

Progetto Manuzio



Mario Betti

II. Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli



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: II. Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli

AUTORE: Betti, Mario

TRADUTTORE:

CURATORE:

NOTE: Con la collaborazione di Cesare Speroni

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: Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli - nota II di Mario Betti con la collaborazione di Cesare Speroni: Estr. da Gazzetta chimica ital. t. XXXI, parte II, 1901. - Palermo : Tip. Lo statuto, 1901. - 24 cm. p. 10.

CODICE ISBN FONTE: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 18 aprile 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

Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli;
nota II di MARIO BETTI.
(Con la collaborazione di CESARE SPERONI).....6

MARIO BETTI

II.

Sull'addizione di basi
aldeido-aminiche ai naftoli

Con la collaborazione di CESARE SPERONI

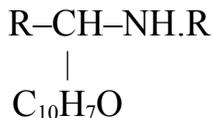
Estr. dalla GAZZ. CHIM. ITAL., t. XXXI, parte II, 1901.

PALERMO
TIPOGRAFIA "LO STATUTO"
1901.

Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli; nota II di MARIO BETTI.

(Con la collaborazione di CESARE SPERONI).

Nella prima parte di queste ricerche¹, fu dimostrato che i naftoli, contenenti un metino di proprietà simile al metilene dell'etere acetacetico, formano dei prodotti di addizione colle basi aldeido-aminiche, i quali, analogamente ai corrispondenti derivati dell'acetil-acetato etilico, si possono rappresentare colla seguente formula generale:



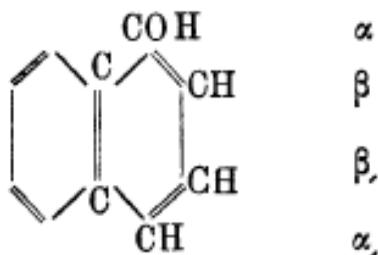
Ulteriori indagini tendenti a mettere completamente in chiaro la struttura di questi derivati sono espone nella presente nota e si riferiscono ad alcune trasformazioni che a tale riguardo non mi sembrano prive di interesse.

L'aldeide benzoica e il benzol-anil- β naftolo reagiscono fra loro, con eliminazione di una molecola di acqua. Il derivato che in tal modo si forma, trattato con cloruro ferrico in soluzione eterea, non dà più, *a freddo*, la colorazione rosso-violacea propria del composto primitivo, e

¹ Gazz. chim. ital. XXX, 1900 (II), 301.

Col benzal-anil- α naftolo si può parimente far reagire la benzaldeide e il risultato al quale si giunge presenta un interesse ancora maggiore.

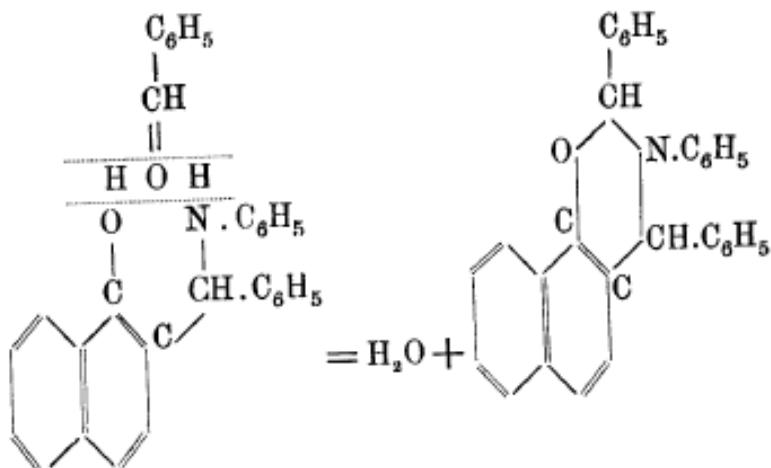
Quando fu descritto questo composto d'addizione³ rimase in dubbio se l'atomo di carbonio del nucleo naftolico, al quale si univa il gruppo aldeido-aminico, fosse quello in α , o quello in β :



Dal fatto che l'atomo di idrogeno del metino in α , è più facilmente sostituibile poteva argomentarsi che forse in questo si facesse la sostituzione; ma così non succede, come ora dimostrerò.

Nella reazione fra benzal-anil- α naftolo e aldeide benzoica, si ha pure l'eliminazione di una molecola di acqua. Si forma allo stesso tempo un composto di proprietà perfettamente corrispondenti a quelle della β naftossazina poco avanti ricordata. La reazione si compie quindi in modo analogo al caso precedente e si può rappresentare così:

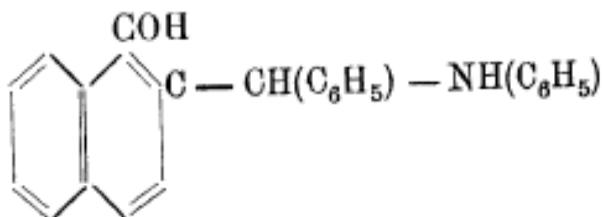
³ Gazz. chim. ital. XXX, 1900 (II), p. 306.



Il composto che si forma è l'αnaftossazina benzal-anilinica⁴.

Perchè questa reazione possa effettuarsi bisogna che nel benzal-anil-αnaftolo il gruppo aldeido-aminico stia in posizione *orto* coll'ossidrile fenico, e quindi che sia collegato coll'atomo di carbonio in β. Se la sostituzione fosse avvenuta nel carbonio α, è evidente che non sarebbe più possibile una tale condensazione. Al benzal-anil-αnaftolo spetta dunque la struttura seguente:

4 È la prima volta che si ottiene un derivato di tale nucleo αnaftossazinico; questa formazione invita a ricercare se la reazione generale di condensazione fra βnaftolo aldeidi e amino da me studiata (Gazz. chim. XXX, 1900, (II), 310; XXXI, 1901, (I) 377 che porta alla sintesi dei composti βnaftossazinici, si possa estendere anche all'αnaftolo e ciò sarà fatto in una prossima pubblicazione.



I composti di addizione delle basi aldeido-aminiche cogli eteri acetacetico, malonico, ecc., che hanno costituzione eguale a quella da me assegnata a questi derivati naftolici, per l'azione degli acidi minerali, anche diluiti, e freddi, vengono decomposti con isvolgimento di benzaldeide. Ma se sull'etere benzal-anil-acetacetico si fa agire l'acido acetico glaciale⁵, il composto si trasforma secondo l'equazione seguente:



cioè si libera una delle due molecole di etere acetacetico, e l'altra si unisce con le due molecole di anilina, mentre *si elimina una molecola d'acqua*.

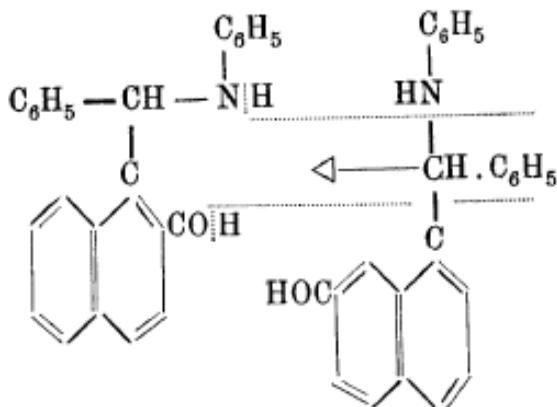
Il benzal-anil-βnaftolo si mostra pure assai poco stabile verso gli acidi minerali e subisce una trasformazione per mezzo dell'acido acetico glaciale; questa trasformazione però non procede, in modo analogo a quella del derivato acetacetico. Due molecole del prodotto di addizione reagiscono fra loro, con eliminazione di una molecola di βnaftolo e di una di anilina, ma *senza formazione di acqua*:

⁵ Gazz. chim. ital. XXIX, (1899) (2), 32.



Il composto $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ON}$ non è che la β naftossazina benzal-anilinnica poco avanti ricordata.

La reazione per la quale da due molecole di benzal-anil- β naftolo si forma una molecola di naftossazina, può essere rappresentata nel modo seguente



il quale prova dall'altro che la costituzione del benzal-anil- β naftolo è veramente quella proposta.

Per l'azione dell'acido acetico viene dunque decomposta una certa quantità del derivato tanto facilmente decomponibile degli acidi, e la benzaldeide, per tal modo messa in libertà, agisce sulla parte non ancora decomposta formando il nucleo ossazinico, che pure si forma con molta facilità.

Il benzal-anil- α naftolo non subisce coll'acido acetico nessuna trasformazione analoga, ma viene in gran parte decomposto con formazione di sostanze oleose incristal-

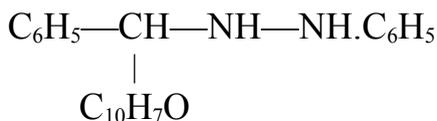
lizzabili.

I composti dell'etere acetacetico sono instabili anche sotto l'azione della fenilidrazina, che li decompone formando in fine benzalidrazone. Quelli naftolici subiscono invece una trasformazione del tutto diversa.

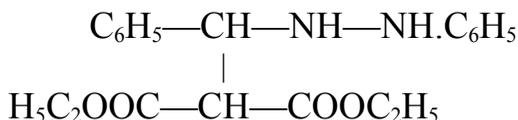
I benzal-anil-naftoli, resistentissimi all'azione degli alcali caustici, rimangono inalterati anche se si fanno bollire lungo tempo con la potassa alcoolica assai concentrata. Però per l'azione della fenilidrazina si scindono in modo che il residuo anilinic del gruppo aldeido-amminico si libera e forma anilina, mentre si sostituisce ad esso un residuo di fenilidrazina, secondo l'equazione seguente:



I composti in tal modo formati sono i benzal-fenilidrazin-naftoli:



che corrispondono al composto ottenuto da Blank⁶ per l'azione della fenilidrazina sull'etere benzal-malonico:



⁶ Berichte, **28**, (1895), 145.

Il comportamento dei benzal-anil-naftoli sotto l'azione dell'acido acetico glaciale e della fenilidrazina è dunque del tutto differente da quello dell'etere benzal-anil-acetacetico, che pure ha una struttura analoga a quella assegnata da essi. La causa di questa diversità è facile trovarla, anche senza riferirsi a differenze di costituzione.

L'ossigeno del gruppo carbonilico dell'etere acetacetico entra molto facilmente in reazione, ed in moltissimi casi si distacca dando luogo alla formazione di acqua. Non così facilmente avviene altrettanto per l'ossigeno dell'ossidril fenico, direttamente sostituito nel nucleo del naftolo.

Per questo l'acido acetico glaciale, agendo sull'etere benzal-anil-acetacetico, produce una trasformazione accompagnata dall'*eliminazione d'una molecola d'acqua* la quale si forma col concorso dell'ossigeno carbonilico. E così la fenilidrazina, forma gli idrazoni acetacetico e benzalico, e scompone del tutto il prodotto di addizione.

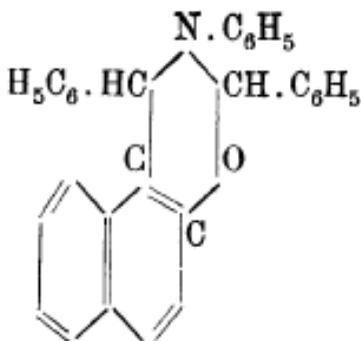
Coi naftoli invece, coi quali queste eliminazioni di acqua non sono possibili, la trasformazione si manifesta in un senso affatto differente; senza che da queste divergenze si possa concludere, che ai derivati naftolici spetta una struttura diversa da quella stata loro assegnata.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'aldeide benzoica sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del β naftolo. – Se si scalda a bagno d'acido solforico il belzal-anil- β naftolo con un eccesso di benzaldeide, tutto fonde in un liquido rosso, in seno al quale si separano delle goccioline di acqua. Pochi minuti dopo la reazione è già terminata. Il liquido, che a freddo diviene vischioso, ricoperto di poco alcool, ben presto si trasforma in una sostanza bianca, pulverulenta, che viene purificata esaurendola con alcool bollente. Fonde a 200° . Presenta tutti i caratteri della β naftossazina benzal-anilinic; con cloruro ferrico non dà, *a freddo*, alcuna colorazione, ma a caldo il liquido diviene rosso rubino e si scolora di nuovo col raffreddamento.

L'analisi dà valori corrispondenti alla β naftossazina benzal-anilinic:



- I. Gr. 0,2021 dettero gr. 0,6445 di CO₂ e gr. 0,1065 di H₂O.
 II. Gr. 0,3114 dettero cm.³ 9,2 di Azoto a 14° e 751,2^{mm}.

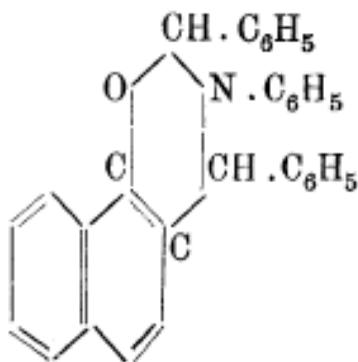
	trovato		calcolato per C ₃₀ H ₂₃ ON
	I	II	
C%	86,97	”	87,16
H%	5,85	”	5,57
N%	”	3,47	3,39

Azione sul derivato dell' α naftolo. – Fondendo insieme benzal-anil- α naftolo e benzaldeide si ha, anche in questo caso formazione di acqua e si ottiene, con un processo analogo al precedente, una sostanza bianca, polverulenta che presenta i medesimi caratteri di solubilità del derivato del β naftolo e che si purifica esaurendola con alcool.

Questo composto ingiallisce verso i 150° e fonde fra 156° e 171°. La soluzione in alcool e in benzina sono di colore giallocromo a caldo e divengono quasi incolore per raffreddamento.

La soluzione benzinica trattata con cloruro ferrico non dà a freddo alcuna colorazione, ma scaldando si ottiene un color rosso che scompare per raffreddamento.

I risultati analitici corrispondono alla formula della *anaftossazina benzal-anilina*:



I. Gr. 0,1828 dettero gr. 0,5833 di CO_2 gr. 0,094 di H_2O .
 II. Gr. 0,2562 dettero cm^3 7,7 di Azoto a $11^\circ,6$ e 760^{mm} .

	trovato		calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ON}$
	I	II	
C%	87,05	”	87,16
H%	5,71	”	5,57
N%	”	3,6	3,39

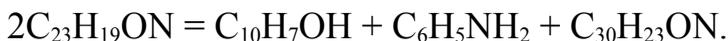
Azione dell'acido acetico sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del β naftolo. – Se si tratta il benzal-anil- β naftolo con equal peso di acido acetico glaciale, diluito col suo volume di alcool e si scalda per un certo tempo a bagno di acqua, tutto si scioglie in un liquido rosso cupo. Per raffreddamento si

forma una sostanza bianca, cristallina; lavata con alcool e asciugata nel vuoto, essa comincia a ingiallire verso 160° e a 200° fonde in un liquido rosso-aranciato.

Questa sostanza è pochissimo solubile in alcool. In benzina si scioglie assai facilmente a caldo, ma per raffreddamento non cristallizza. Si purifica esaurendola con alcool bollente.

Dell'analisi si riconosce che due molecole del composto hanno reagito fra loro secondo l'equazione:



Il composto formatosi è anche in questo caso la *βnaf-tossazina benzal-anilinica* già menzionata:

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

II. Gr. 0,3468 dettero cm³ 11,75 di Azoto a 21°,6 e 762^{mm}.

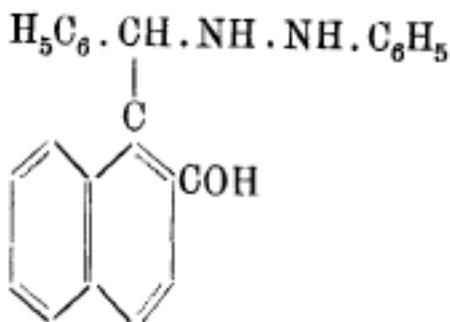
	trovato		calcolato per C ₃₀ H ₂₃ ON
	I	II	
C%	86,73	”	87,16
H%	5,72	”	5,57
N%	”	3,93	3,39

Azione sul derivato dell'αnaftolo. – Il benzal-anil-αnaftolo, sottoposto al trattamento con acido acetico, si scioglie anche esso, ma per raffreddamento del liquido e poi per aggiunta di acqua non si formano altro che sostanze oleose, che non fu possibile purificare.

Azione della fenil-idrazina sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del β naftolo. – Facendo bollire per qualche ora una soluzione alcoolica di benzal-anil- β naftolo insieme a fenilidrazina, e concentrando poi a circa $\frac{1}{3}$ del volume, si ottiene una sostanza bianca, che cristallizza dall'alcool bollente in piccoli aghi bianchi fondenti a 161° . Il composto si scinde facilmente anche per l'azione degli acidi minerali diluiti e freddi. Sciolto in benzina dà con cloruro ferrico, *a freddo*, un'intensa colorazione violacea che scompare aggiungendo un eccesso di reattivo.

L'analisi mostra che si è formato il *Benzal-fenilidrazin- β naftolo*:



I. Gr. 0,2631 dettero gr. 0,7765 di CO_2 e gr. 0,1416 di H_2O .

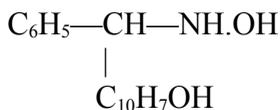
II. Gr. 0,1704 dettero cm^3 12,8 di Azoto a $22^\circ,6$ e 760^{mm} .

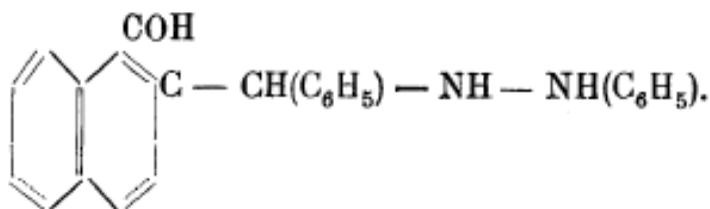
	trovato		calcolato per C ₂₃ H ₂₀ ON ₂
	I	II	
C%	80,49	”	81,18
H%	5,98	”	5,88
N%	”	8,67	8,23 ⁷

Azione sul derivato dell'αnaftolo. – Trattando il benzal-anil-αnaftolo come è stato ora indicato per il corrispondente derivato β, si ottengono aghetti bianchi, che alla luce si colorano in roseo e, purificati dall'alcool, fondono a 156°. Con cloruro ferrico, nelle solite condizioni, danno a freddo una colorazione rossa fugacissima.

Sono il *benzal-fenilidrazin-αnaftolo*:

7 Sul benzal-anil-βnaftolo è stata provata anche l'azione dell'idrossilamina. Si forma in piccola quantità una sostanza di aspetto resinoso e di difficile purificazione; però l'analisi del prodotto greggio ha dato risultati che si avvicinano a quelli calcolati per un benzal-idrossilamin-βnaftolo:





Analisi:

- I. Gr. 0,2933 dettero gr. 0,8657 di CO_2 e gr. 0,1532 di H_2O .
 II. Gr. 0,1489 dettero cm^3 10,5 di Azoto a $16^\circ,7$ e 762^{mm} .

	trovato		calcolato per $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_2$
	I	II	
C%	80,5	”	81,18
H%	5,8	”	5,88
N%	”	8,33	8,23

La formazione di questi composti benzal-fenilidrazin-naftolici fa supporre che anche il benzal-idrazone e i composti analoghi ad esso, possano formare dei prodotti di addizione simili a quelli delle basi aldeido-aminiche.

Secondo una supposizione di Claisen e Komnenos⁸, tutte le sostanze contenenti atomi di carbonio riuniti per doppio legame, si uniscono coll'etere malonico; forse è possibile altrettanto anche coi naftoli.

Firenze, Istituto di studi superiori, Giugno 1901.

8 Ann. Chem. **218**, 158.