

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

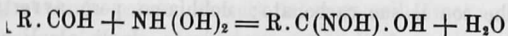
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

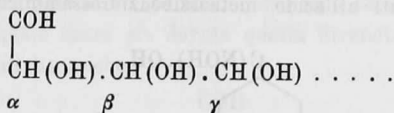
1909

Chimica. — *Nuove ricerche sopra i composti aldeidici* ⁽¹⁾.
Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. V. CASTELLANA.

In una Nota pubblicata recentemente sopra questo stesso argomento ⁽²⁾ abbiamo dimostrato che non tutte le ossialdeidi alifatiche reagiscono con la biossiammoniaca per formare i corrispondenti acidi idrossammici:



e che il compiersi della reazione è intimamente collegato con la posizione del gruppo ossidrilico rispetto al residuo ossidrilico:



Quando l'ossidrilico si trova in posizione α oppure β , la reazione procede in modo normale; negli altri casi invece riesce negativa e quindi bisogna ammettere che la molecola di tali sostanze abbia assunto un nuovo assetto in modo da non contenere più intatto il residuo aldeidico. Per maggiore chiarezza, ricorderemo nuovamente che noi operiamo sempre in soluzione alcalina e che impieghiamo il cloruro ferrico per svelare l'acido idrossammico eventualmente formatosi (colorazione violetta).

Proseguendo i nostri studi, abbiamo estesa la nuova reazione alle ossialdeidi cicliche, ed abbiamo incominciato da quelle aromatiche, come le più facilmente accessibili. Ancora qualche tempo addietro abbiamo fatto delle ricerche in proposito ed abbiamo anche accennato che la reazione riesce negativa con l'aldeide salicilica, con l'aldeide paraossibenzoica ed anche con la vaniglina, senza però voler indagare a quale causa fosse dovuto il non compiersi della reazione.

Nel caso dell'aldeide salicilica si poteva ammettere che l'ossidrilico in posizione orto ostacolasse l'azione della biossiammoniaca, come avviene p. e. per la ortonitrobenzaldeide; ma questa spiegazione si presenta subito come poco plausibile per il fatto che l'etere etilico dell'aldeide salicilica reagisce con grande facilità.

Un'altra causa si poteva attribuire all'ossidrilico fenico, giacchè anche i fenoli stessi reagiscono per conto loro con la biossiammoniaca, però in pic-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.

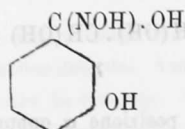
⁽²⁾ Questi Rendiconti, XVII (1908), 2° sem., pag. 360.

cola parte, per dare prodotti talora colorati ovvero che si colorano per azione dell'ossigeno dell'aria.

Per portare un nuovo contributo allo studio di queste trasformazioni era quindi necessario eseguire uno studio sistematico, come si è fatto per le aldeidi della serie alifatica; e noi dobbiamo essere grati al prof. H. Pauly dell'Università di Würzburg, il quale ha facilitato il nostro compito inviandoci alcuni campioni di aldeidi, talune delle quali da lui stesso preparate per la prima volta.

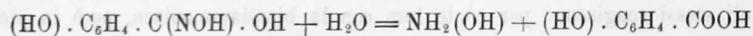
Diremo subito che ottenemmo reazione negativa con l'aldeide protocatechica ed anche con il suo carbonato; dobbiamo però avvertire che quest'ultima sostanza viene facilmente saponificata dagli alcali e che perciò, con tutta probabilità, questo caso rientra nel precedente.

Invece la reazione si compie in modo netto con la metaossibenzaldeide, e così siamo pervenuti all'acido metaossibenzidrossammico che ancora non si conosceva:



Operammo nel solito modo: alla soluzione acquosa ed alcalina della metaossibenzaldeide aggiungemmo acido benzosolfidrossammico in lieve eccesso; si nota un lieve riscaldamento e si osserva un debolissimo sviluppo di protossido di azoto; segno questo, come è noto, che la biossiammoniaca che si libera reagisce con l'aldeide presente. Siccome contemporaneamente si forma un po' di resina, giudicammo in questo caso opportuno di eliminare la maggior parte dell'acido benzosolfonico che ha preso origine, aggiungendo una soluzione satura e bollente di idrato di bario ⁽¹⁾. Il liquido filtrato venne trattato con acido cloridrico diluito fino a che accenna a colorare in rosso la carta di metilorange, estratto un paio di volte con poco etere e successivamente con etere acetico. Per evaporazione di questo solvente si ottengono magnifici cristalli del nuovo acido: fonde verso 72° ed a caldo è molto solubile anche nell'acqua. Fornisce un sale di rame colorato in verdognolo, all'aria si colora in roseo e con cloruro ferrico dà una intensa colorazione violetta.

Bollito con acido solforico diluito viene facilmente idrolizzato e si ottiene idrossilammina che rimane sciolta nel liquido ed acido metaossibenzoico:



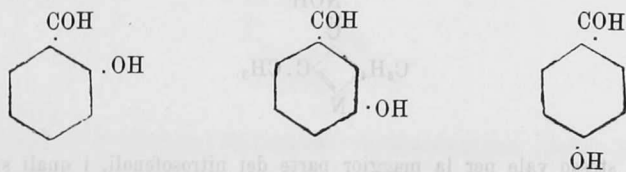
⁽¹⁾ Impiegando la quantità teorica di potassa caustica non si forma resina e l'acido formatosi si può anche precipitare per mezzo dell'acetato di rame.

che è identico ad un preparato che preparammo espressamente per il confronto.

Finora era noto solamente l'acido salicilidrossammico che venne preparato da Jeanrenaud (1) per azione del salicilato di metile sopra una soluzione acquosa di idrossilammina in presenza di potassa; e lo stesso autore ha trovato che, a parità di condizioni, non forniscono i corrispondenti acidi idrossammici gli eteri degli acidi metaossibenzoico e paraossibenzoico, giacchè vengono saponificati dall'alcali prima ancora di reagire con l'idrossilammina. Noi però, operando in soluzione alcoolica di idrossilammina, in presenza di etilato sodico, abbiamo potuto ottenere dal metaossibenzoato etilico un acido idrossammico che è identico a quello precedentemente descritto, preparato dall'aldeide metaossibenzoica. Il rendimento è quantitativo.

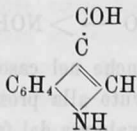
Sopra la sua natura non può quindi sorgere dubbio di sorta.

Sarebbe ancora prematuro, perchè ci mancano tutti i dati necessari, il voler stabilire a quale causa sia dovuta questa diversità di comportamento delle tre ossialdeidi benzoiche:



rispetto alla biossammionica; a questo riguardo però dobbiamo subito rammentare che già nella precedente comunicazione abbiamo espressamente posto in rilievo che, come risulta dalle esperienze finora da noi eseguite, non presentano la nuova reazione nessuna delle aldeidi che si preparano col metodo di Reimer e Tiemann, vale a dire per azione del cloroformio in presenza di alcali. È noto infatti che la sola aldeide metaossibenzoica non si può ottenere per mezzo di questa reazione.

Anche le aldeidi del gruppo del pirrolo e dell'indolo, che si possono preparare in modo analogo facendo agire su i pirroli e gli indoli cloroformio e potassa non forniscono i corrispondenti acidi idrossammici (2); ma l'aldeide metilindolica

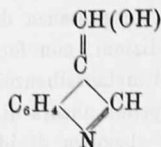


noi riuscimmo anche ad ottenerla sotto forma di sale sodico per azione

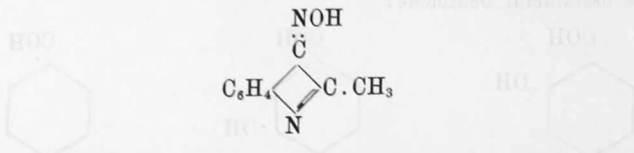
(1) Berliner Berichte XXII (1889), 1270.

(2) Angeli, questi Rendiconti, XVI (1907), 1° sem., pag. 382.

del formiato di amile in presenza di etilato sodico sopra l' α -metilindolo; questo fatto, come abbiamo già detto, rende molto probabile che la sostanza sia da considerarsi come un derivato ossimetilenico della forma:



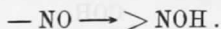
A questo riguardo, data l'analogia che esiste fra aldeidi da una parte e nitrosoderivati dall'altra, crediamo opportuno accennare che il comportamento di questi composti aldeidici trova quasi riscontro in quello di taluni nitrosoindoli e nitrosifenoli (e naftoli). Come noi abbiamo dimostrato i primi sono da considerarsi come ossime, quale p. e. il nitrosometilindolo:



e che lo stesso vale per la maggior parte dei nitrosifenoli, i quali si comportano come chinonossime, p. e.

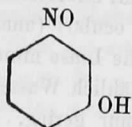


In questi casi, come si vede subito, è l'idrogeno imminico degli indoli, ovvero quello ossidrilico dei fenoli, che determina il nuovo assetto nella molecola e che toglie a questi composti i caratteri dei veri nitrosoderivati, perchè concorre a formare un gruppo ossimnico:



Non è quindi improbabile che anche nel caso delle ossialdeidi aromatiche si verifichi un fatto analogo, dovuto alla presenza dell'idrogeno ossidrilico; e questa supposizione verrebbe avvalorata dal fatto che gli eteri alchilici delle ossialdeidi aromatiche, vale a dire di quelle che non contengono più l'idrogeno ossidrilico, reagiscono tutti in modo normale con la biossammionica per formare i corrispondenti acidi idrossammici. La reazione riesce positiva solamente quando l'ossidrilico si trova in posizione meta rispetto al gruppo

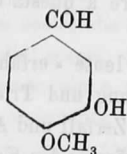
aldeidico: per analogia è quindi da aspettarsi che il metanitrosufenolo, che ancora non è stato preparato,



debba possedere i caratteri dei veri nitrosocomposti e non quelli delle chinossime.

Le esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di verificare se le nostre previsioni sono esatte.

Accenneremo infine che a differenza della vaniglina, l'isovaniglina fornisce la reazione positiva; quest'ultima sostanza



come è noto, è un derivato dell'aldeide metaossibenzoica mentre la prima deriva dalla isomera para.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

V. — IMBIBIZIONE DELLALENTE NEI LIQUIDI OCULARI.

Dalle ricerche di Hofmeister ⁽²⁾ e di altri ⁽³⁾, risulta che l'imbibizione in soluzioni saline decorre in modo diverso da quella in acqua o in vapor d'acqua. Molte ricerche possono esser fatte a questo proposito: si può, scelto un sale qualsiasi, o più generalmente un qualsiasi elettrolito, indagare l'imbibizione in soluzioni variamente concentrate di esso; ovvero, studiare il processo d'imbibizione in soluzioni equivalenti di vari sali (nei quali l'anione rimanga lo stesso e variino i cationi, o rimanga lo stesso il catione e variino gli anioni), acidi e basi, ecc. Per ora noi abbiamo studiato solamente l'imbibizione della lente in soluzioni variamente concentrate di cloruro sodico.

⁽¹⁾ Dal laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Arch. f. exper. Path. u. Pharmak., XXVIII, pag. 210, 1891.

⁽³⁾ Ved. W. Pauli. Ergebn. der Physiol., VI. Jahrg., pag. 105, 1907.