

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

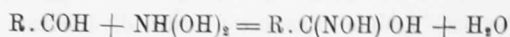
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti aldeidici* (<sup>1</sup>). Nota del Corrispondente A. ANGELI e di G. MARCHETTI.

Le numerose esperienze che finora abbiamo eseguite sopra questo argomento ci hanno condotto a stabilire che tutte le *vere aldeidi* reagiscono con la biossiammoniacca per fornire gli acidi idrossammici:



e sopra questa reazione abbiamo fondato un metodo che permette di riconoscere anche piccolissime quantità di aldeidi, di separarle dai chetoni ed anche di trasformarle nei corrispondenti acidi carbossilici (<sup>2</sup>).

Come però a suo tempo abbiamo accennato, vi sono non poche sostanze, che di solito vengono del pari considerate come aldeidi perchè forniscono ossime, idrazoni, ecc., ma che si mostrano indifferenti rispetto al nuovo reattivo: e per questa ragione noi abbiamo intrapreso una serie di ricerche sistematiche allo scopo di determinare a quali fatti sono da attribuirsi le eccezioni da noi osservate.

Le esperienze, delle quali in questa Nota giudichiamo opportuno dare un breve riassunto, sono state molto laboriose soprattutto in causa delle difficoltà che si incontrano nel procurarsi alcuni prodotti di partenza; ma a superare tali difficoltà ci venne in aiuto la cortesia di alcuni colleghi, i quali gentilmente ci inviarono alcuni campioni originali delle sostanze da loro scoperte.

Dagli esempi che seguono, come si vedrà, risulta che alcune delle sostanze da noi prese in esame sono senza dubbio da considerarsi come vere aldeidi, mentre invece altre con tutta probabilità non contengono intatto il residuo caratteristico:



il quale perciò ha dovuto prendere parte alla formazione di qualche altro aggruppamento; man mano accenneremo alla nuova forma più probabile che avrà assunta la molecola.

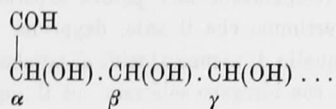
Il metodo di operare è quello che abbiamo più volte descritto.

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(<sup>2</sup>) A. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*. Stuttgart, 1908.

OSSIALDEIDI.

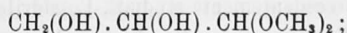
Ancora parecchi anni or sono noi avevamo osservato che il glucosio non forniva la nuova reazione; d'altra parte il dott. Ciusa (1) ha trovato che l'aldeide glicolica reagisce con tutta facilità, e per questa ragione abbiamo sottoposta all'indagine la serie dell'aldeidi ossidrilate:



allo scopo di determinare con sicurezza quale è la posizione dell'ossidrile che impedisce il compiersi della reazione; come si vedrà in seguito, la reazione incomincia a diventare negativa a partire dall'eritrosio, e da ciò si deve arguire che in questi casi l'ossidrile in posizione  $\gamma$  è quello che ostacola l'azione della biossiammoniaca.

*Aldeide glicolica.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ . — L'azione della biossiammoniaca sopra questa sostanza, come si è detto, è stata studiata lo scorso anno dal dott. Ciusa; il prodotto che si forma presenta le reazioni degli acidi idrossammici e perciò essa si deve considerare come una vera aldeide.

*Aldeide glicerica.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COH}$ . — Ancora qualche anno addietro uno di noi aveva osservato che la biossiammoniaca reagisce sopra il liquido che si ottiene per diretta ossidazione della glicerina; siccome però in questo caso si ottiene un miscuglio complesso nel quale potevano essere contenute anche altre aldeidi diverse dalla glicerica, così abbiamo giudicato opportuno ripetere l'esperienza sopra un prodotto che presentasse tutte le garanzie di purezza volute. E perciò siamo partiti dall'aldeide glicerica preparata decomponendo l'acetale:



e noi porgiamo i più sentiti ringraziamenti al *chrmo* prof. A Wohl che ha messa a nostra disposizione una piccola quantità di questa costosa sostanza da lui scoperta.

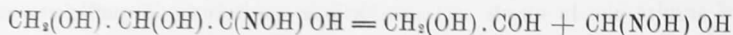
Seguendo le norme date da questo autore, l'acetale venne decomposto con acido solforico diluito e così si ottenne una soluzione acquosa dell'aldeide libera sopra la quale facemmo reagire l'acido benzolsolfidrossammico (2) in presenza di idrato sodico. Il liquido, acidificato con acido acetico, venne in seguito trattato con soluzione di acetato di rame, il quale determina la formazione di un voluminoso precipitato di colore verde erba. Raccolto sopra

(1) Gazzetta Chimica, 38 (1907), vol. II, pag. 538.

(2) Questo prodotto viene fabbricato dalla casa Th. Schuchardt, Görlitz.

filtro e lavato abbondantemente con acqua, per successiva aggiunta di una goccia di acido solforico diluito e di percloruro di ferro, dà un liquido intensamente colorato in rosso violetto; segno non dubbio che si è formato l'acido idrossammico.

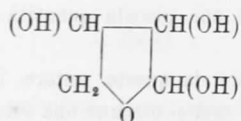
Siccome il precipitato del sale ramico tratteneva molta acqua e noi operavamo nella stagione invernale, per asciugarlo più presto lo ponemmo in una stufa la cui temperatura non poteva superare certamente 50°; ma dopo poco tempo avvertimmo che il sale, dapprima inodoro, sviluppava un odore che ricordava quello di alcune aldeidi alifatiche. In seguito lo decomponemmo egualmente con idrogeno solforato, ed il liquido, separato dal solfuro di rame, venne evaporato nel vuoto. Si ottenne così un prodotto incolore, cristallino che possiede i caratteri e la composizione dell'acido formidrossammico. Esso rappresenta senza dubbio un prodotto di idrolisi che ha subito l'acido gliceridrossammico per azione del calore:



Non si è potuta ripetere l'esperienza perchè avevamo esaurita la provvista di acetale; ma il risultato dimostra egualmente ed in modo non dubbio che l'aldeide glicerica contiene nella sua molecola il residuo — COH.

Venne in seguito presa in esame una triossialdeide, e come tale scegliemmo un aldotetrosio, il

*d-Eritrosio.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ . — Venne preparato seguendo il metodo descritto da Otto Ruff, per azione dell'acqua ossigenata, in presenza di acetato ferrico, sopra l'arabonato di bario (<sup>1</sup>). Il prodotto così ottenuto si trattò nel solito modo con acido benzolsolfidrossammico in presenza di alcali: ma il liquido non presentava le reazioni caratteristiche degli acidi idrossammici e perciò la sostanza, contrariamente a quanto si ammette, molto probabilmente non contiene più intatto il residuo aldeidico; a differenza dei due casi precedentemente studiati, l'ossidrile in posizione  $\gamma$  determina la formazione di un nuovo assetto che potrebbe avere la seguente forma:

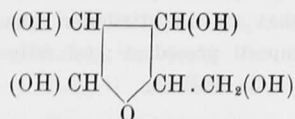


nel quale, come naturalmente anche in quelli che seguono, non si tiene conto della configurazione.

Reazione negativa si ebbe pure con un aldopentoso, il

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, XXXII, 3674.

*l*-Arabinosio.  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$  e perciò anche a questa sostanza si è condotti ad attribuire una formola analoga alla precedente;



la quale giustificherebbe anche la facilità con cui queste sostanze forniscono furfurolo.

La soluzione dell'arabinosio, trattata nel solido modo con acido benzolsolfidrossammico in presenza di alcali, ed in seguito acidificata con acido acetico, per aggiunta di acetato di rame dà un lieve precipitato; ma da gr. 0,70 di arabinosio si ebbero solamente gr. 0,07 di sale di rame, dovuto probabilmente a prodotti aldeidici formatisi per azione degli alcali ovvero contenuti come impurezze nel prodotto di partenza. Ad ogni modo, per assicurarci che l'arabinosio non viene modificato, prendemmo un gr. di questa sostanza, proveniente da Kahlbaum, e lo trattammo con gr. 1,5 di acido benzolsolfidrossammico; reso alcalino con potassa si riscaldò lievemente a b. m. Il liquido ottenuto venne trattato con soluzione acetica di p-bromofenilidrazina, secondo le prescrizioni di Emilio Fischer<sup>(1)</sup>; si ebbe così un abbondante precipitato costituito del p-bromofenilidrazone mescolato con benzolsolfinato di p-bromofenilidrazina. Per separare l'idrazone da questo sale, si trattò il precipitato con soda: si raccoglie sopra filtro, si lava con acqua e poi si ricristallizza dall'alcool. Il prodotto così ottenuto è perfettamente identico a quello che per il confronto preparammo direttamente dall'arabinosio e p-bromofenilidrazina.

*Glucosio.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ . — Per le nostre esperienze ci servimmo di un magnifico prodotto proveniente da Kahlbaum. Il risultato anche in questo caso fu negativo, sia operando sopra soluzioni recenti, come anche sopra quelle preparate da parecchi giorni. Con il percloruro non si ha la caratteristica colorazione violetta e con acetato di rame si nota appena un lieve intorbidamento; dobbiamo però subito avvertire che lo stesso intorbidamento si osserva anche quando invece di glucosio si adopera levulosio cristallizzato di Kahlbaum. Nel dubbio che avesse potuto formarsi egualmente un acido idrossammico, ma che per la particolare struttura del prodotto non presentasse le solite reazioni che sono caratteristiche di questi acidi, giudicammo opportuno stabilire che il glucosio rimane realmente inalterato. A tale scopo un grammo di glucosio venne trattato con gr. 1,2 di acido benzolsolfidrossammico, c. c. di acqua e c. c. 5

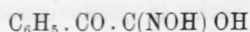
(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, XXVII, 2491.

di soluzione di potassa al 50 %; dopo un'ora, si tratta nel solito modo con acido acetico e fenilidrazina e si ricavarono gr. 1,6 di fenilglucosazone. Ciò dimostra che il glucosio non prende parte alla reazione e rende probabile che anche a questa sostanza sia da attribuirsi una costituzione analoga a quella stabilita per i composti precedenti; tal fatto giustificherebbe la formula di struttura proposta da Tollens.

#### CHETOALDEIDI.

Naturalmente anche per questo gruppo di sostanze, abbiamo impiegato composti nei quali il residuo chetonico è situato in differenti posizioni rispetto al gruppo aldeidico ed anche in questo caso i risultati sono stati molto diversi fra di loro.

*Fenilgliossal.*  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COH$ . — Lo preparammo secondo le indicazioni di Pechmann, partendo dall'isonitrosoacetofenone. Venne trattato in presenza di acqua con le quantità calcolate di acido benzolsolfidrossammico e soda caustica, operando sopra piccole porzioni per volta. Dopo aggiunta di acido acetico, il liquido si colora intensamente in violetto; con percloruro di ferro e con acetato di rame fornisce un abbondante precipitato verde giallognolo che venne lavato con molta acqua. Per avere l'acido libero si fa passare una corrente di idrogeno solforato nel sale sospeso in acqua, ed il liquido separato dal solfuro di rame si evapora nel vuoto. Si ottiene così uno sciroppo impregnato di cristalli che vennero purificati dal benzolo bollente in cui sono pochissimo solubili; i cristalli più belli fondono verso  $128^\circ$ , danno in modo marcatisimo con percloruro di ferro la reazione degli acidi idrossammici e con acetato di rame forniscono un precipitato giallo verde. Ma l'acido è oltremodo alterabile e per quanto si purifichi dal benzolo ovvero da poca acqua, si ottiene sempre inquinato da una piccola quantità di resina che non ci permise di avere dati analitici perfettamente soddisfacenti; tuttavia non v'ha dubbio che si tratti dell'acido idrossammico:



e perciò le chetoaldeidi che contengono il carbonile chetonico in posizione  $\alpha$  si devono riguardare come vere aldeidi.

*Formilacetofenone.*  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  ovvero  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH = CH(OH)$ . — Ottenuto dall'acetofenone e formiato di amile. Non fornisce le reazioni degli acidi idrossammici e questo fatto costituisce un'altra prova che queste sostanze sono da considerarsi come derivati ossimetilenici conformemente alla seconda formula.

*Aldeide levulinica.*  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$ . — Un campione di questa interessante sostanza ci venne gentilmente regalato dal suo scopritore, il prof. Harries dell'Università di Kiel. Anche questa sostanza sottoposta al solito trattamento non fornì la reazione degli acidi idrossammici;

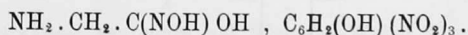
ciò rende probabile che il residuo aldeidico abbia concorso a dare alla molecola un nuovo assetto.

*Glucosone.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$ . — La soluzione di questo composto, ottenuto dal corrispondente glucosazone col metodo descritto da Emilio Fischer, ha fornito del pari reazione negativa. E siccome, come prima si è visto, il carbonile prossimo al gruppo aldeidico non impedisce l'addizione della biossiammoniaca, ne viene di conseguenza che anche in questo caso la reazione è ostacolata da un ossidrile, e probabilmente da quello in posizione  $\gamma$ .

#### ALDEIDI CONTENENTI AZOTO.

Le sostanze di queste serie sono ancora note in piccolo numero, e perciò le nostre esperienze hanno dovuto limitarsi a pochi esempî scelti fra i più facilmente accessibili. E dobbiamo subito avvertire che, in questi casi, sembra che le ordinarie reazioni che servono a caratterizzare gli acidi idrossammici che dovrebbero formarsi vengano turbate dall'azoto che contengono; così p. e. finora non ci fu possibile avere i sali di rame; ciò può dipendere dal fatto che l'azoto rende ancora più debole il carattere acido già per conto proprio debolissimo di questi composti, ovvero dalla formazione di prodotti complessi che non presentano più i caratteri degli ordinari sali di rame.

*Aminoacetaldeide.*  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COH}$ . — La soluzione del cloridrato di questa base venne preparata dal corrispondente acetale seguendo le prescrizioni date da Emilio Fischer, e si trattò nel solito modo con la quantità calcolata di acido benzolsolfoidrossammico ed operando rapidamente con eccesso di soda al 10%. Si forma tosto un precipitato bianco caseoso che si ridiscioglie completamente per riscaldamento a b. m. Il liquido acidificato con acido acetico venne trattato con acido picrico e così si ottiene un abbondante precipitato giallo che fonde verso 108° con decomposizione. All'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dal picrato:

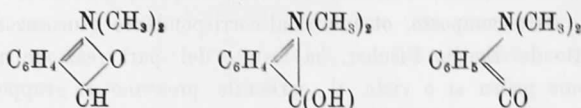


*Aldeide  $\delta$ -amminovalerianica.*  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ . — Anche questa sostanza reagisce con la biossiammoniaca, come ha trovato Rimini (1) ancora parecchi anni or sono.

*p-Dimetilamminobenzaldeide.*  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$ . — Anche questa sostanza non presenta le reazioni degli acidi idrossammici, e, dopo averla trattata nel solito modo con acido benzolsolfoidrossammico si riottiene inalterata. Questa è la prova più sicura che la sostanza non prende parte alla reazione. Ciò renderebbe dunque probabile che anche questo composto non contenga intatto il residuo — COH; ma in questo caso riesce alquanto diffi-

(1) Questi Rendiconti, 10 (1901), 1° sem., pag. 355.

cile l'indagare quale sia il nuovo assetto che avrà assunto la molecola. Le possibilità sono numerose, come p. e. le seguenti:

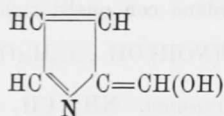


nel residuo aromatico delle quali sarebbero contenuti due doppi legami come nei chinoni. Bisogna però subito notare che secondo la terza formola, la sostanza dovrebbe presentare talune delle reazioni che sono proprie dei chetoni, e che in questi ultimi anni sono state studiate sopra tutto per opera di Standinger.

Come gentilmente mi comunica il prof. Franz Sachs di Berlino, farò notare che questa aldeide purificata per cristallizzazione si presenta sempre giallognola e che conserva lo stesso colore anche quando si distilla nel vuoto.

A questo riguardo crediamo opportuno di porre in rilievo che, in generale, non presentano la nuova reazione nessuna delle aldeidi che si preparano col metodo di Reiner e Tiemann, vale a dire per azione del cloroformio in presenza di alcali. Reazione negativa si ebbe infatti anche con le ossialdeidi aromatiche, mentre invece reagiscono gli eteri corrispondenti. Non è quindi escluso che, almeno nelle condizioni in cui si opera, anche queste sostanze non contengano più il residuo aldeidico intatto.

*Aldeidi pirroliche ed indoliche*, che del pari vengono preparate per azione del cloroformio e potassa sopra gli indoli e pirroli. Anche queste sostanze non reagiscono con la biossiammoniaca, ed ancora lo scorso anno <sup>(1)</sup> abbiamo dimostrato che tali composti sono con tutta probabilità da riguardarsi come derivati ossimetilenici, p. e.



perchè si possono preparare anche per azione degli eteri formici in presenza di sodio metallico.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti 16 (1907), 1° sem., pag. 382.