

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sull'aldeide β-ossinaftoica*. Nota di M. BETTI e C. M. MUNDICI, presentata dal Corrispondente A. PICCINI.

Il β-naftolo, quantunque contenga il gruppo tipico dei fenoli, pure si differenzia da questi in diverse reazioni; d'altra parte è anche noto che il suo metino in posizione 1 possiede un carattere del tutto particolare, potendosi facilmente sostituirne l'idrogeno con elementi e radicali diversi. Alcuni composti formati in tale modo presentano delle analogie con quelli della canfora, che ha pure un atomo d'idrogeno dotato di particolari proprietà.

In conclusione, esaminando i composti derivanti da:

Fenolo, β-Naftolo, Canfora,

si riconosce che in certi casi esiste analogia più stretta fra naftolo e canfora che non fra naftolo e fenolo.

Dell'aldeide β-ossinaftoica erano già note alcune reazioni nelle quali si comporta in modo normale. Non si può però dire altrettanto per i composti che essa forma colla fenilidrazina e con alcune amine primarie, per i quali Gattermann e Horlacher (1) e Fosse (2) danno punto di fusione e composizione diverse. Per tali derivati Fosse dice che « le analisi non sembrano condurre alla formula semplice: HO · C₁₀H₆ · CH = N. R. ».

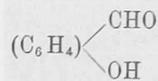
Le considerazioni sopra accennate e le divergenze nei risultati sperimentali ora ricordati ci indussero a studiare *se e come* si manifestassero fra:

Aldeide salicilica, Ald. β-ossinaftoica, Ald. canforica (ossimetilencanfora),

le relazioni che il naftolo mostra ora col fenolo, ora colla canfora.

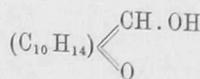
A questo studio ci invogliava anche il fatto che i due termini di confronto (l'ald. salicilica e l'ossimetilencanfora) appartengono a tipi fra loro spiccatamente distinti (3):

tipo ossialdeidico



(Ald. salicilica)

tipo ossimetilenico



(Ossimetilen-canfora)

Invero il dubbio che l'aldeide β-ossinaftoica potesse più ravvicinarsi al

(1) Berichte, XXXII, 285.

(2) Bull. Soc. chim. [3], 25, 373.

(3) Cfr. Bishop, Claisen e Sinclair., Ann. der Chem., 281, 328.

secondo di questi tipi trovava appoggio nelle proprietà dei prodotti di ossidazione corrispondenti a dette aldeidi:

Acido salicilico, *Acido β-ossinaftoico*, *Ac. canfocarboneo*;
 questi ultimi sono ambedue di minore stabilità che non l'acido salicilico e perdono assai più facilmente anidride carbonica.

In pari modo il miscuglio cromatico mentre trasforma tanto l'aldeide del naftolo che quella della canfora nei rispettivi orto-chinoni, non agisce con risultato analogo sull'aldeide salicilica.

D'altra parte però colla fusione con potassa caustica, tanto l'aldeide salicilica che quella naftolica formano i rispettivi acidi, mentre l'ossimetilencanfora non mostra un corrispondente comportamento.

Anche l'anidride acetica che colle due prime aldeidi può formare i derivati tri-acetilici, e le rispettive cumarine (1), forma coll'ossimetilencanfora semplicemente un derivato mono-acetilico.

Tale la fisionomia del composto che abbiamo voluto studiare più a fondo.

Possiamo dire fin d'ora che già dai risultati esposti in questa nota risulta come in qualche caso esso non si comporta nè secondo il tipo ossialdeidico, nè secondo quello ossimetilenico, ma spiega un modo di agire del tutto speciale.

Era prima di tutto da mettere in chiaro la causa delle divergenze fra i risultati di Gattermann e Horlacher e quelli di Fosse, relativi ai prodotti di condensazione colla fenilidrazina e colle amine aromatiche. Preparammo perciò l'aldeide con ambedue i metodi seguiti rispettivamente da essi. Però entrambi i prodotti così ottenuti ci fornirono derivati tra loro identici e del tipo normale generale: R. CH = N. R.

Per le analisi devesi notare che queste sostanze bruciano con estrema difficoltà e, particolarmente per le determinazioni di azoto, soltanto con speciali precauzioni si ottengono valori giusti. Per le diversità nei punti di fusione la discordanza sta nel fatto che Fosse spesso fa la determinazione servendosi del *blocco Maquenne*. Questo metodo non dà sempre risultati confrontabili con quelli avuti usando il solito bagno ad acido solforico, ciò che del resto anche altri recentemente hanno rilevato (2).

Messo in chiaro questo punto controverso, abbiamo preso in esame la condensazione dell'aldeide coll'acido malonico. Si compie in modo normale, anzi, con perfetta corrispondenza coll'aldeide salicilica (3), anche il derivato naftolico forma un'anidride interna di tipo cumarinico:

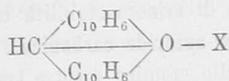


(1) Kauffmann, Berichte, XVI, 684. Perkin, Ann. der Chem., 148, 205.

(2) A. Müther e B. Tollens, Berichte, XXXVII, 313.

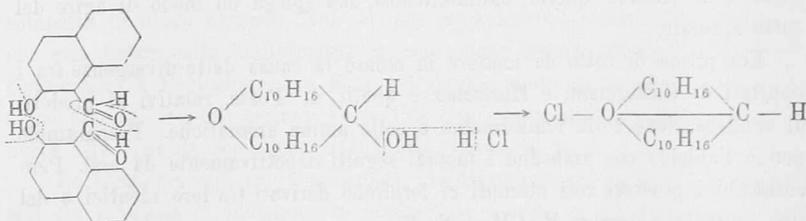
(3) Stuart, Journ. Ch. Soc., 1886, I, 365.

Di maggiore interesse sono i risultati raggiunti facendo agire il gas cloridrico secco sopra l'aldeide sciolta in alcool. Abbiamo così ottenuto un sale ossonico della serie xantenica del tipo generale:



L'ossimetilencanfora in condizioni analoghe subisce l'eterificazione dell'ossidrile ossimetilenico (= CH — OR), l'aldeide salicilica forma un composto di color rosso vino, già ottenuto da altri (1), e che non ha affatto i caratteri di un sale ossonico.

Siamo arrivati a mettere in chiaro la natura e la costituzione del sale ossonico sopra ricordato, trasformandolo in derivati della stessa serie già descritti, preparati dal bromuro di dinaftoxantidrola (2). Viene in appoggio alla nostra interpretazione l'analogia che alcune reazioni del sale d'ossonio da noi preparato mostrano con quelle sperimentate da Werner (3) sul sale ossonico da lui ottenuto trattando con biossido di manganese e acido cloridrico il β -cloral-dinafto-xantene.



La determinazione crioscopica del peso molecolare di questi composti della serie xantenica, conduce alla formula semplice sopra riportata.

Preparazione dell'aldeide β -ossinaftoica.

La preparammo dapprima col metodo dato dal Fosse (4), ma per separare l'aldeide dagli altri prodotti della reazione, si preferì alla distillazione nel vuoto l'estrazione a caldo con eteri di petrolio, dai quali si ebbe subito cristallizzata l'aldeide pura.

Nelle preparazioni successive impiegammo la reazione di Gattermann (5). Ad una soluzione di 50 gr. di β -naftolo in 100 gr. di etere anidro si aggiungono 50 gr. di cloruro di zinco fuso di recente e triturato, e il miscuglio

(1) Bishop, Claisen e Sinclair, loc. cit.

(2) R. Fosse, Bull. Soc. chim., [3], 27, 497.

(3) Ann. der Chem., 323, 310.

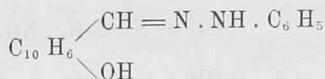
(4) Bull. Soc. chim. [3], 25, 371.

(5) Berichte, XXXI, 1149.

si raffredda completamente con acqua e ghiaccio. Dopo ciò vi si introducono 35 cc. di acido cianidrico liquido anidro e si comincia a far passare una corrente di gas cloridrico secco. Dopo mezz'ora si cessa di raffreddare, ma si fa continuare la corrente dell'acido cloridrico fino a che il liquido non sia saturo. Il cloridrato dell'aldimina, che precipita a mano a mano che gorgoglia l'acido cloridrico, si separa poi per filtrazione, si lava con etere anidro e si decompone sospendendolo in acqua e scaldando per circa mezz'ora a bagno maria. Si separa l'aldeide come un olio rosso-bruno che poi cristallizza. Si purifica dall'alcool: prismi giallognoli, talora aghi, fondenti a 81°-82.

Condensazione colla fenilidrazina e colle amine primarie.

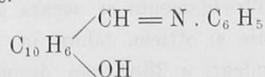
Fenilidrazone. Si fa agire in soluzione alcoolica la fenilidrazina sopra l'aldeide e si scalda per pochi minuti: col riposo si separa il derivato in lunghi aghi lucenti di color citrino. È discretamente solubile in alcool a caldo, pochissimo a freddo: si scioglie di più in acido acetico e in benzene. Puro fonde a 206°.



Analisi (1). Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	77,82	77,69	77,86
H	5,02	5,26	5,34
N	10,39	10,13	10,68

β-ossinaftiliden-anilina. Aggiungendo 1 gr. di anilina ad 1 gr. di aldeide sciolta a caldo in poco alcool, si forma una soluzione intensamente gialla che per raffreddamento depone l'anilide sotto forma di massa giallo oro splendente. Cristallizzata dall'alcool fonde a 98°-99. Si scioglie molto in benzene, meno in etere.



Analisi (2). Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	82,44	82,61	82,59
H	5,13	5,19	5,26
N	5,63	5,57	5,67

(1) Nelle determinazioni di azoto si ottengono valori giusti, come quelli sopra scritti bruciando lentissimamente la sostanza ben mescolata con ossido ramico di grana assai fine e cromato di piombo; operando come di solito possono ottenersi risultati fra loro diversissimi, come accadde anche a noi nelle analisi dapprima fatte.

Per cento:

	Trovato		Calcolato
N	7,89	8,22	10,68

(2) Vedi nota precedente. Anche per questo composto le prime analisi dettero risultati anormali.

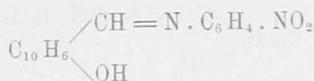
Per cento:

	Trovato		Calcolato
N	4,41	3,71	5,67

Gattermann e Horlacher danno per questi due composti rispettivamente i punti di fusione 205° e 99°; Fosse 195° e 87° (b. M.). I nostri coincidono con quelli dei due primi. Ottenemmo derivati identici sia coll'aldeide preparata col metodo di Fosse, sia secondo Gattermann. La costanza delle proprietà fisiche e della composizione ci fa ritenere che le divergenze che si trovano nella letteratura siano da riferirsi alla difficoltà colla quale dette sostanze bruciano, e non a differenze di costituzione.

A conferma di questa conclusione abbiamo preparata anche un'altra anilide, che fu pure riconosciuta corrispondere al tipo generale.

β-ossinaftiliden- p. nitroanilina. Si mescolano le soluzioni alcooliche di gr. 1,7 di aldeide e gr. 1,3 di nitroanilina. Col riposo si separa una massa cristallina rosso sangue che purificata dall'alcool caldo si ha in aghi rosso cupo con riflessi metallici verdi. È pochissimo solubile in etere, si scioglie in benzene e ne cristallizza per raffreddamento in squamette giallo rosse e per lenta evaporazione in larghe lamelle rosso-rubino, fonde a 222°.

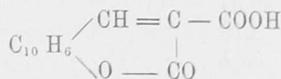


Analisi. Per cento:

	Trovato	Calcolato
N	9,17	9,59

Condensazione coll'acido malonico.

Acido 1, 2, naftocumarin-carbonico. Gr. 1 di aldeide, gr. 1 di ac. malonico e gr. 1 di ac. acetico si scaldano a bagno maria per 15-16 ore. Il liquido si fa bruno e col raffreddamento si separa una massa cristallina. Si purifica dall'alcool dal quale si ottiene talora in squamette, altre volte in aghi setacei giallognoli fondenti a 233° con decomposizione. La soluzione alcoolica, di splendida fluorescenza giallo-azzurra, è debolmente acida al tornasole.



Analisi (1). Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	70,91	70,00
H	3,25	3,33

(1) Il valore della percentuale del carbonio è un po' alto, probabilmente perchè già nella purificazione si ha incipiente decomposizione.

Azione dell'acido cloridrico secco.

A temperatura media l'acido cloridrico secco è senza azione sull'aldeide sciolta in etere. Altrimenti si comportano le soluzioni in alcool metilico ed etilico. Gr. 3,4 di aldeide si sciolsero in circa 50 cc. di alcool metilico (99 %) e nella soluzione giallo bruna, raffreddata con acqua, si fece passare una corrente di gas cloridrico secco continuando per circa mezz'ora oltre la saturazione completa. La soluzione si fa prima violacea, poi diviene di un intenso azzurro d'indaco: dal liquido si separa una massa cristallina di color verde moscone, che si lava con etere, si essicca e si mantiene qualche giorno nel vuoto in presenza di acido solforico, calce e paraffina. Contiene cloro (1); coll'acqua anche fredda si decompone; è poco solubile in etere ed in benzene anidri, solubile in acido acetico con intenso color bruno. Riscaldato verso 115° dà luogo alla formazione di goccioline, a 216-218° fonde decomponendosi.

Le trasformazioni che esso subisce nel trattamento cogli alcoli sia a freddo che a caldo, permisero di chiarirne la costituzione.

Azione dell'alcool metilico a freddo.

Gr. 1 del prodotto sopradescritto si trattano con circa 40 cc. di alcool metilico e il liquido di color azzurro intenso si lascia a sè per un'ora. Si deposita una sostanza cristallina di color azzurro cupo che si filtra e si lava con alcool metilico. Purificata ripetutamente cristallizzandola dall'alcool metilico caldo si ottiene in prismetti, appena giallognoli, fortemente rifrangenti, che fondono a 178°.

All'analisi corrispondono alla formula $C_{22}H_{16}O_2$.

Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	84,50	84,16
H	5,09	5,12

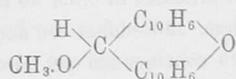
Riguardo alla costituzione di questo derivato dobbiamo prendere in considerazione che esso si ottiene decomponendo con alcool un composto clorurato intensamente colorato che presenta tutti i caratteri di un sale di osonio. Tale modo di formazione fa risaltare la analogia di questo composto con quelli ottenuti da Werner (2) facendo agire alcool metilico ed etilico sul sale ossonico preparato per ossidazione dell'ossido di β cloral-dinaftilene con MnO_2 e acido cloridrico. Werner ritiene tali composti essere degli alcoolati e, gene-

(1) Il cloro vi si trova ancora dopo che è rimasto per parecchi giorni nel vuoto nelle condizioni accennate, e anche dopo prolungato riscaldamento in stufa a 105°. Non si poterono avere valori quantitativi soddisfacenti stante la difficoltà di purificare il composto senza alterarlo.

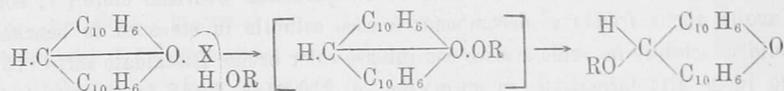
(2) Ann. der Chem. 322, 310.

ralizzando, estese ad essi la sua teoria sulle combinazioni molecolari interpretate col sussidio delle valenze laterali (1).

Secondo tale modo di vedere l'acido cloridrico anidro agendo sull'aldeide in soluzione metilica, formerebbe un cloridrato di dinaftoxantidrola e il composto ora analizzato sarebbe l'etere metilico della struttura:



Esso nascerebbe dal sale ossonico per sostituzione dell'ossialchile all'alogeno, in seguito ad una trasposizione molecolare colla quale si passa dalla forma ossonica alla pseudo:



Le prove seguenti confermano questa interpretazione.

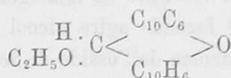
Azione dell'alcool etilico a freddo.

Volemmo riconoscere se conduceva ad un composto simile a quello ora descritto ma contenente un residuo ossietilico.

A gr. 1 del prodotto primitivo si aggiungono circa 45 cc. di alcool etilico e, come nel caso precedente, si ottiene un liquido azzurro cupo ed una sostanza cristallina. Lavata con alcool ed essiccata, fonde a 147° in un liquido torbido che si fa trasparente solo verso 180°. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente si ha in aghi setacei incolori, che all'aria si arrossano un poco: fondono a 149°.

Dall'alcool colorato in azzurro, concentrando, si ricava in piccola quantità una sostanza fondente a 202° che si forma in quantità prevalente agendo con alcool *a caldo*. Nel distillato si trova dell'aldeide acetica la cui presenza sta appunto in rapporto colla formazione di tale composto fondente a 202°.

L'analisi del derivato fondente a 149° dà valori corrispondenti all'etere etilico del dinafto-xantidrola:



Per cento:

	Trovato		Calcolato
C	84,83	84,74	84,66
H	5,24	5,25	5,52

(1) Ann. der Chem. 322, 261.

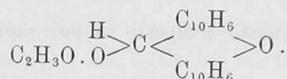
Il peso molecolare fu determinato per crioscopia in benzene, nel qual solvente la sostanza è estremamente solubile.

Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{16}O_2$
P. M. 289	326

A questi derivati xantenici spetta dunque la formula semplice finora adottata.

Picrato. Mescolando soluzioni benzeniche del composto etilico e di acido picrico, si ottiene un picrato di color rosso vivo che fonde a 241° .

Derivato acetilico. Per azione dell'anidride acetica sul nostro derivato etilico si dovrebbe arrivare ad un derivato della struttura seguente:



Ora il composto di questa configurazione è già stato preparato per altra via e se ne conoscono le proprietà (1).

Gr. 1 di dinaftoxantidrola etilico vengono scaldati a ricadere con 6 cc. di anidride acetica per un'ora. Alla soluzione fredda si aggiunge alquanto acqua; si separa un olio che dopo alcuni giorni si rapprende in una massa cristallina. Purificata dall'alcool e poi dal benzene si ottiene in aghi setacei gialli fondenti a 194° . Tanto l'analisi che le proprietà corrispondono alla formula data ed al composto già stato descritto.

Per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{16}O_2$
C	81,55	81,17
H	4,64	4,70

Trasformazione nel derivato metilico. Il derivato etilico fondente a 149° fatto cristallizzare dall'alcool metilico subisce la sostituzione del radicale alcoolico e si trasforma nell'etere metilico (178°) che prima abbiamo descritto. È da notarsi che trattando questo con alcool etilico non abbiamo potuto analogamente ottenere la trasformazione inversa.

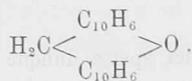
Azione dell'alcool etilico a caldo.

Questa prova ci ha fornito ancora una conferma per la costituzione da noi adottata dei composti sopra descritti e per la natura del sale ossonico che in primo luogo si forma.

Gr. 1 di sale ossonico si aggiungono a poco a poco a circa 50 cc. di alcool bollente: dopo aggiunto tutto il sale si fa bollire per circa mezz'ora. Il liquido diviene azzurro cupo mentre si deposita una massa in aghetti incolori. Si filtrano, si lavano con alcool e si fanno asciugare: gr. 0,8 di pro-

(1) Fosse, Bull. Soc. chim. [3], 27, 506.

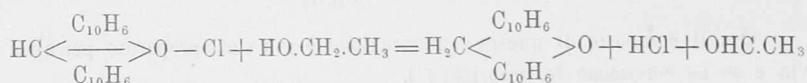
dotto greggio. Cristallizzato ripetutamente dal benzene si ha in splendidi aghi incolori fondenti a 203-204°. Corrispondono al di-naftoxantene:



Analisi. Per cento:

	Trovato	Calcolato
C	89,45	89,36
H	4,86	4,96

La formazione di questo composto si può rappresentare collo schema:



Essa avverrebbe in modo del tutto analogo a quello col quale, secondo Fosse (1), il bromuro di dinafto-xantidrolo, decomponendosi per azione dell'alcool, forma appunto il dinafto-xantene, un composto di proprietà esattamente corrispondenti al nostro.

L'alcool, di intenso colore azzurro, dal quale cristallizzò il composto, fu concentrato fino a piccolo volume e nel distillato fu, difatti, riscontrata la presenza di notevole quantità di aldeide acetica, riconosciuta sia all'odore che col reattivo di Schiff.

Agendo con alcool *a caldo* sul sale d'ossonio si forma dunque esclusivamente e con rendimento quasi teorico di-naftoxantene. Abbiamo visto che anche per azione dell'alcool *a freddo* si ha tenue quantità di questo composto, ma che la trasformazione procede prevalentemente nell'altro modo.

Picrato. Soluzioni benzeniche miste del derivato ora descritto e di acido picrico depongono un picrato in laminette giallo-rosse fondenti a 188°, che presentano tutti i caratteri del picrato di dinafto-xantene.

Altri esperimenti relativi all'aldeide β -ossinaftoica sono in corso di studio e su questi riferiremo in altra nota.

(1) Bull. Soc. chim. [3], 27, 515.