

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

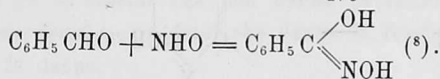
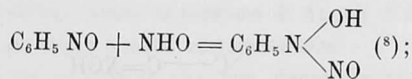
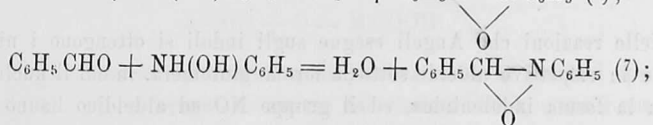
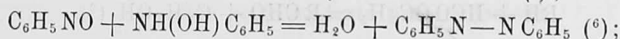
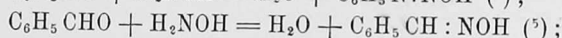
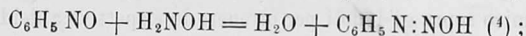
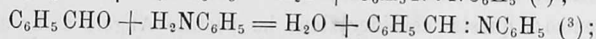
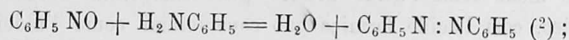
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Alcune osservazioni sulle aldeidi* (1). Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le aldeidi ed i nitroso-corpi presentano una analogia veramente sorprendente. Queste due classi di sostanze reagiscono ugualmente coll'anilina, coll'idrossilamina, colla fenilidrossilamina e colla biossiammoniaca per dare dei prodotti di condensazione che fra di loro presentano pure la più stretta somiglianza



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Bologna

(2) Berichte 7, 1638; 29, 102.

(3) Gazzetta, 1899, 1, 55.

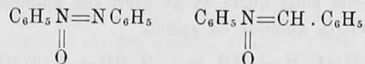
(4) Berichte 28, 1218.

(5) Per l'analogia di comportamento che esiste fra ossime e composti diazoici vedi R. Ciusa, Questi Rendiconti, XV, II, 136, 721.

(6) Berichte 30, 2278.

(7) Gazzetta 33, 1^a, 89. Recentemente Angeli (Questi Rendiconti, XV, 1^o, 480) ha dimostrato e proposto per l'azossibenzolo la formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ invece di quella comunemente attribuita sin qui $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Siccome esiste la più stretta somiglianza

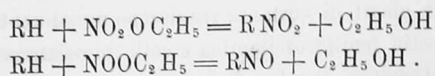
fra l'azossibenzolo e l'N-feniletero della benzaldossima, sia in rapporto alle proprietà chimiche sia alle proprietà fisiche e difatti sono capaci di dare anche soluzioni solide, così per l'N-feniletero della benzaldossima, ed in generale per gli N-eteri delle ossime si potrà prendere in considerazione una formula con l'atomo d'azoto pentavalente



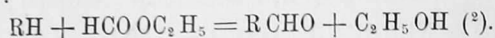
Su questo argomento, che ha un interesse anche per l'isomeria delle ossime, ho in corso alcune esperienze.

(8) Memorie R. Accademia dei Lincei, Serie V, vol. V, 105, 108.

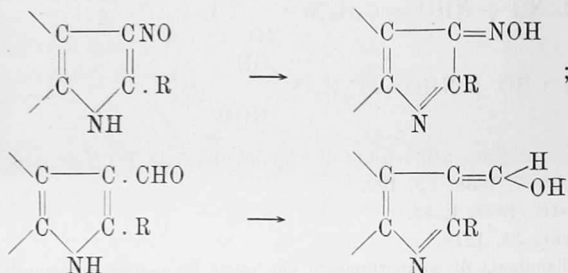
Anche un ultimo metodo di preparazione delle aldeidi scoperto da Angeli porta un'ulteriore conferma a questa analogia fra aldeidi e nitrosoderivati. È noto per le ricerche di Angeli (1), che per ottenere un nitroderivato, od un nitroso-derivato si può far agire, sul corpo nel quale si vuole ottenere la sostituzione, rispettivamente nitrato o nitrito di etile in presenza di etilato sodico:



Ora allo stesso modo come l'acido nitroso può considerarsi come l'aldeide dell'acido nitrico, così l'acido formico può considerarsi come l'aldeide dell'acido carbonico: questa considerazione ha portato Angeli a far agire gli eteri dell'acido formico sopra gl'indoli per ottenere le rispettive aldeidi: come infatti avviene:



Nelle reazioni che Angeli esegue sugli indoli si ottengono i nitrosoderivati e le rispettive aldeidi sotto la forma tautomera, in cui il nucleo indolico ha la forma indoleninica, ed il gruppo NO ed aldeidico hanno assunto rispettivamente la forma



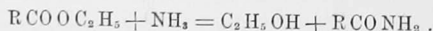
isonitroso ed ossimetilenica.

Questo fatto porge occasione ad Angeli di introdurre nella chimica il concetto di *vere aldeidi* come si può parlare di *veri nitrosocorpi*.

Vere aldeidi sarebbero quelle che contengono intatto il gruppo aldeidico CHO e come tali sono capaci di dare tutte le reazioni comuni delle

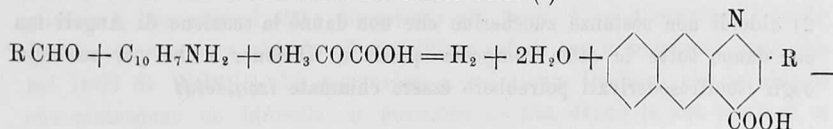
(1) Memorie R. Accademia dei Lincei, Serie V, vol. V, 115; Questi Rendic., XVI, 1°, 381.

(2) Angeli e Marchetti, Rendiconti Accademia dei Lincei, vol. XVI, 1°, 381. Questa reazione è analoga a quella colla quale da un etere con ammoniaca e con un'ammina primaria si passa alla rispettiva ammido od anilide

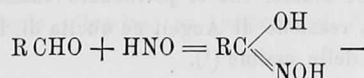


La formammide HCONH₂ si può considerare infatti come l'aminoformaldeide.

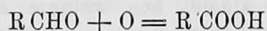
aldeidi (formazioni di ossime, semicarbazoni, aminoguanidinderivati, semiossamazoni, di basi di Schiff, di fenilidrazoni, ossidazione con formazione dell'acido corrispondente) comprese la reazione di Doebner — formazione di derivati α -sostituiti dell'acido naftocinconinico (¹)



e la reazione di Angeli — formazione dei rispettivi acidi idrossammici per addizione di una molecola di biossiammoniacca (²)



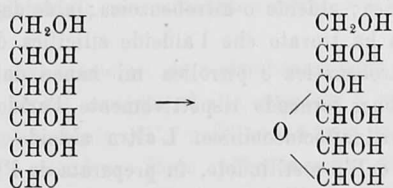
La formazione dell'acido corrispondente per ossidazione



e queste ultime reazioni di Angeli e di Doebner sono le reazioni specifiche per le aldeidi e che differenziano queste dai chetoni. Però, come è noto, non tutte le aldeidi danno la reazione di Angeli e di Doebner, mentre tutte per ossidazione danno l'acido corrispondente.

Ora tra le aldeidi che non danno la reazione di Angeli si può fare ancora una divisione: aldeidi che danno la reazione di Doebner, ed aldeidi che non la danno.

Le sostanze zuccherine aldose sono appunto quelle aldeidi che non danno la reazione di Doebner. Ciò sta in accordo colla costituzione che si ammette spettati a queste sostanze. Invece di un residuo aldeidico conterrebbero un ossigeno anidridico fra quattro atomi di carbonio consecutivi (³)



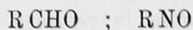
Tutte le sostanze, note sotto il nome di aldeidi, si possono quindi dividere in tre classi: 1) *Vere aldeidi* che danno tutte le reazioni delle al-

(¹) Berichte 27, 352, 2020.

(²) Memorie R. Acc. dei Lincei, Serie V, vol. V, III, 83.

(³) Che il legame anidridico sia fra quattro e non fra due atomi di carbonio consecutivi lo dimostra il fatto, trovato da Angeli, che l'aldeide glicerica reagisce colla biossiammoniacca ed è una *vera aldeide*.

deidi comprese quella di Doebner e di Angeli e paragonabile ai veri nitroso-derivati



2) aldeidi non sostanze zuccherine che non danno la reazione di Angeli ma che danno tutte le altre compresa quella di Doebner e che per analogia cogli isonitrosoderivati potrebbero essere chiamate *isoaldeidi*



3) sostanze zuccherine aldose, che si potrebbero chiamare *pseudoaldeidi* e che non danno nè la reazione di Angeli nè quella di Doebner: corrisponderebbero agli N-eteri delle ossime (1).

Per dar valore a questa classificazione occorre far vedere che quelle aldeidi che danno la reazione di Angeli, *vere aldeidi*, danno anche quella di Doebner, e che quelle aldeidi, non sostanze zuccherine, *isoaldeidi*, che non danno la reazione di Angeli, danno quella di Doebner.

Doebner stesso nell'intento di dimostrare che la sua reazione è specifica per tutte le aldeidi, ha esteso le sue ricerche alle aldeidi più svariate con risultato positivo, fra le quali ricorderò quelle che, dalle ricerche di Angeli e dei suoi allievi (2), si devono considerare come vere aldeidi: aldeide acetica, propionica, isobutirica, isovalerica, enantica, crotonica, tiglica, citro-nellale, citrale, aldolo, furfurolo, aldeide anisica, vanillica, piperonilica, cuminica e benzoica (3).

Resta a far vedere che le *isoaldeidi*, che non danno la reazione di Angeli e che non sono sostanze zuccherine, danno tutte la reazione di Doebner. Le aldeidi che non danno la reazione di Angeli si possono riferire a questi tipi fondamentali:

Aldeide salicilica; aldeide o-nitrobenzoica; aldeide pirrolica.

Doebner stesso ha trovato che l'aldeide silicilica dà la sua reazione.

L'aldeide o-nitrobenzoica e pirrolica mi hanno dato con tutta facilità la reazione di Doebner fornendo rispettivamente l'acido α -o-nitrofenilnaftocinconinico e α -pirrilnaftocinconinico. L'altra aldeide nota del tipo della pirrolica, l'aldeide dell' α -metilindolo, fu preparata da Plancher e Ponti e dà la reazione di Doebner (4).

(1) Non è improbabile che anche le δ -ossi- e le ϵ -ossialdeidi possano appartenere a questa classe.

(2) Memorie R. Accademia dei Lincei, serie V, vol. V, 107.

(3) Bericte, XXVII, 352, 2028; Annalen d. Chemie, 249, 129.

(4) Rendiconti Accademia dei Lincei, XVI, 1^o, 133. Veramente è nota ancora una altra aldeide di questo tipo, l'aldeide β -indolica (Ellinger, B. 39, 2515), che però a causa delle difficoltà di procurarmela non ho creduto di studiare sotto questo punto di vista.

Fra le aldeidi studiate da Doebner e che non danno la sua reazione si trova l'aldeide glicerica che però dà la reazione di Angeli.

Questa contraddizione è dovuta molto probabilmente al fatto che l'aldeide glicerica colla quale sperimentò il Doebner (1904) non era altro che il glicerosio, che come è stato dimostrato più tardi, è un miscuglio di molto diossiacetone e poca aldeide. Quest'ultima infatti non fu preparata pura che nel 1898 da Wohl (*). Le conclusioni a cui giunse Doebner, che le aldeidi che contengono un idrossile in posizione α - non danno la sua reazione, e che quindi gli zuccheri aldosi non danno la sua reazione per questo motivo, sono parimenti errate. Infatti l'aldeide glicolica che si può considerare come lo zucchero più semplice, che non era stata studiata sotto questo punto di vista dà, come l'aldeide glicerica, la reazione di Angeli e la reazione di Doebner.

PARTE SPERIMENTALE.

1) In un palloncino da 50 ccm. si sciolgono a caldo gr. 0,5 di aldeide pirrolica e gr. 0,4 di acido piruvico in poco alcool assoluto, al miscuglio si aggiungono gr. 0,6 di β -naftilamina sciolti in alcool assoluto ed il tutto si fa bollire a ricadere per due ore.

Dopo raffreddamento ed in parte già durante l'ebullizione si separano dei mammelloncini di una sostanza gialla, che fu purificata sciogliendola in ammoniaca e precipitandola con la quantità necessaria di acido acetico. Il precipitato si lava con alcool e con etere

gr. 0,1524 di sostanza diedero ccm. 13,8 di N misurati a 17° e 747 mm.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ Calc. N 9,72 ; Trovato 10,27.

Questo acido α - α -pirrilnaftocinconinico annerisce a 260° e fonde a 300° con decomposizione, è pochissimo solubile nei solventi organici, si scioglie immediatamente negli alcali, nei carbonati alcalini, nell'ammoniaca come pure negli acidi.

2) Quantità equimolecolari di o-nitrobenzaldeide ed acido piruvico si sciolgono in poco alcool assoluto ed alla soluzione si aggiunge una soluzione, parimenti in alcool assoluto, di β -naftilamina (una mol.). Il tutto si fa bollire per due ore a ricadere. Dopo raffreddamento si separa una sostanza bianca pulverulenta che fu purificata cristallizzandola da molto alcool.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un acido α -o-nitrofenilnaftocinconinico

gr. 0,1288 di sostanza diedero gr. 0,3286 di CO_2 e gr. 0,0460 di H_2O

$C_{20}H_{12}O_4N_2$ Calc. C: 69,76 ; H: 3,48

Trovato C: 69,58 ; H: 3,80

(*) Berichte 31, 1800.

Quest'acido cristallizza in aghetti microscopici pochissimo solubili nei solventi ordinari, si scioglie bene negli acidi, negli alcali, nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca. Imbrunisce a 260° e fonde a 265°.

3) L'aldeide glicolica fu preparata partendo dal cloroacetale, scaldandolo in tubo chiuso, ed in autoclave, a 160° con potassa alcoolica e saponificando l'ossiacetale con H_2SO_4 . Eliminando l'acido solforico con carbonato di bario e, dopo filtrazione del carbonato e solfato di bario, distillando il liquido contenente acqua, aldeide glicolica ed alcool si può separare questo ultimo dal miscuglio di aldeide e di acqua che distillano assieme (1). Una parte dell'aldeide passa pure assieme all'alcool. In questa maniera si ottiene una soluzione acquosa abbastanza concentrata di aldeide glicolica, che però volendo si può ottenere allo stato libero, e cristallina, evaporando la soluzione su anidride fosforica. Si ottengono così dei cristalli incolori che lavati con etere e sciolti in acido acetico danno con p-nitrofenilidrazina il p-nitrofenilosazone, fondente a 311° (2).

Per la reazione di Doebner fu adoperata la soluzione acquosa. A 10 cm. circa di questa soluzione si aggiungono 1 gr. di acido piruvino sciolti in 10 cm. di alcool assoluto e gr. 1,6 di naftilamina sciolti in 20 cm. di alcool assoluto; il tutto si fa bollire a ricadere per due ore. Dopo raffreddamento si separa una sostanza polverulenta che fu purificata cristallizzandola da molto alcool.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un acido α -ossimetilnaftocinconinico

gr. 0,1503 di sostanza diedero gr. 0,3910 di CO_2 e gr. 0,0591 di H_2O

$C_{15}H_{11}O_3N$ Calc. C: 71,14 ; H: 4,34

Trovato C: 70,91 ; H: 4,29

Quest'acido fonde a 255° è poco solubile nei solventi ordinari, si scioglie bene negli acidi e negli alcali, nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca.

La reazione di Angeli fu provata su alcuni ccm. della soluzione acquosa dell'aldeide aggiungendo gr. 0,5 di acido di Piloty sciolti in poco alcool e 10 cm. di potassa alcoolica al 10%. Il tutto si scalda a bagno-maria per mezzora. Acidificando con acido acetico ed aggiungendo cloruro ferrico si ha l'interna colorazione rosso ciliegia caratteristica per gli acidi idrossammici. La colorazione è intensissima anche adoperando piccolissime quantità di liquido.

Non avendo a mia disposizione maggiori quantità di aldeide non ho potuto isolare l'acido glicolidrossammico, e tanto meno farne l'idrolisi come era mia intenzione.

Mi riservo di ritornare sopra quest'argomento quando mi sarò procurato dell'altra aldeide glicola.

(1) Berichte 25, 2984.

(2) Berichte 33, 3107.