

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

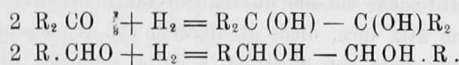
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

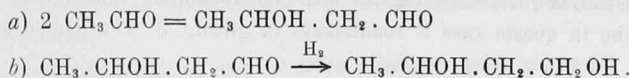
Chimica. — *Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli* ⁽¹⁾. Nota di R. CIUSA e A. MILANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La formazione di α -glicoli bisecondari per riduzione delle aldeidi corrisponde alla riduzione pinaconica dei chetoni



Moureau ⁽²⁾ per riduzione dell'aldeide acetica con amalgama di magnesio, e Fossek e Swoboda ⁽³⁾ per azione della potassa alcoolica su altre aldeidi della serie grassa, ottennero i corrispondenti α -glicoli.

Tischtschenko e Grigorjew ⁽⁴⁾ ripetendo le esperienze di Moureau, e Lieben e allievi ⁽⁵⁾ quelle di Fossek, ottennero invece i corrispondenti β -glicoli (insieme con altri composti derivanti da questi β -glicoli). Tali β -glicoli prendono origine, secondo i detti autori, per riduzione dell'aldolo che si forma nella prima fase della reazione



Nel \S trattato di chimica organica Meyer-Jacobson ⁽⁶⁾, riferendosi alle ricerche di Kling e Roy ⁽⁷⁾, si dà, come metodo di preparazione dei β -glicoli, la riduzione delle aldeidi con amalgama di magnesio, in soluzione benzolica.

Ma che sia possibile anche per le aldeidi la riduzione pinaconica, lo dimostra il fatto che l'aldeide benzoica ⁽⁸⁾ ed anisica ⁽⁹⁾, per riduzione, forniscono, oltre ai corrispondenti alcoli primari, rispettivamente l'idro- e l'isoidrobenzoico, e l'idro- e isoidroanisico; anche l'acido gliossilico, per riduzione, dà il corrispondente α -glicole bisecondario: l'acido racemico ⁽¹⁰⁾.

Avendo avuto bisogno di preparare per alcune ricerche, il glicole 2, 3-butilenico, abbiamo voluto vedere se, per riduzione con amalgama di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Compt. rend., 134, 472; Centralbl., 1902, II.

⁽³⁾ Monatshefte, 4, 664; 11, 389.

⁽⁴⁾ Centralbl., 1906, II, 1555; 1556.

⁽⁵⁾ Monatshefte, XVIII, 68.

⁽⁶⁾ Lehrbuch d. organischen Chemie, I, 663.

⁽⁷⁾ Bull, I (1907), 696.

⁽⁸⁾ Ann., 151, 36.

⁽⁹⁾ Zinin, Ann., 123, 125; Fittig e Ammann, Ann. 168, 67.

⁽¹⁰⁾ Genuesse, Bull. (3), 7, 226.

magnesio dell'aldeide acetica, fosse possibile ottenere l' α -glicole, che Moureaux aveva già ottenuto e che invece non avevano ottenuto i successivi sperimentatori. Nelle condizioni d'esperienza che saranno descritte più avanti, noi abbiamo potuto ottenere il glicole cercato, con un rendimento che non ha mai superato il 4 %: ciò spiega assai facilmente l'insuccesso di Tischtschenko.

L' α -glicole butilenico simmetrico fu riconosciuto al suo punto di ebullizione, ed al punto di fusione dei suoi due fenil-uretani (¹). Inoltre, perossidazione con acqua di bromo alla luce, diede il diacetile (²), riconosciuto dal colore, dal punto di fusione della sua diossima, e dalla proprietà di quest'ultima di dare, coi sali di nichel, la caratteristica nichel-diossimina rosso-scarlatta.

Come ha dimostrato Tschugaeff, sono le gliosime che sono capaci di dare le diossimine (³).

Il glicole 3, 4-exilenico si può ottenere allo stesso modo per riduzione dell'aldeide propionica: è un liquido denso, incolore, bollente a 233-234° e solubile in acqua in tutte le proporzioni. Per ossidazione con acqua di bromo, questo glicole ci ha fornito il dipropionile, riconosciuto al punto di fusione della sua diossima, ed alla proprietà di quest'ultima di fornire una nicheldiossimina rossa-scarlatta, ed una platodiossimina verde-scura.

Anche in questo caso il rendimento in glicole 3, 4-exilenico è molto piccolo: 5-6 %.

L'aldeide benzoica, per riduzione con amalgama di magnesio, ci ha dato, come era da aspettarsi, l'idro- e l'isoidrobenzoino (⁴).

Nella riduzione dell'aldeide acetica abbiamo inoltre osservato la formazione di notevoli quantità di alcool etilico, aldolo (⁵) e del glicole 2,4-butilenico (prodotto di riduzione dell'aldolo) bollente a 203-204°; quest'ultimo forma anzi il prodotto principale della reazione.

(¹) I glicoli in questione, R.CHOH.CHOH.R, contengono due atomi di carbonio asimmetrico: dei due fenil-uretani, quindi, uno sarà sdoppiabile, e l'altro no. È interessante notare come, per riduzione dell'acido gliossilico, Gennresse abbia ottenuto solamente l'acido racemico. Vedi Nota precedente.

(²) Il bromo in soluzione acquosa, alla luce, ossida il gruppo >CHOH a carbonile; l'acido lattico, tartarico, mandelico, la glicerina, mannite e glucosio vengono ossidati rispettivamente ad acido piruvico, formilgliossilico, fenilgliossilico, gliceroso, mannosio e glucosone; l'acido citrico fornisce pentabromoacetone. Si tratta di una vera reazione fotochimica, sulla quale verrà riferito quanto prima.

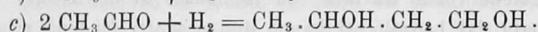
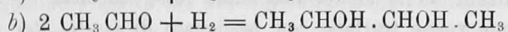
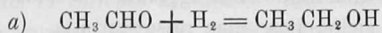
(³) Tschugaeff, Z. f. an. Chem., 46, 144; Berichte, 38, 2520.

(⁴) Recentemente, J. Böescken e G. H. van Senden, per riduzione dell'enantolo ottennero insieme con alcool etilico corrispondente, il glicole (C₆H₁₃CHOH)₂, che assai facilmente è un α -glicole. *Recueil d. travaux chimiques*, di I. P. B., XXXII, 26.

(⁵) Siccome a 120° l'aldolo, per disidratazione dà aldeide crotonica, così, per distillazione a pressione ordinaria del prodotto di riduzione dell'aldeide acetica, si ottengono grandi quantità di aldeide crotonica. Corrispondentemente, per l'aldeide propionica si ottiene l'etil-metilacroleina.

I prodotti corrispondenti si hanno anche nella riduzione dell'aldeide propionica. Il glicole $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, che si forma per riduzione dell'aldolo, passa a 214° ⁽¹⁾, ed il glicole cercato distillò, come si è detto, 20° più sopra ⁽²⁾. Anche in questo caso il prodotto principale della reazione è il β -glicole bollente a 214° .

La ragione di tutto ciò è chiara. Le aldeidi, per azione dell'amalgama di magnesio, possono reagire principalmente in tre modi diversi: *a*) riduzione ad alcool primario; *b*) riduzione ad α -glicole bisecondario (riduzione pinaconica); *c*) condensazione ad aldolo (quelle che lo possono fare), e riduzione successiva dell'aldolo a β -glicole ⁽³⁾:



Queste reazioni procedono con velocità differenti, ed il rapporto fra le quantità di alcool primario, α -glicole e β -glicole dipende appunto dal rapporto di tali velocità. Siccome le aldeidi della serie grassa si condensano ad aldolo con la massima facilità, sia in ambiente acido, sia in ambiente alcalino, così sarà l'aldolo che si formerà in maggior quantità; quindi anche il rispettivo prodotto di riduzione, il β -glicole, formerà il prodotto principale della reazione.

Come conclusione ci pare si possa affermare, però, che tanto le aldeidi quanto i chetoni, per riduzione, possono dare origine ad ortoglicoli; soltanto che, per le aldeidi, il rendimento è sempre assai piccolo.

a) Aldeide acetica. — Alla soluzione di gr. 100 di aldeide acetica in 200 gr. di etere ordinario si aggiungono, raffreddando fortemente con ghiaccio, a piccole porzioni per volta, 250 gr. di amalgama di magnesio al 2%. L'operazione dura tre giorni. Si acidifica quindi leggermente con acido solforico diluito; ed il liquido etereo, dopo lavato prima con bisoflto, poi con soluzione concentrata di carbonato potassico, e seccato con solfato sodico, si distilla a bagno-maria. Il liquido denso, giallognolo, che rimane, si sottopone alla distillazione frazionata. Si raccolse con cura la porzione bollente a 180 - 190° che conteneva il liquido cercato.

⁽¹⁾ Monatshefte, 19, 157.

⁽²⁾ Haworth e Perkin (Soc., 65, 598) descrivono il glicole 1,6-xilénico come un liquido oleoso, bollente a 235 - 240° .

⁽³⁾ Non bisogna dimenticare che la reazione fra le aldeidi e l'amalgama di magnesio è certamente una delle più complicate della chimica organica, per il numero di prodotti che ne derivano. Noi qui ci limitiamo solamente a considerare i prodotti più importanti. Vedi Tschitschenko, Centralbl., 1906, II, 1350, per ciò che si riferisce ai prodotti di condensazione delle aldeidi.

Ripetendo la distillazione, si riuscì ad ottenere 4 gr. circa di un liquido incolore, bollente a 184-186°, che era il glicole 2,4-butilenico puro.

Per identificarlo, una parte venne ossidata con bromo, esponendo alla luce diretta del sole una soluzione acquosa di dimetilglicole (1 mol.) e acqua di bromo (2 mol.).

Dopo un giorno, il liquido, leggermente colorato in giallo, fu trattato prima con acido solforoso, poi saturato con cloruro sodico e quindi distillato. Colle prime gocce passa il diacetile. Per aggiunta di una soluzione di cloridrato d'idrossilamina neutralizzato con carbonato sodico, si separa la dimetilgliossima fondente a 243°. La dimetilgliossima aggiunta alla soluzione bollente di acetato di nichel, dà la nichel-diossimina rosso-scarlatta.

Un'altra porzione venne trattata con isocianato di fenile. Per cristallizzazione frazionata dal benzolo, si hanno due prodotti fondenti rispettivamente a 200° e 175°, identici rispettivamente ai due fenil-uretani ottenuti dallo stesso glicole da G. Ciamician e P. Silber (1).

b) *Aldeide propionica*. — A 50 gr. di aldeide propionica, diluiti in 100 gr. di etere, vennero aggiunti circa 200 gr. di amalgama di magnesio al 2%, durante tre giorni: bisogna raffreddare fortemente con ghiaccio. L'etere distillato dopo la reazione, e che conteneva una discreta quantità di aldeide inalterata, venne posto a reagire ulteriormente. La soluzione eterea, finita la reazione, trattata come per l'aldeide acetica, per evaporazione lascia indietro un olio denso, giallognolo, che fu sottoposto alla distillazione frazionata. Furono raccolte con cura le porzioni bollenti a temperature superiori a quelle del β -glicole (p. eb. 214°), e precisamente le porzioni bollenti a 224-228°, 228-230°, 230-234°, 234-240° e 240-250°. Ciascuna di queste porzioni venne ridistillata, in modo che si poterono avere dei liquidi bollenti a 225-226°, 228-229°, 233-234°, 240-241°.

Dall'analisi di questi liquidi si vede facilmente che il glicole cercato è dato dalla frazione bollente a 233-234°.

Calcolato per $C_6H_{10}O_2$

C 61,01

H 11,86

Trovato

61,29

11,91

Questo α -glicole si presenta sotto forma di un liquido incolore, oleoso, solubile in acqua e nei solventi organici. Bolle, inalterato, a 233-234°.

Con acqua di bromo (2 mol.), alla luce, si ossida a dipropionile. Dopo l'insolazione, infatti, il liquido fu trattato come per l'aldeide acetica. Per distillazione passa nelle prime porzioni una sostanza oleosa, gialla, insolubile in acqua: il dipropionile.

Per aggiunta di una soluzione di cloridrato di idrossilamina, si separa una sostanza bianca cristallina, che, cristallizzata dalla benzina, fonde a 183°.

(1) Questi Rendiconti, vol. XX, 1^a, pag. 716.

G. Ponzio, per la dietilgliossima, dà 185° (1). Che si tratti, infatti, di una α -diossima, lo dimostra il fatto che, aggiungendone un cristallino alla soluzione bollente di acetato di nichel, si ha un precipitato rosso-scarlatto della nichel-dirossimina corrispondente. Con cloro-platinito potassico si ha una plato-dirossimina verde-scura.

c) *Aldeide benzoica*. — A 30 gr. di aldeide benzoica, sciolti in 200 ccm. di etere, si aggiunsero a piccole porzioni per volta 200, gr. circa di amalgama di magnesio al 2 %, raffreddando esternamente con ghiaccio; dopo due giorni, si decantò lo strato etero, si evaporò l'etere a b. m. ed il liquido restante si distillò in corrente di vapore. Come residuo della distillazione rimase una massa gommosa gialla che aveva perduto completamente l'odore della benzalaldeide: questo residuo fu sciolto in etere, la soluzione eterea seccata con solfato sodico e l'etere distillato. Il residuo della distillazione si tenne nel vuoto per parecchi giorni: in seno alla massa si formò allora lentamente una sostanza cristallina. La parte sciropposa si asportò con benzolo contenente un pò di etere di petrolio, e la parte cristallina si purificò dal benzolo:

Calcolato per $C_6H_5CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$		Trovato
C	78,50	78,31
H	6,54	6,80

Squamette splendenti fondenti a 138°: si tratta quindi dell'idrobenzoino. La parte resinosa venne distillata con vapor d'acqua; insistendo nella ebullizione, si è potuta estrarre una sostanza cristallina, solubile in acqua calda: fu purificata cristallizzandola dal benzolo.

Calcolato per $C_6H_5CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$		Trovato
C	78,50	78,23
H	6,54	6,75

Aghetti incolori fondenti a 120-121°: si tratta quindi, dell'isoidrobenzoino (2).

(1) Gazz., 1901, 1*, 459.

(2) È interessante il notare come, recentemente, Henry Wren e Charles James Still, per azione dello ioduro di magnesio fenile sul gliossal, abbiano ottenuto solamente l'isoidrobenzoino. (Journal of. t. Chem. Soc., [1913], 1770).