%	85,35	85,56	—	85,46
H%	5,81	6,14	—	5,64
N%	—	—	4,08	4,15

La soluzione alcoolica non si colora con cloruro ferrico acquoso; la soluzione benzinica dà, con cloruro ferrico sciolto in etere, una intensa colorazione rosso-violetta.

La sostanza fatta bollire a lungo con soluzione di potassa al 25% non si altera minimamente, nè si scioglie affatto. Fusa con potassa si decompone dando ammoniacca. Scaldata con acido cloridrico di media concentrazione non si altera quasi affatto, e soltanto pare si scioglie in piccola parte. Se si fa bollire a lungo, allora ingiallisce e si resinifica mandando odore di aldeide benzoica: si filtra a caldo, il filtrato col raffreddamento depone una sostanza bianca cristallizzata in aghi, che si sciolgono aggiungendo molta acqua.

Lo studio di questo prodotto di trasformazione sarà continuato.

Derivato acetilico. — La sostanza fondente a 150°, bollita con anidride acetica si scioglie assai facilmente; il liquido mantenuto per qualche minuto in ebullizione si fa giallo, ma ritorna quasi incolore a freddo. Per aggiunta di molta acqua, lentamente si separa una sostanza

in cristalletti massicci, bianchi, lucenti, che filtrati, lavati, ricristallizzati dall'alcool, dove sono assai più solubili della sostanza primitiva, fondono a 188-189°. Sciolti in benzina non danno la colorazione con cloruro ferrico, neppure scaldando.

L'analisi dà valori corrispondenti a quelli che si calcolano per un derivato mono-acetilico:

Gr. 0,1824 dettero gr. 0,5515 di CO₂ e gr. 0,0934 di H₂O.

	trovato	calcolato per C ₂₆ H ₂₁ O ₂ N
C%	82,47	82,32
H%	5,68	5,54

βnaftolo, aldeide benzoica e anilina.

In poco alcool ordinario si scioglie βnaftolo (1 mol.), aldeide benzoica (2 mol.) e anilina (1 mol.). La soluzione si scalda spontaneamente fino a circa 40° e ingiallisce leggermente. Dopo un giorno o due il liquido, ancora limpido, per aggiunta di poche gocce di acido acetico glaciale si intorbida e dopo poche ore si rappiglia totalmente in una massa biancastra, dura, cristallina. Si sprema alla tromba, si lava con poco alcool e si ha così una polvere cristallina bianca. Il rendimento è circa il teorico.

La sostanza è quasi insolubile nell'alcool e nella li-groina anche all'ebollizione; l'acido acetico caldo la scioglie assai poco, ma ingiallisce; facilmente è solubile

nella benzina e nel cloroformio. La soluzione in alcool amilico bollente, pure di color giallo, deposita col raffreddamento rosette di piccoli aghi bianchi che a 160° cominciano a ingiallire, a 185° sono di un bel colore aranciato e fondono a 200°.

Analisi:

Gr. 0,2034 dettero gr. 0,6468 di CO₂ e gr. 0,1048 di H₂O.

Gr. 0,3468 dettero cc. 11,75 di azoto a 21°,6 e 762 mm.

	trovato	calcolato per C ₃₀ H ₂₃ ON
C%	86,73	87,16
H%	5,72	5,57
N%	3,93	3,4

La soluzione benzinica del composto, trattata con cloruro ferrico sciolto in etere non dà alcuna colorazione, ma scaldando leggermente diviene rosso-violacea, e per raffreddamento ritorna il colore primitivo appena giallo. La sostanza fusa con potassa si decompone liberando anilina.

Trattamento con anidride acetica: – La formazione del derivato acetilico, descritta per la sostanza precedente, pare che stia in relazione colla colorazione data dal cloruro ferrico. Infatti il composto ora descritto, che non dà tale reazione a freddo, non forma neppure il derivato acetilico. Dopo lunga ebullizione in anidride acetica, la quale scioglie la sostanza colorandosi in giallo, per raf-

freddamento cristallizzano dei gruppi di aghetti bianchi lucenti i quali fondono alla stessa temperatura e coi medesimi fenomeni osservati per la sostanza primitiva. Danno la stessa colorazione temporanea con cloruro ferrico a caldo e, all'analisi, valori corrispondenti a quelli che si calcolano pel composto immutato:

Gr. 0,3403 dettero cc. 11,3 di azoto a 22°,5 e 766 mm.

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
N%	3,87	3,4

Anche la sostanza che si separa per aggiunta di acqua all'anidride acetica, è identica a quella cristallizzata spontaneamente.

βnaftolo, furfurolo e ammoniaca.

La reazione si compie anche in questo caso con leggero riscaldamento spontaneo. La rendita è maggiore e il prodotto più puro se si lascia che il miscuglio reagisca da sè, senza riscaldarlo. La sostanza che si separa in mammelloni di lunghi aghi biancastri, viene ricristallizzata dall'alcool bollente, in cui non è molto solubile, e fonde a 115°. La soluzione benzinica dà con cloruro ferrico sciolto in etere una colorazione violetta intensa.

Analisi:

Gr. 0,2485 dettero gr. 0,6891 di CO_2 e gr. 0,1066 di H_2O .

Gr. 0,2854 dettero cc. 10,0 di azoto a 19°,7 e 756 mm.

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{15}O_3N$
C%	75,63	75,71
H%	4,76	4,73
N%	4,06	4,42

βnaftolo, aldeide valerianica e ammoniacca.

La soluzione alcoolica dei componenti riscaldatasi spontaneamente si conserva in boccia chiusa per due o tre ore, quindi si lascia evaporare gran parte dell'eccesso dell'ammoniaca e un poco dell'alcool. Si formano in pari tempo ciuffi di lunghi aghi bianchi brillanti che si separano filtrando e si lavano con alcool. Cristallizzati dall'alcool, in cui sono assai solubili, fondono a 92° . Il rendimento è molto buono. La soluzione benzinica dà con cloruro ferrico sciolto in etere, una colorazione violacea intensa.

Analisi:

Gr. 0,1420 dettero gr. 0,4220 di CO_2 e gr. 0,1196 di H_2O .
Gr. 0,2449 dettero cc. 10,7 di azoto a 23° e 760 mm.

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{27}ON$
C%	81,05	80,81
H%	9,36	9,09
N%	5,03	4,71

Come risulta da quanto precede, in questa reazione di

condensazione si può sostituire nel miscuglio dei componenti tanto l'aldeide, come la base: forse è possibile che analogamente al β naftolo agiscano pure altri composti come, per esempio, l' α naftolo, la canfora, ecc. Mi riserbo di sottoporre all'esperimento anche tali sostanze.

Firenze. Istituto di studj superiori. Luglio 1900.