

Progetto Manuzio



Mario Betti

**Sulla reazione fra β naftolo,
formaldeide e idrossilamina**



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: Sulla reazione fra β naftolo, formaldeide e idrossilamina

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: Sulla reazione fra β naftolo, formaldeide e idrossilamina. Estratto dall'*Orosi, Giornale di Chimica, Farmacia, Firenze* anno XXVII, 1904. - Firenze : Stabilimento Tipografico per i Minori Corrigendi di G. Ramella, 1905. - p. 16, 23 cm.

CODICE ISBN FONTE: non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 17 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

SULLA REAZIONE FRA β NAFTOLO, FORMALDEIDE E IDROSSILAMINA.....	6
PARTE I.a.....	6
Parte II.a	
Riduzione del derivato idrossilaminico	
Nafto-metilenamina e relative basi secondaria e ter- ziaria.....	20
Naftometilen-amina.....	21
Dinaftometilen-amina.....	26

R. ISTITUTO DI STUDI SUPERIORI DI FIRENZE

Laboratorio di Chimica Generale

SULLA REAZIONE
FRA
βnaftolo, formaldeide e idrossilamina

Nota di MARIO BETTI

Estratta dall'OROSI, Giornale di Chimica, Farmacia
Firenze, Anno XXVII, 1904.

FIRENZE
STABILIMENTO TIPOGRAFICO PEI MINORI CORRIGENDI
DI G. RAMELLA E C.^o

Lettera B. – Via Oricellari – Lettera B.

1905

SULLA REAZIONE FRA β NAFTOLO, FORMALDEIDE E IDROSSILAMINA

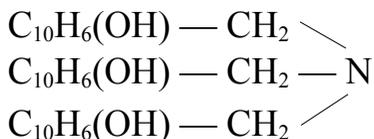
NOTA DI MARIO BETTI

PARTE I.^a

In una precedente pubblicazione¹ nella quale mi occupavo della reazione fra formaldeide, β naftolo e ammoniaca feci osservare che questa non avviene secondo l'equazione:



come è il caso colla maggior parte delle altre aldeidi², ma porta alla sintesi del derivato:



la cui formazione fu messa in rapporto anche colla struttura dell'esametenamina. Non si può dunque ottenere per via diretta la più semplice delle β naftossazine, la naftossazina libera. È verosimilmente per la gran tendenza che ha l'aldeide a formare l'aggruppamento esameten-aminico che viene ostacolata tale sintesi per la

1 *Gazz. chim. ital.* 34 I, p. 212.

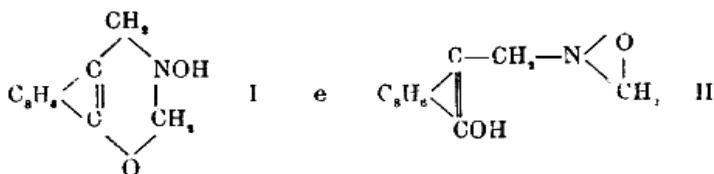
2 *Ibid.* 30 II, 310.

quale sembra necessario che aldeide e amina si uniscano, sia pure intermediariamente, secondo lo schema:
 $R - CH = N - R^3$.

Secondo questo schema può però la formaldeide unirsi con altre basi amminiche e per es. coll'idrossilamina, allorchè dà la formaldossima, e ciò mi spinse a sperimentare con questa base anche allo scopo di riconoscere se un derivato di tipo ossimico ($R - CH = NOH$) si comportasse in questa serie di trasformazioni come quelli del tipo aldaminico ricordato.

β naftolo, formaldeide e idrossilamina reagiscono di fatti spontaneamente con grande facilità, formando con ricco rendimento un prodotto cristallino, di quasi assoluta purezza, la cui composizione corrisponde anche alla unione di una molecola di naftolo con due di aldeide e una di base avvenuta con eliminazione di $2H_2O$ a seconda dell'equazione data.

Quanto alla struttura del composto si posson prendere in considerazione le due formule:



corrispondenti ai due tipi di derivati ai quali può dare origine la reazione generale, come fu altra volta mostrato⁴. Le prove e le considerazioni che verrò esponendo

3 Cfr. *Ibid.* 31 II, 173.

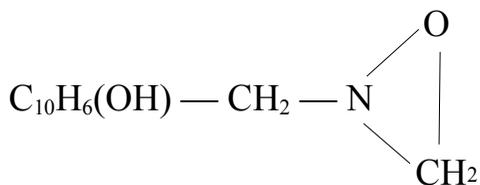
4 *Gazz. chim. it.* 33 I, p. 17.

mostrano però che è la seconda che gli si deve attribuire.

Al βnaftolo (gr. 14,4) sciolto in 130 cm³ di alcool ordinario si aggiungono 18 gr. di soluzione acquosa di formaldeide al 40%, e quindi gr. 10,45 di cloridrato di idrossilamina sciolti nella quantità corrispondente di soda caustica normale (150 cm³). Il liquido limpido, di reazione nettamente acida si lascia in riposo per 12 ore durante le quali tutto si trasforma in una massa di cristalli aghiformi bianchissimi lucenti che sull'imbuto si spremono alla tromba. Le acque madri continuano ancora per qualche giorno a fornire ulteriori frazioni del composto: non è vantaggioso concentrarle a bagno maria, perchè si ottiene sostanza in gran parte alterata; piccola quantità di composto inalterato ma assai impuro si può ricavare da esse precipitando con acqua, ma anche trascurando tutto ciò il rendimento è molto buono.

Il prodotto greggio è già quasi puro per analisi. Dall'alcool bollente si ottiene in mammelloni di lunghi e sottili aghi bianchissimi che fondono a 149° con dec. Anche dal benzene e dal cloroformio cristallizza in aghi setacei: nella ligroina si scioglie assai poco. È solubile a freddo nella soda caustica diluita. La soluzione alcoolica fredda dà con soluzione acquosa di cloruro ferrico una intensa *colorazione rosso bruna*.

La sostanza mantenuta per 2 ore in stufa a 100° dà all'analisi valori corrispondenti a:



I. Gr. 0.2108 dettero gr. 0,5548 di CO_2 e gr. 0,1037 di H_2O .

II. Gr. 0.2963 dettero gr. 0.7774 di CO_2 e gr. 0,1500 di H_2O .

III. Gr. 0,3186 dettero cm^3 19,4 di Azoto secco a $10^\circ,1$ e 761^{mm} .

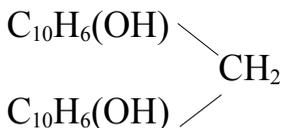
IV. Gr. 0,3065 dettero cm^3 17,2 di Azoto secco a $9^\circ,8$ e 757^{mm} .

	trovato				calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	III	IV	
CO%	71,78	71,56	—	—	71,64
H%	5,47	5,62	—	—	5,47
N%	—	—	6,72	6,75	6,97

Nella preparazione di questo composto bisogna procurare che il liquido si mantenga sempre nettamente acido, poichè se si fa neutro o anche alcalino, allora insieme al composto fondente a 149° si forma in notevole quantità una sostanza che cristallizza pure in lunghi aghi biancastri⁵ e che si può isolare per cristallizzazione fra-

⁵ Si formano anche tracce di un composto pulverulento giallo quasi insolubile in tutti i solventi, fondente verso 225° , che ritro-

zionata dall'alcool nel quale è più solubile del composto precedente. Non contiene azoto, fonde a 205° in un liquido di color rosso granato. È *Metilen-dinaftolo* già conosciuto⁶:



Analisi:

Gr. 0,1497 dettero gr. 0,4623 di CO₂ e gr. 0,0739 di H₂O.

	trovato	calcolato per C ₂₁ H ₁₆ O ₂
C%	84,23	84,00
H%	5,49	5,33

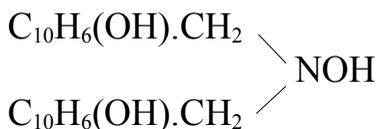
Trasformazione in soluzione alcoolica. Il prodotto della reazione fra βnaftolo, formaldeide e idrossilamina si può sciogliere in alcuni solventi anche all'ebollizione e, come si è visto, ne cristallizza inalterato, ma se la soluzione alcoolica (o anche quella benzenica) si fa bollire a lungo, allora ingiallisce fortemente, e il composto in gran parte si altera. Si altera anche se la soluzione al-

veremo più avanti tra i prodotti dell'azione degli alcali sul composto primitivo di punto di fusione a 149°.

6 Questo composto è stato descritto successivamente da diversi autori e con punto di fusione sempre più alto: — H. Hosaeus, *Berichte* 25, p. 3214. f. 188. — I. Abel, *B. B.* 25 p. 3479 f. 189. — W. Wolff, *B. B.* 26 p. 84. f. 194. — Manasse, *B. B.* 27 p. 2413, f. 200.

coolica satura a freddo si lascia a sè per qualche settimana nel buio e a temperatura ordinaria. Si forma un deposito di cristalletti massicci, romboedrici, lucentissimi di color paglierino, che fondono a 227° con decomposizione; l'alcool evaporato, lascia un piccolo residuo di resina vischiosa. I cristalli sono pochissimo solubili in quasi tutti i solventi organici: nell'alcool amilico e nell'ac. acetico glaciale si sciolgono un po' di più. Si purificano esaurendoli con alcool bollente. Nella soda caustica si sciolgono assai facilmente e riprecipitano quando si tratta con acido cloridrico e anche con gas carbonico.

Mantenuti per 2 ore a 110° in stufa danno all'analisi valori corrispondenti alla composizione della *Dinafto-metilen-idrossilamina*:



I. Gr. 0,2808 dettero gr. 0,7900 di CO₂ e gr. 0,1342 di H₂O.

II. Gr. 0,2410 dettero cm³ 7,4 di Azoto secco a 16°,5 e 760.^{mm}

III. Gr. 0,2915 dettero cm³ 10,65 di Azoto secco a 12°,5 e 754.^{mm}

	trovato			calcolato per $C_{22}H_{19}O_3N$
	I	II	III	
C%	76,73	—	—	76,52
H%	5,31	—	—	5,51
N%	—	3,62	4,33	4,06

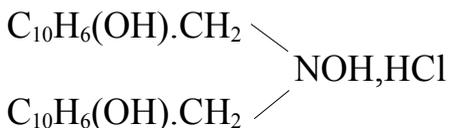
Azione dell'acido cloridrico. L'acido cloridrico concentrato non decompone a freddo il composto fondente a 149° . Questo, tritutando per un po' di tempo con l'acido vi si scioglie in un liquido limpido incolore che, lasciato a sè, a mano a mano che perde acido cloridrico lascia depositare dei grumi cristallini fondenti a 140° circa i quali, lavati con poca acqua e cristallizzati dall'alcool, risultano sostanza primitiva immutata:

Gr. 0,2150 dettero gr. 0,5676 di CO_2 e gr. 0,1079 di H_2O .

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C%	72,00	71,64
H%	5,57	5,47

Se il composto si fa bollire coll'ac. cloridrico al 20% allora ben presto tutto si trasforma in una massa poltigliosa, giallastra, che in parte passa in soluzione, in parte si resinifica. Si filtra e il filtrato col raffreddamento lascia deporre una polvere cristallina, di punto di fusione non ben definito, ma certamente al di là dei 200° .

All'analisi corrisponde al *cloridrato di dinafto metilen-idrossilamina*:⁷



Gr. 0,1456 consumarono cm³ 3,77 di soluz. di AgNO₃ⁿ/₁₀, corrispondenti a gr. 0,0134 di cloro.

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₂₀ O ₃ NCl
Cl%	9,20	9,30

Azione della soda caustica. Il composto finamente polverizzato si sospende in poca acqua ed a questa poltiglia si aggiunge a goccia a goccia della soda caustica al 20% agitando continuamente. Si ottiene così una soluzione limpida, quasi incolore; con aggiunta di ac. acetico al 10% o con gas carbonico fornisce di nuovo il composto primitivo. Se però la soluzione alcalina si lascia stare a sè, ben presto incomincia a farsi gialla mentre si svolgono piccole quantità di sostanze basiche. Dopo cinque o sei giorni il liquido di colore aranciato si satura con gas carbonico e si ottiene un abbondante precipitato

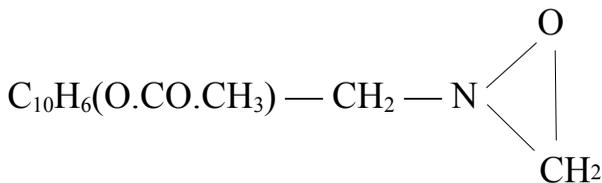
⁷ L'acido acetico glaciale determina una analoga trasformazione del composto fondente a 149°. Questo vi si scioglie assai bene anche a freddo e dalla soluzione frescamente preparata, per aggiunta d'acqua, si ottiene il composto inalterato. Ma col riposo o col riscaldamento il liquido si fa giallo bruno e deposita poi dei cristallini di *Dinaftometilen-idrossilamina*.

pulverulento biancastro. Questo risulta formato da poca sostanza primitiva immutata, da metilen-dinaftolo e dal composto precedentemente descritto, dinaftometilendrossilamina. I primi due composti sciolti in alcool si separano per cristallizzazione frazionata: il terzo si ha come residuo insolubile.

Acetilazione. Il prodotto diretto della reazione di sintesi si scioglie a caldo in poca anidride acetica e si fa bollire per qualche minuto: il liquido giallo, dopo qualche ora di riposo si tratta con molta acqua. Si ottiene così il derivato acetilico greggio come una massa cristallina friabile che cristallizza dall'alcool bollente in grossi prismi incolori, lucenti che fondono a 130°.

Il derivato acetilico, a differenza del composto primitivo, non si scioglie più nella soda caustica fredda acquosa; scaldando leggermente si ottiene una soluzione di color giallo ma nello stesso tempo si distacca l'acetile. La soluzione alcoolica con cloruro ferrico acquoso non dà alcuna colorazione particolare mentre il composto non acetilato, si colora intensamente in rosso bruno.

Dopo essiccazione per 2 ore in stufa a 110° si ebbero all'analisi valori corrispondenti alla formula:



I. Gr. 0,2315 dettero gr. 0,5833 di CO₂ e gr. 0,1142 di H₂O.

II. Gr. 0,2916 dettero gr. 0,7361 di CO₂ e gr. 0,1409 di H₂O.

III. Gr. 0,2930 dettero cm³ 14,2 di Azoto secco a 22° e 758.^{mm}

IV. Gr. 0,2471 dettero cm³ 12,6 di Azoto secco a 25°,4 e 758.^{mm}

	trovato				calcolato per C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N
	I	II	III	IV	
C%	68,72	68,84	—	—	69,13
H%	5,48	5,37	—	—	5,35
N%	—	—	5,59	5,81	5,76

Del composto primitivo non acetilato non potei determinare il peso molecolare coi metodi osmotici. Le sue soluzioni incominciano ad alterarsi già dopo breve ebollizione ed esso non possiede solubilità adattate per determinazioni crioscopiche. Fu determinato per crioscopia in acido acetico glaciale il *peso molecolare* del derivato acetilico che è assai stabile e più resistente. Ebbi valori corrispondenti alla formula riferita.

Costante = 39

Sostanza = gr. 0,3935

Solvente = gr. 24,16

$\Delta = 0^{\circ},259$

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{13}O_3N$
P.m.	245	243

Per riconoscere se l'azione dell'anidride acetica fosse stata accompagnata da una qualche trasposizione molecolare stabile, come talora succede, la soluzione alcoolica tiepida del derivato acetilico fu trattata con molta precauzione con una piccola quantità di soda caustica al 20% scaldando poi per qualche momento. Il liquido subito raffreddato con acqua, fu quindi allungato e poi reso leggermente acido con ac. acetico al 10%. Ottenni un abbondante precipitato fioccoso. Cristallizzato dall'alcool, mostra tutti i caratteri del composto primitivo non acetilato fondente a 149° , siccome mercè le precauzioni usate, non era stato ulteriormente trasformato dall'alcali caustico.

Analisi:

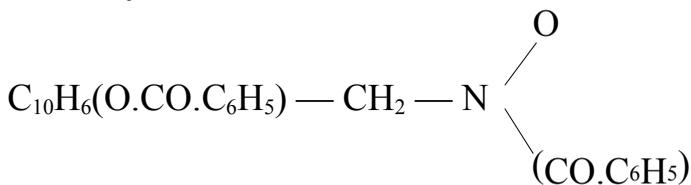
Gr. 0,2161 dettero gr. 0,5692 di CO_2 e gr. 0,1089 di H_2O

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C%	71,84	71,64
H%	5,60	5,47

Azione del cloruro di benzoile. Gr. 2 di sostanza, spappolati con acqua si trattano a poco a poco con soda caustica al 20% fredda finchè tutto passi in soluzione. Al liquido limpido quasi incolore si aggiunge il cloruro

di benzoile e si agita. Si forma una massa pastosa che lentamente si fa cristallina: si filtra, si sprema e si lava con acqua. Nell'alcool bollente non è molto solubile, si scioglie moltissimo in benzene: si cristallizza da un miscuglio di questi due solventi e puro fonde a 177°.

L'analisi dà valori corrispondenti alla composizione della *Dibenzoil-naftometilen-idrossilamina*:



I. Gr. 0.1901 dettero gr. 0,5278 di CO₂ e gr. 0,0820 di H₂O.

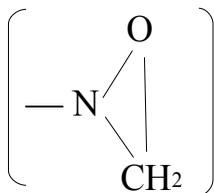
II. Gr. 0,2958 dettero gr. 0,8245 di CO₂ e gr. 0,1264 di H₂O.

III. Gr. 0,4471 dettero cm³ 11,5 di Azoto secco a 7°,8 e 770.^{mm}

	trovato			calcolato per C ₂₅ H ₁₉ O ₄ N
	I	II	III	
C%	75,72	76,03	—	75,57
H%	4,79	4,75	—	4,79
N%	—	—	3,17	3,52

Anche in questa reazione, verosimilmente per azione della soda caustica, si ha un'incipiente decomposizione del prodotto primitivo.

Dal gruppo



si distacca per idrolisi il metilene sotto forma di aldeide, ma la scissione non procede oltre perchè il benzoile si unisce all'azoto.

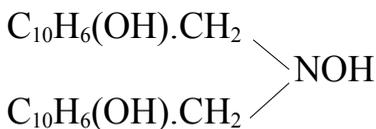
Questo derivato benzoilico si può avere in grandi cristalli massicci, romboedrici, lucentissimi, molto rifrangenti e perfettamente *incolori*. Esposti alla luce solare anche per breve tempo (dieci minuti), pur rimanendo trasparenti, si colorano intensamente in *giallo* limone. Il punto di fusione e la composizione restano inalterati.

La reazione fra β naftolo, formaldeide e idrossilamina si compie dunque stechiometricamente secondo l'equazione generale riportata al principio di questa nota, e la formaldeide spiega in queste condizioni un comportamento simile a quello di quasi tutte le altre aldeidi. Pare quindi che sia condizione essenziale per il normale andamento di queste reazioni la capacità dell'aldeide e dell'ammina ad unirsi secondo il tipo $\text{— CH} = \text{N —}$. Coll'ammoniaca, colla quale preferibilmente si forma l'aggruppamento esametenaminico, anche questa reazione di condensazione va in modo del tutto particolare.

Quanto alla struttura del composto che si ottiene, considerando l'estrema decomponibilità che esso presenta, il carattere fenolico dell'ossidrilico che rinchiude e tutte le

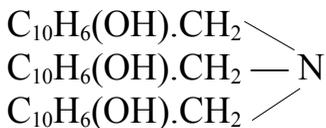
altre proprietà ricordate in questa nota, non rimane dubbio che si debba adottare quella a catena laterale aperta, come è stato fatto.

Con nessuno dei trattamenti sperimentati ho potuto determinare la trasformazione di esso in un derivato isomerico ciclico di struttura ossazinica. Un forte ostacolo alla riuscita di questi tentativi è da attribuirsi anche alla facilità colla quale il composto dà luogo al derivato:

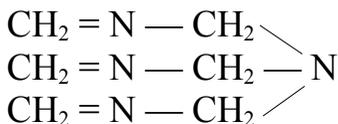


contenente due residui naftometilenici.

La facilità colla quale si forma e la resistenza che mostra questo derivato dell'idrossilamina di struttura in certo modo corrispondente a quella del derivato dell'ammoniaca:



e dell'esametilenamina stessa

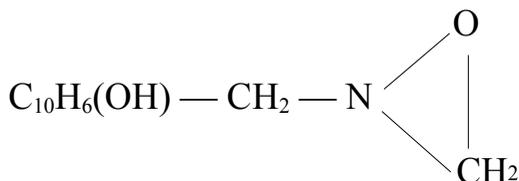


fanno anche spiccare la tendenza che ha la formaldeide a concatenarsi stabilmente secondo questo tipo di condensazione.

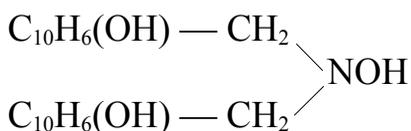
Parte II.^a

Riduzione del derivato idrossilaminico Nafto-metilenammina e relative basi secondaria e terziaria

Il composto:



descritto nella I^a Parte di queste ricerche e che vedemmo si ottiene in modo facile e con ottimo rendimento per mezzo della condensazione spontanea del βnaftolo colla formaldeide e l'idrossilamina è dotato di ben poca stabilità. Per quanto allo stato solido si mantenga a lungo inalterato, le sue soluzioni, anche semplicemente lasciate a sè, si alterano e dopo breve tempo depositano un prodotto di trasformazione della seguente struttura:



la Dinaftometilen-idrossilamina.

Però, come si può facilmente rilevare, in certe condizioni, e specialmente se i liquidi sono fortemente acidi per acido cloridrico, questa trasformazione è impedita del tutto o per lo meno grandemente ritardata, e verso l'acido cloridrico stesso anche fortemente concentrato il

composto presenta una eccezionale resistenza. Questa proprietà pareva dovesse dar modo di sottoporre il prodotto diretto della sintesi ad opportune azioni di idrolisi e di riduzione così da ottenere il derivato:



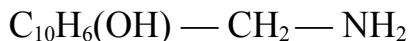
la *Naftometilen-amina*, termine della serie naftolica corrispondente alla *Salicilamina* ed alla *Benzilamina* delle serie fenolica e benzenica:



Con questo mezzo speravo di arrivare in modo rapido e semplice ad un composto finora non potuto ottenere per diverse vie e neppure per sintesi diretta da β naftolo, formaldeide e ammoniaca, i quali si condensano secondo il tipo esametenaminico⁸.

Gli esperimenti corrisposero pienamente ad una tale aspettativa.

Naftometilen-amina.



Il prodotto greggio della reazione fra β naftolo, formaldeide e idrossilamina (gr. 4) si scioglie a caldo in alcool ordinario (100 cm³) ed alla soluzione satura fredda si aggiungono 4 cm³ di ac. cloridrico concentrato e poi circa 20 cm³ di acqua e polvere di zinco in eccesso. Si

⁸ Gazz. chim. it. 34, I, p. 212.

lascia 12 ore in riposo dopo le quali il liquido mantentosi incolore si filtra e si concentra su bagno maria tiepido fino a metà del volume primitivo.

Sull'orlo della cassula si nota una leggera colorazione rossastra.

Col riposo si forma un deposito di grumi bianchi cristallini che si raccolgono, si spremono e si lavano con poca acqua; le acque madri ulteriormente concentrate danno nuove quantità di sostanza e lasciano infine un residuo vischioso. Il rendimento è di circa l'80% della quantità teorica. Il prodotto greggio fonde verso i 200°. È poco solubile nell'acqua anche bollente; si purifica sciogliendolo all'ebollizione nell'alcool ordinario fortemente acidificato con acido cloridrico al 10%, nel qual liquido è più solubile che nell'alcool puro, e col raffreddamento ne cristallizza in aghetti bianchissimi fondenti con decomposizione a 226-227°.

Sono il *Cloridrato di naftometilen-amina*:



I. Gr. 0,1200 dettero gr. 0,2789 di CO₂ e gr. 0,0620 di H₂O.

II. Gr 0,3398 dettero cm³ 18,4 di Azoto secco a 8° e 760^{mm}.

III. Gr. 0,1390 consumarono cm³ 6,53 di soluz. di AgNO₃ ⁿ/₁₀ corrispondenti a gr. 0,0232 di Cloro.

	trovato			calcolato per $C_{11}H_{12}ONCl$
	I	II	III	
C%	63,39	—	—	63,01
H%	5,74	—	—	5,72
N%	—	6,54	—	6,68
Cl%			16,68	16,95

Per la riuscita di questa riduzione bisogna procurare che il liquido non si scaldi mai oltre i 40° , che l'ac. cloridrico non sia in troppo forte eccesso e così pure non è conveniente impiegare quantità di sostanza al di là dei 3 o 4 grammi per ogni operazione; anche la concentrazione non è bene che sia maggiore di quella indicata, per quanto in tal modo si verrebbe ad abbreviare l'evaporazione a bagno maria. Non tenendo conto di ciò, insieme al cloridrato ora descritto, cristallizzano sostanze diverse: ciuffi di aghi fondenti verso 160° , cristalletti massicci di punto di fusione verso 220° , ecc. che vedremo più avanti fra i prodotti dovuti alla parziale trasformazione del composto primitivo.

Base libera. Il Cloridrato si macina intimamente con poca acqua, nella quale in parte si scioglie ed alla poltiglia semiliquida si aggiunge a poco a poco e sempre macinando, della soda caustica al 20% finchè tutto sia sciolto. Il liquido giallastro così ottenuto subito si estrae in più riprese con circa tre volte il suo volume di etere. L'etere decantato, leggermente roseo, si lascia dodici ore

in presenza di cloruro di calcio fuso e quindi si distilla fino a piccolo volume: l'ultima parte si lascia evaporare fino a secco in presenza di acido solforico concentrato e di pezzetti di paraffina.

Rimane una cristallizzazione dendritica non molto abbondante, leggermente colorata, in giallo, di punto di fusione vicino a 100°. Si purifica sciogliendola in ligroina leggera, facendo cristallizzare, per lenta evaporazione, prelevando meccanicamente la porzione di aspetto più puro e su questa ripetendo ancora una volta lo stesso trattamento. Si arriva così ad una sostanza cristallizzata in aghetti incolori fondenti a 115-116° e che danno valori analitici abbastanza vicini a quelli calcolati per la Naftometilen-amina:



I. Gr. 0,1901 dettero gr. 0,5283 di CO₂ e gr. 0,1155 di H₂O.

II. Gr. 0,3192 dettero cm³ 22 di Azoto secco a 10°,5 e 760^{mm}.

	trovato		calcolato per C ₁₁ H ₁₁ ON
	I	II	
C%	75,80	—	76,30
H%	6,75	—	6,36
N%	—	8,30	8,09

Le soluzioni della base lasciate all'aria si colorano lentamente in roseo e poi in rosso vivo, forse in seguito ad ossidazione; tale alterazione è ancora più rapida e profonda se la soluzione è leggermente alcalina. Infatti il liquido alcalino stato agitato con etere, ma contenente ancora una certa quantità di base che non si arriva ad estrarre del tutto, lasciato a sè o anche saturato con gas carbonico ben presto si intorbida e si arrossa e forma poi un deposito fioccoso, cristallino, colorato in rosso purpureo che non è stato ulteriormente investigato⁹.

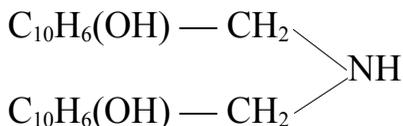
Agendo a freddo e usando le avvertenze sopra indicate si riesce dunque ad impedire quasi del tutto che durante la riduzione si effettui la trasformazione del prodotto sintetico primitivo nella Dinaftometilen-idrossilamina. Questa avviene invece completamente nelle condizioni che ora esporrò e la reazione di riduzione ci fornisce allora la base secondaria, corrispondente all'amina primaria ora descritta, la:

9 La naftometilen-amina:



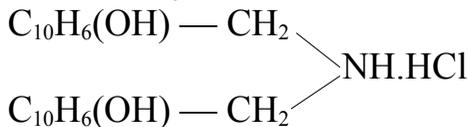
per condensazione colla formaldeide, potrebbe anche condurre alla sintesi della naftossazina libera già tentata per diverse vie, ma finora senza riuscita. Il composto presenterebbe un certo interesse sia come complemento all'esteso studio, intrapreso sopra questo gruppo di derivati, sia perchè servirebbe a mettere in chiaro le relazioni di tale nucleo con altri di struttura ad esso corrispondente.

Dinaftometilen-amina



Gr. 7 di prodotto primitivo greggio si sciolgono in circa 80 cm³ di alcool ordinario ed alla soluzione calda si aggiunge polvere di zinco in eccesso e quindi a poco a poco 10 cm³ di acido cloridrico concentrato addizionato con egual volume di acqua. Si fa bollire per pochi momenti, si lascia in riposo per circa mezz'ora e poi si filtra. Dopo dodici ore nel liquido giallo-rossastro si è formato un abbondante deposito di cristalletti massicci, rossi che si separano filtrando: concentrando le acque madri si ricavano ulteriori frazioni dello stesso composto sotto forma di polvere cristallina. Il rendimento è molto buono. Si cristallizza tutto dall'alcool ordinario bollente, acidificato con acido cloridrico, e per raffreddamento si ottengono grossi cristalli romboedrici completamente sviluppati, incolori, lucenti che fondono a 220° con decomposizione.

Sono il *Cloridrato di Dinaftometilen-amina*:



I. Gr. 0,1637 dettero gr. 0,4324 di CO₂ e gr. 0,0845 di H₂O.

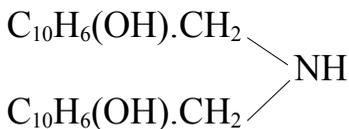
II. Gr. 0,4068 dettero cm³ 12,2 di Azoto secco a 11°,7 e 757^{mm}.

III. Gr. 0,0813 consumarono cm³ 2,25 di soluzione di AgNO₃ ⁿ/₁₀, corrispondenti a gr. 0,0080 di cloro.

	trovato			calcolato per C ₂₂ H ₂₀ O ₂ NCl
	I	II	III	
C%	72,04	—	—	72,23
H%	5,74	—	—	5,47
N%	—	3,58	—	3,83
Cl%			9,82	9,71

Base libera. Si ottiene facilmente sciogliendo il cloridrato ora descritto nell'alcool leggermente acquoso e facendo bollire la soluzione per un po' di tempo. Col raffreddamento cristallizzano ciuffi di lunghi aghi prismatici bianchissimi, brillanti, di punto di fusione 163°, che non contengono più cloro e sono abbastanza puri per analisi. (Se si ricristallizzano da alcool contenente acido cloridrico forniscono di nuovo il cloridrato in cristalli romboedrici massicci, fondenti a 220°).

La base libera dette all'analisi i seguenti risultati corrispondenti alla composizione della *Dinaftometilena*:

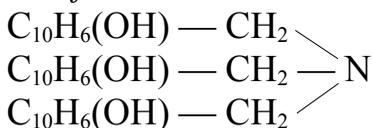


I. Gr. 0,1599 dettero gr. 0,4731 di CO₂ e gr. 0,0866 di H₂O.

II. Gr. 0,3509 dettero cm³ 12,6 di Azoto secco a 15° e 757^{mm}.

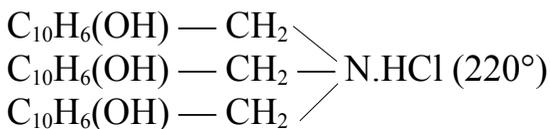
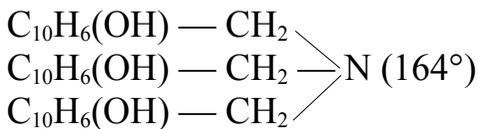
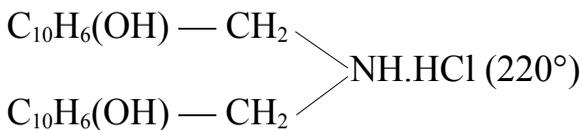
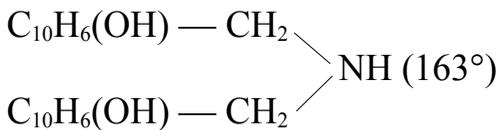
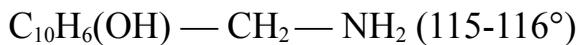
	trovato		calcolato per C ₂₂ H ₁₉ O ₂ N
	I	II	
C%	80,70	—	80,24
H%	6,02	—	5,78
N%	—	4,24	4,26

Trinaftometilen-amina



Il terzo termine di questa serie di basi, del tipo delle amine terziarie, si ottiene per sintesi diretta nella reazione fra βnaftolo, formaldeide e ammoniaca, come già è stato ricordato. Tanto la base libera quanto il suo cloridrato, sia per l'aspetto che per molte altre proprietà fisiche manifestano grande rassomiglianza rispettivamente coi due composti ultimamente descritti, la base secondaria ed il suo cloridrato.

Di queste basi naftometilen-aminiche viene così ad essere completato lo studio dei principali tipi caratteristici:



Firenze. — Istituto di Studi Superiori.