

1222·2022  
**800**  
ANNI



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



# ANALISI DEI MEDICINALI

Prof. Valentina Gandin

AA 2023-24

1222 • 2022  
**800**  
ANNI



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

Analisi dei Medicinali

# **SAGGI DI RICONOSCIMENTO DI CARATTERE GENERALE**

**1- ISOLAMENTO DELLA SOSTANZA DA UNA MISCELA**

**2- PURIFICAZIONE DELLA SOSTANZA**

**3 - ESAMI PRELIMINARI**

**4 - SAGGI DI RICONOSCIMENTO DI CARATTERE GENERALE**

- Ricerca anello aromatico
- Saggi di ossidabilità

## ANALISI FUNZIONALE ORGANICA

Analisi basata sulla reattività caratteristica dei gruppi funzionali presenti nella struttura organica del Farmaco.

### GRUPPO FUNZIONALE:

atomo (o gruppo di atomi) che conferisce proprietà fisiche e reattività chimica caratteristiche alla molecola che lo contiene.

#### ACIDI

1. Carbossilico
2. Solfonico
3. Fosfonico
4. Solfonammidico
5. Fenolico
6. Tiolico

#### NEUTRI

1. Aldeidico
2. Chetonico
3. Alcolico

#### BASICI

1. Amminico
2. Guanidinico

#### NEUTRI

1. Esteri
2. ammidi
3. Anidridi
4. Alogenuri acilici
5. Nitrili

#### ANFOTERI

1. Amminoacidi
2. Sulfammidici

## ANALISI FUNZIONALE ORGANICA

### Saggi a carattere generale

Ricerca aromaticità  
Saggio di ossidabilità

### Saggi specifici per gruppi funzionali

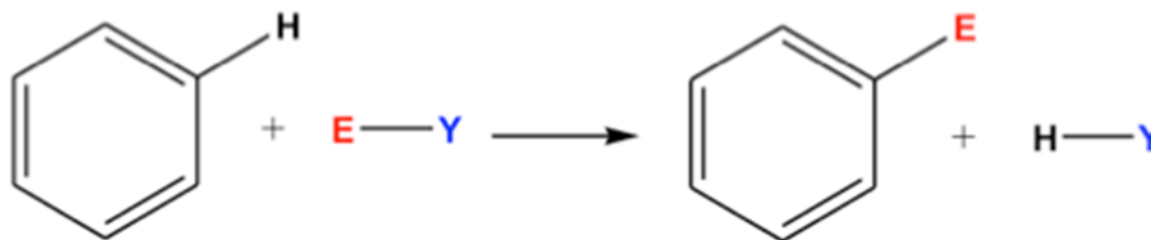
Ricerca del gruppo carbonilico  
Ricerca del gruppo fenolico  
Ricerca del gruppo aminico primario  
Ricerca delle basi xantiniche  
Ricerca degli aminoacidi

### Saggi specifici per una classe di farmaci e una singola sostanza

Monografia

## SAGGI DI AROMATICITA'

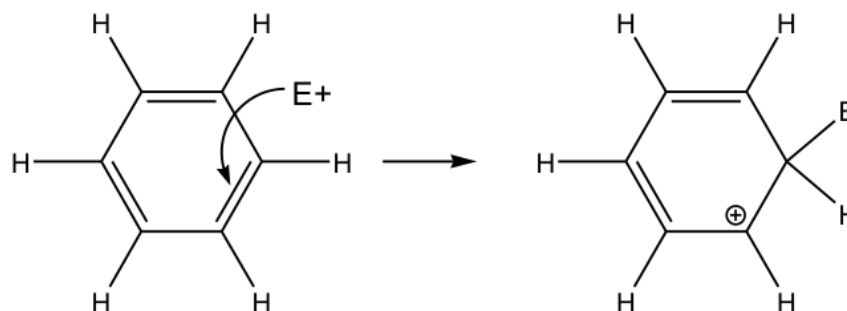
Per verificare l'aromaticità di una determinata molecola sfrutto una reazione molto nota per il benzene, che è la reazione di **sostituzione elettrofila aromatica (SEA)**



## SAGGI DI AROMATICITA'

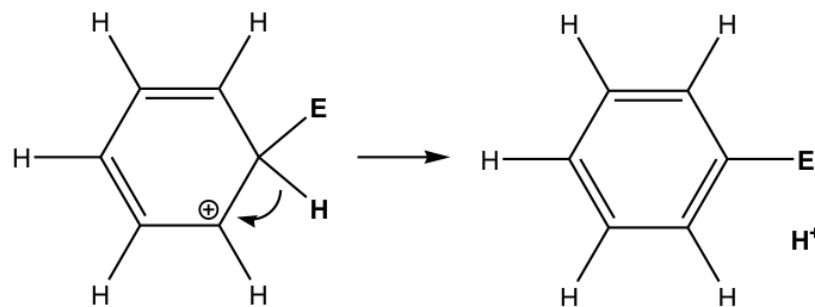
benzene agisce come donatore di elettroni, ovvero N-

### Meccanismo della SEA



sostituzione di un H  
dell'anillo benzenico  
con 1 E+

formazione carbocatione (cct)



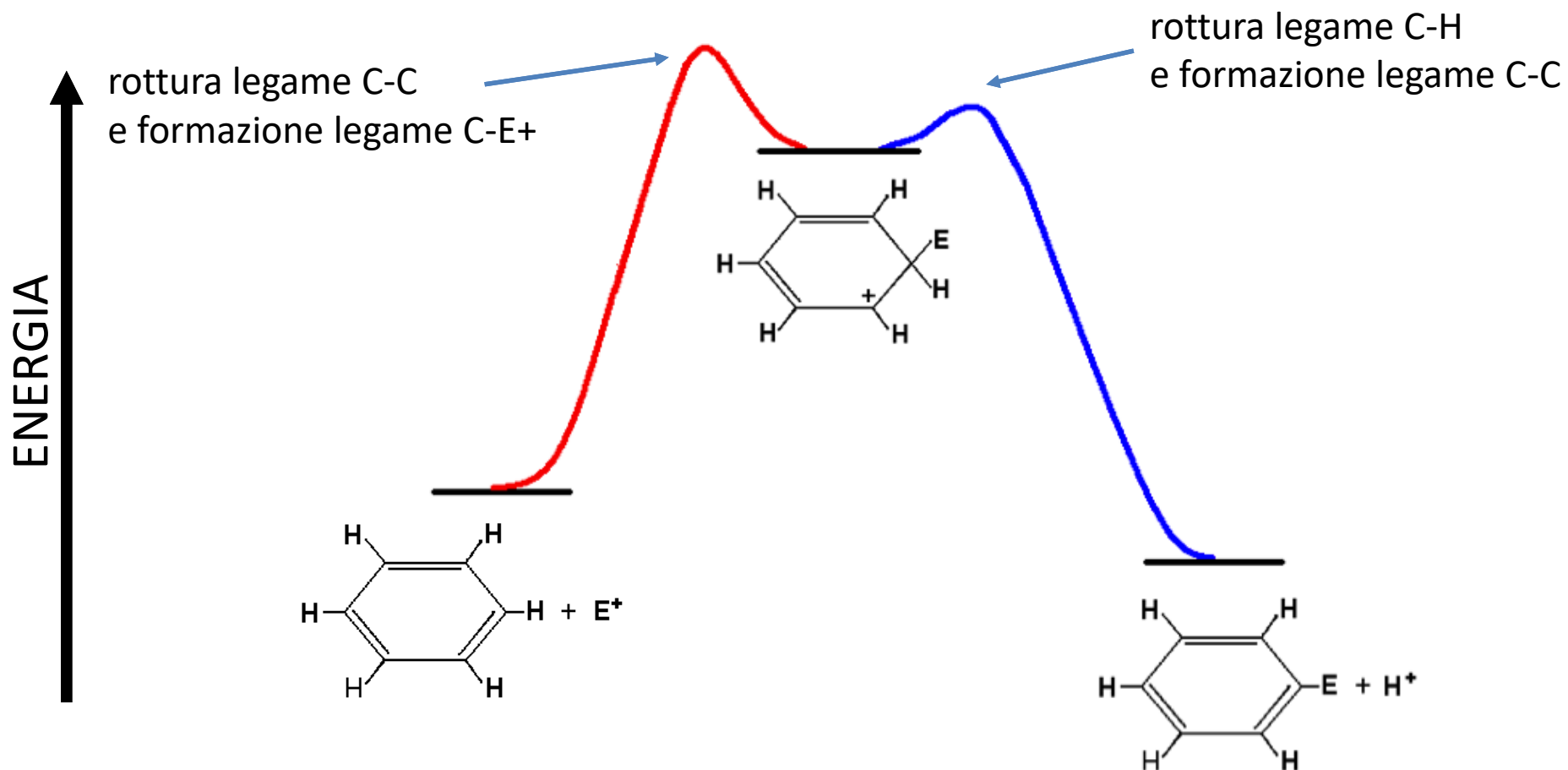
deprotonazione

ripristino aromaticità

## SAGGI DI AROMATICITA'

### Meccanismo della SEA

Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica non avvengono in assenza di catalizzatore

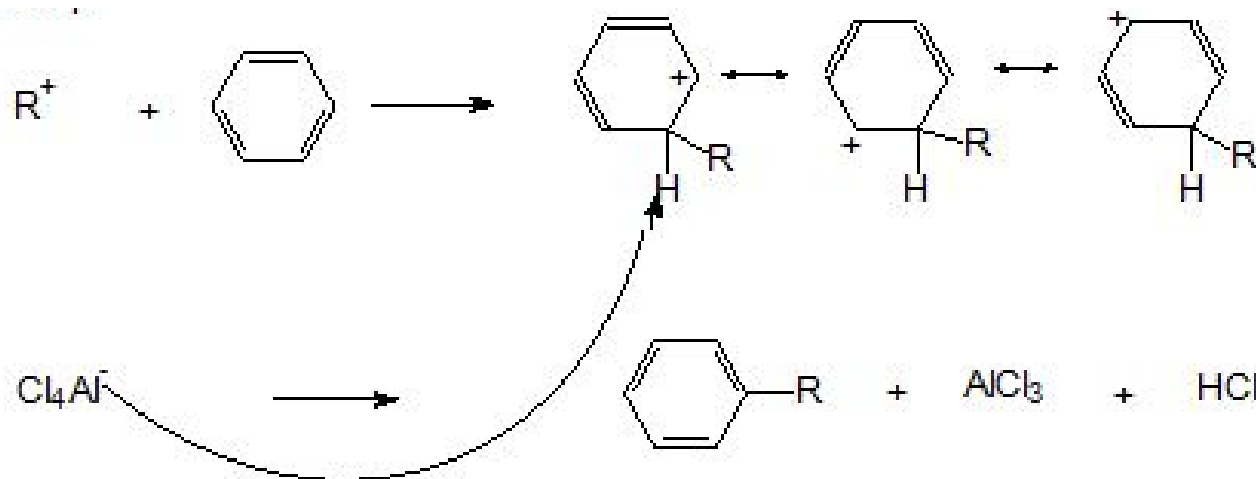
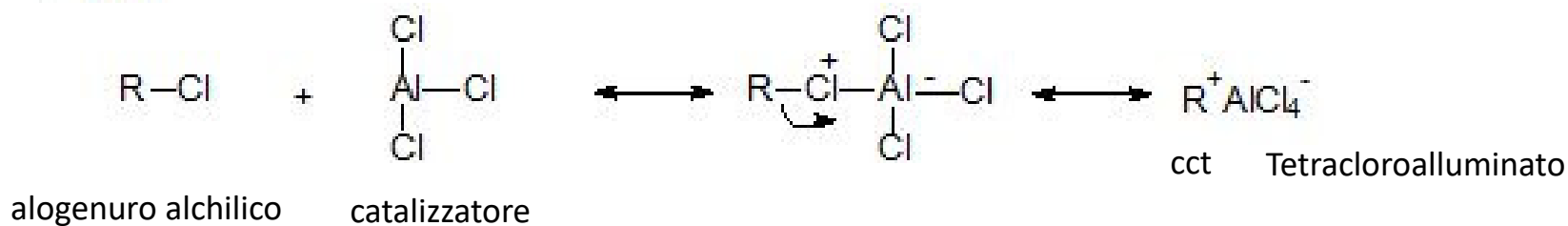




## ESEMPIO DI SEA

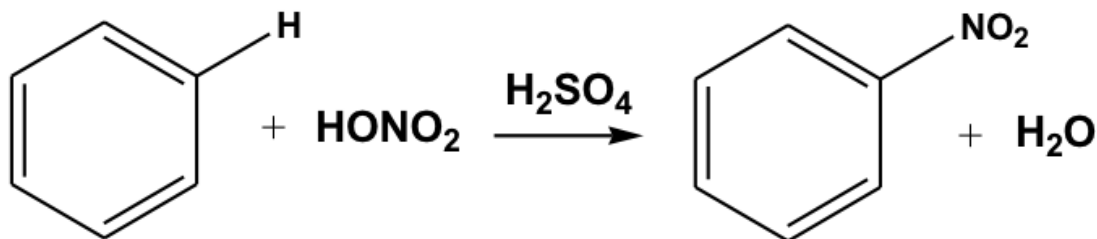
### Es. Alchilazione del Benzene

### Alchilazione di Friedel-Crafts

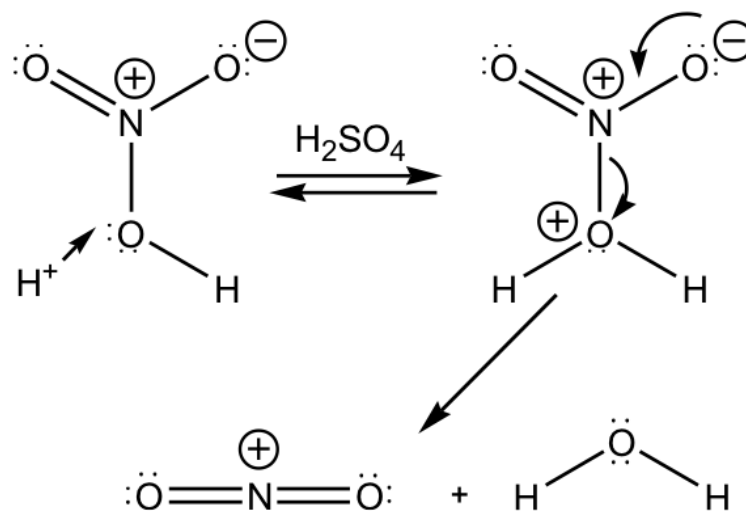


## ESEMPIO DI SEA

### Es. Nitrazione del Benzene



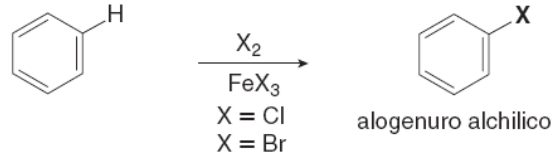
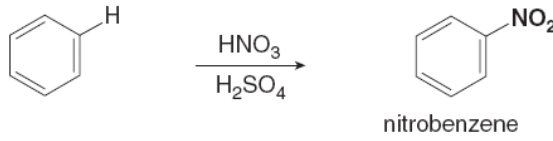
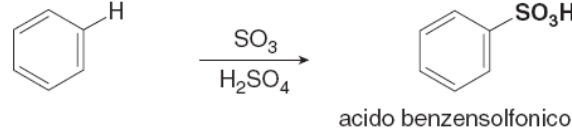
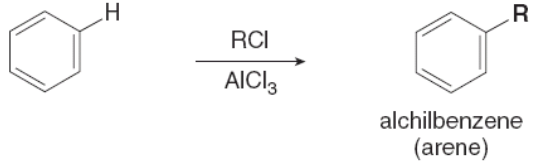
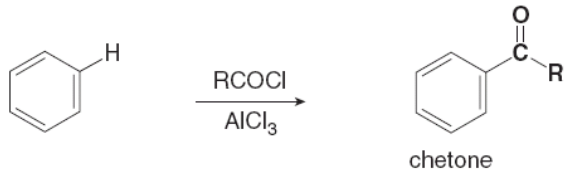
### Reazione di Vitali



Generazione in situ dell'Elettrofilo

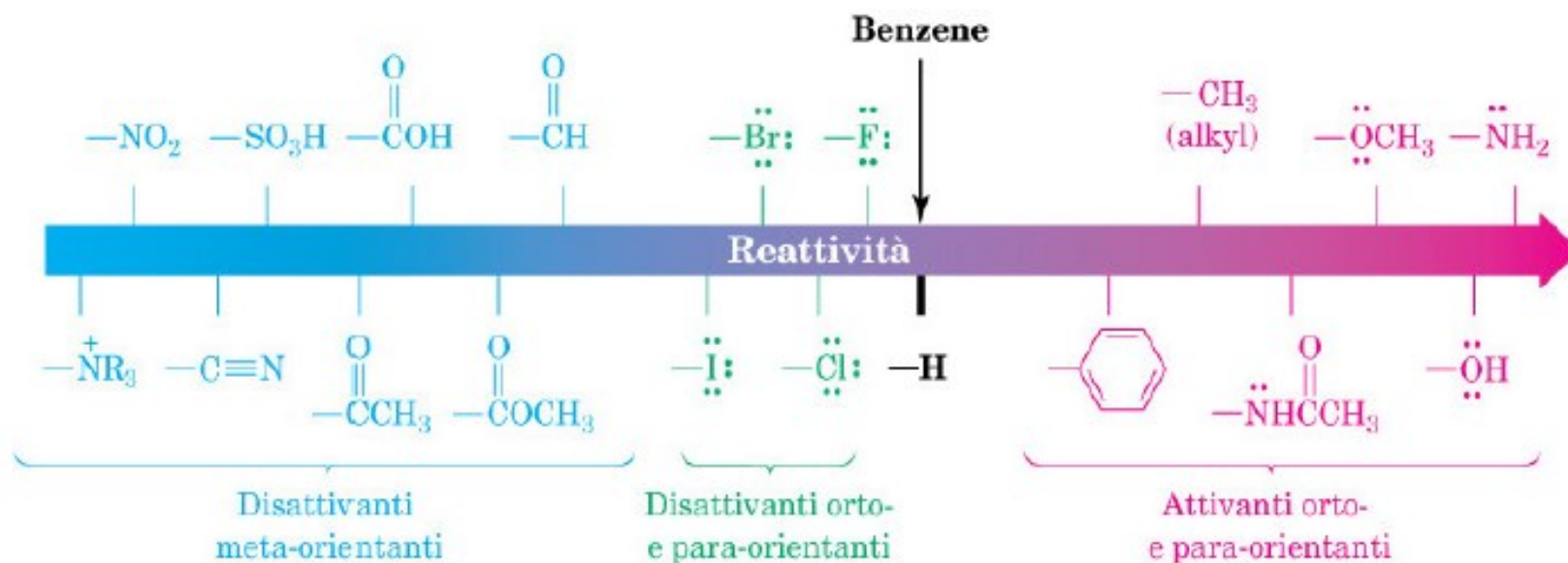
**IONE NITRONIO**

SEA

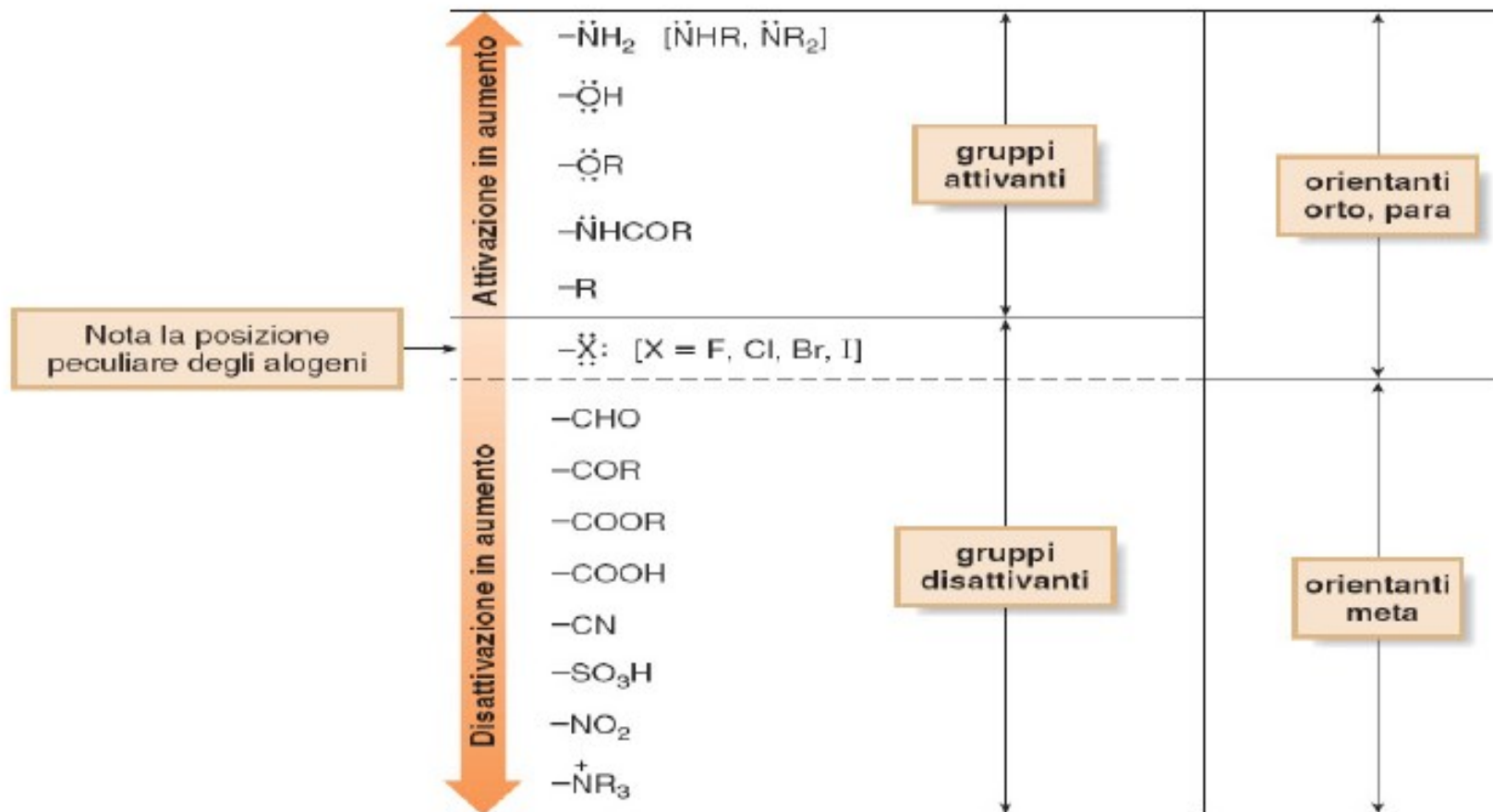
Reazione	Elettrofilo
<p><b>[1] Alogenazione – Sostituzione di H con X (Cl o Br)</b></p>  <p>alogenuro alchilico</p>	$E^+ = Cl^+ \text{ o } Br^+$
<p><b>[2] Nitrazione – Sostituzione di H con NO<sub>2</sub></b></p>  <p>nitrobenzene</p>	$E^+ = \overset{+}{N}O_2$
<p><b>[3] Solfonazione – Sostituzione di H con SO<sub>3</sub>H</b></p>  <p>acido benzensolfonico</p>	$E^+ = \overset{+}{S}O_3H$
<p><b>[4] Alchilazione di Friedel-Crafts – Sostituzione di H con R</b></p>  <p>alchilbenzene (arene)</p>	$E^+ = R^+$
<p><b>[5] Acilazione di Friedel-Crafts-Sostituzione di H con RCO</b></p>  <p>chetone</p>	$E^+ = \overset{+}{R}CO$

## EFFETTI DEI SOSTITUENTI NELLA SEA

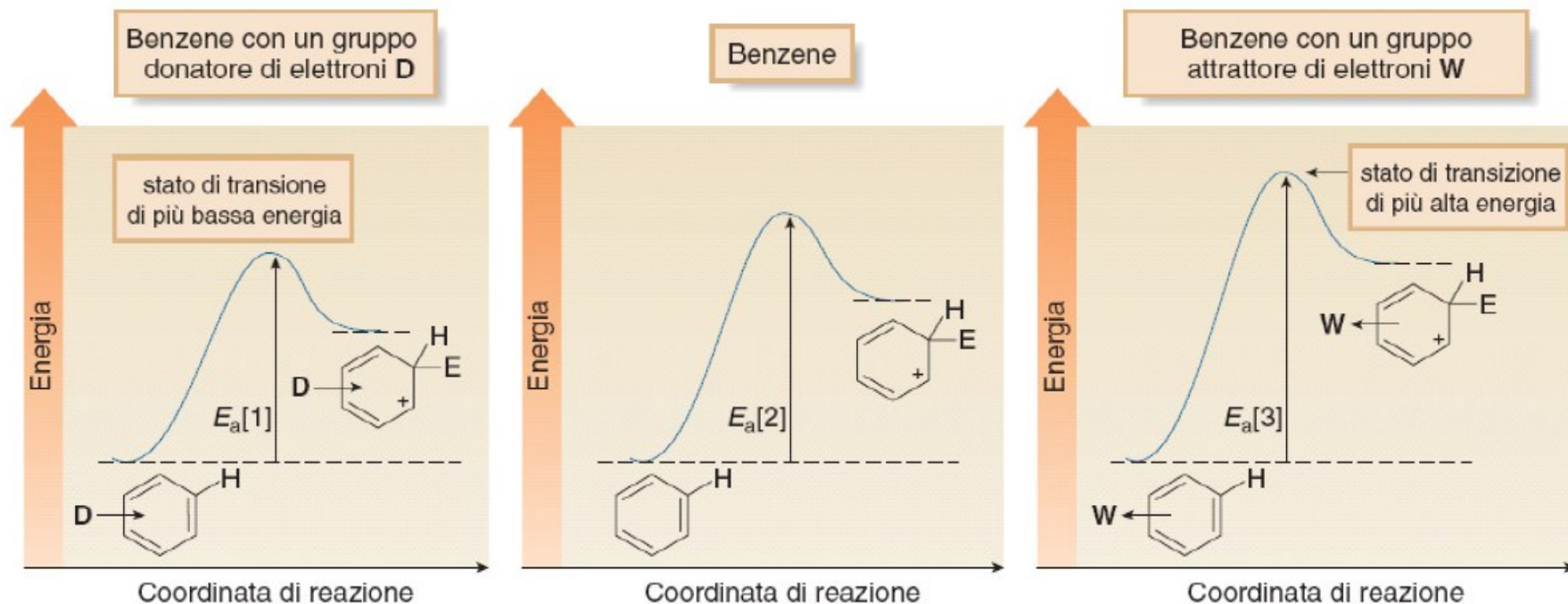
Tutti i gruppi **attivanti** sono *orto-para orientanti* e tutti i gruppi **disattivanti**, ad eccezione degli alogeni, sono *meta-orientanti*.



## SEA



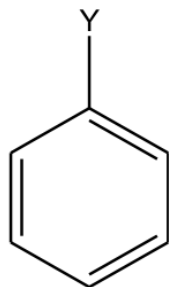
## SEA



- I gruppi donatori di elettroni **D** stabilizzano l'intermedio carbocationico, abbassano l'energia dello stato di transizione e aumentano la velocità di reazione.
- I gruppi attrattori di elettroni **W** destabilizzano l'intermedio carbocationico, alzano l'energia dello stato di transizione e diminuiscono la velocità di reazione.

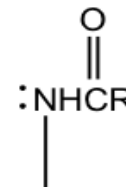
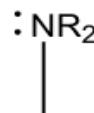
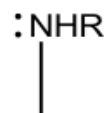
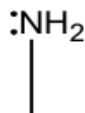
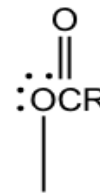
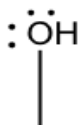
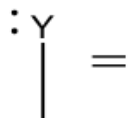
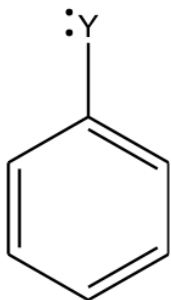
## SEA

### Attivanti e orto – para orientanti



Y: -R, -Ar

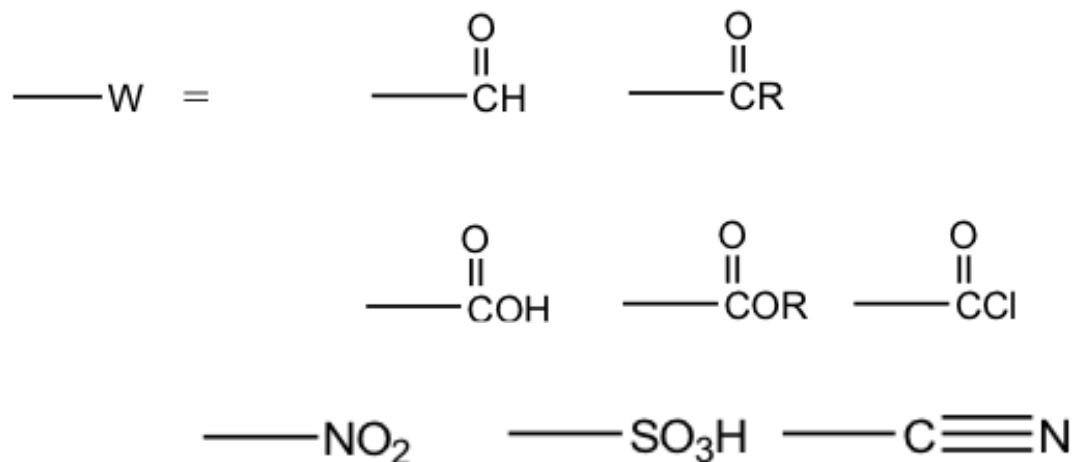
**Effetto induttivo +I**



**Effetto mesomerico +M**

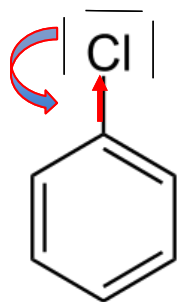
## SEA

### Disattivanti e *meta* orientanti



**Effetto mesomerico -M**

Gli **alogeni**: -F, -Cl, -Br, -I: sono **disattivanti ma *orto* – *para* orientanti**



**Effetto induttivo -I**

**Effetto mesomerico +M**

Combinazione tra effetto -I per forte elettronegatività ed effetto +M per la presenza di doppietti.

Effetti induttivi e di risonanza non agiscono necessariamente nella stessa direzione: vale sempre comunque l'effetto più forte.



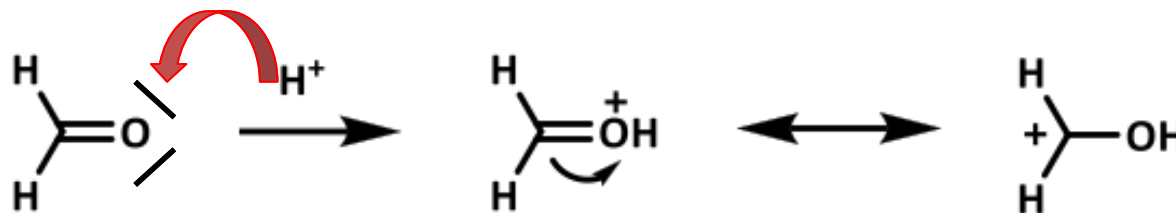
## SAGGIO DI LEROSEN

### Reazione con formaldeide in $\text{H}_2\text{SO}_4$

Applicazione della SEA condotta dall'aldeide formica in ambiente acido (disidratante e ossidante).

Si ottengono prodotti di condensazione della serie del DIFENILMETANO, che subiscono ulteriore ossidazione con formazione di chinoni colorati in **rosso**

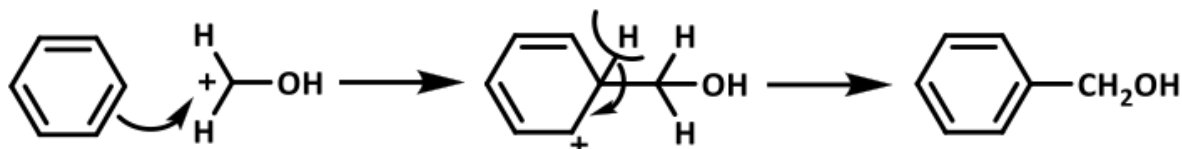
#### A. Protonazione dell'aldeide in ambiente acido con formazione di cct



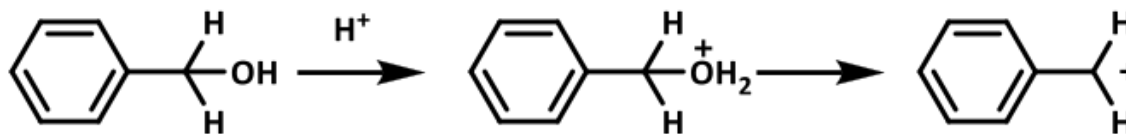
## SAGGIO DI LEROSEN

Reazione con formaldeide in  $H_2SO_4$

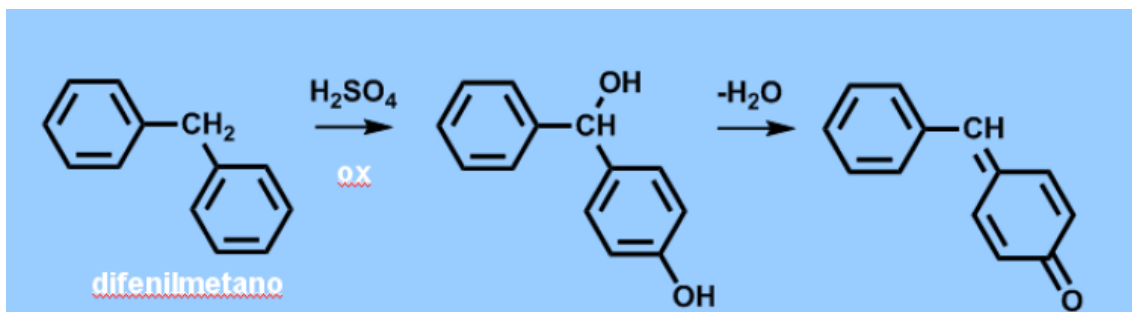
**B. Attacco del cct** all'anello aromatico (SEA)



**C. Protonazione dell'alcol benzilico** con formazione di cct benzilico



**D. Attacco del cct benzilico** ad un secondo anello aromatico con formazione di derivati del DIFENILMETANO che vengono ossidati a strutture chinoidi colorate



## SAGGIO DI LEROSEN

### Reazione con formaldeide in $H_2SO_4$

La reazione è **POSITIVA** per gr. aromatici:

Presenza di **gruppi elettron-donatori** con almeno una posizione *o*- o *p*- libera

La reazione è **NEGATIVA** se:

- Presenza di **gruppi elettron-attrattori**
- Per molecole che vengono degradate dal  $H_2SO_4$

In caso di contemporanea presenza di gruppi elettron-donatori e elettron-attrattori:

**La POSITIVITA' dipende da: forza e posizione reciproca dei gruppi**

## SAGGIO DI LEROSEN

### Reazione con formaldeide in $H_2SO_4$

#### RICERCA DELLA STRUTTURA AROMATICA (reazione di Arthur L. LeRosen).

Si sciolgano 10–15 mg di sostanza in 20 gocce di acido solforico concentrato; tenendo inclinata la provetta si facciano scendere lentamente lungo la parete 10–15 gocce di formaldeide, senza mescolare, in modo che si formino due strati: nella zona di contatto si forma un anello colorato la cui intensità aumenta con il riposo.

**ATTENZIONE: La formaldeide è classificata H350: può provocare il cancro.**

sostanze note per gli effetti cancerogeni sugli esseri umani	 Pericolo	H350
sostanze con un presunto potenziale cancerogeno sugli esseri umani	 Pericolo	H350

**TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO****SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS****REATTIVO DI MARQUIS**

preparare una soluzione acquosa al 40% di formaldeide ( $\text{CH}_2\text{O}$ );  
prelevare 1mL di tale soluzione di formalina e aggiungere cautamente 100 mL di acido solforico puro.



## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

I LIVELLO

**TESTS SPEDITIVI**

Saggi colorimetrici

II LIVELLO

**TESTS DI SCREENING**

Saggi immunologici

III LIVELLO

**TESTS DI CONFERMA**

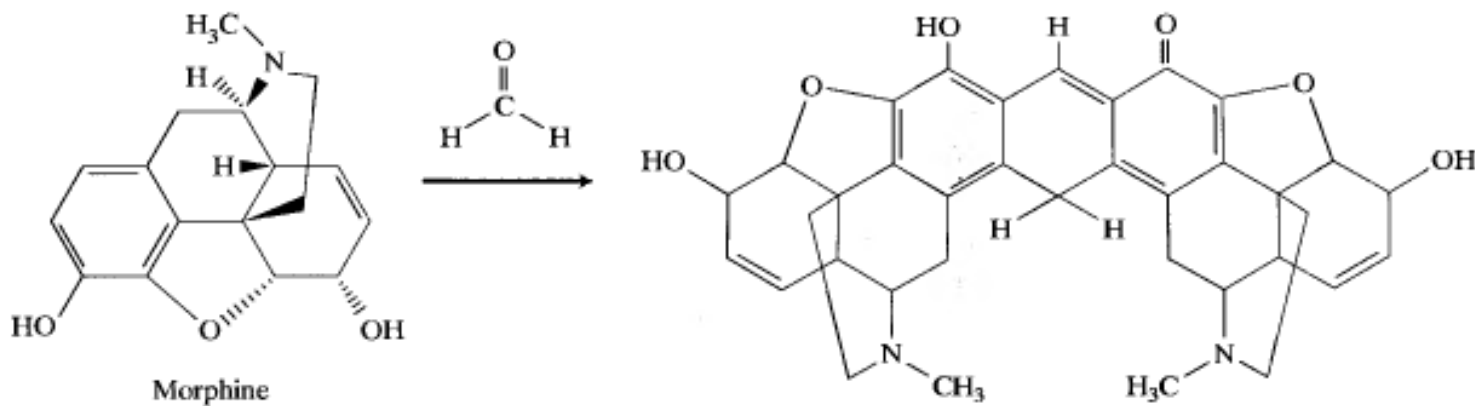
Cromatografia liquida e spettrometria di massa

## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

### SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS

Identificazione di oppiacei, anfetamine, metanfetamine

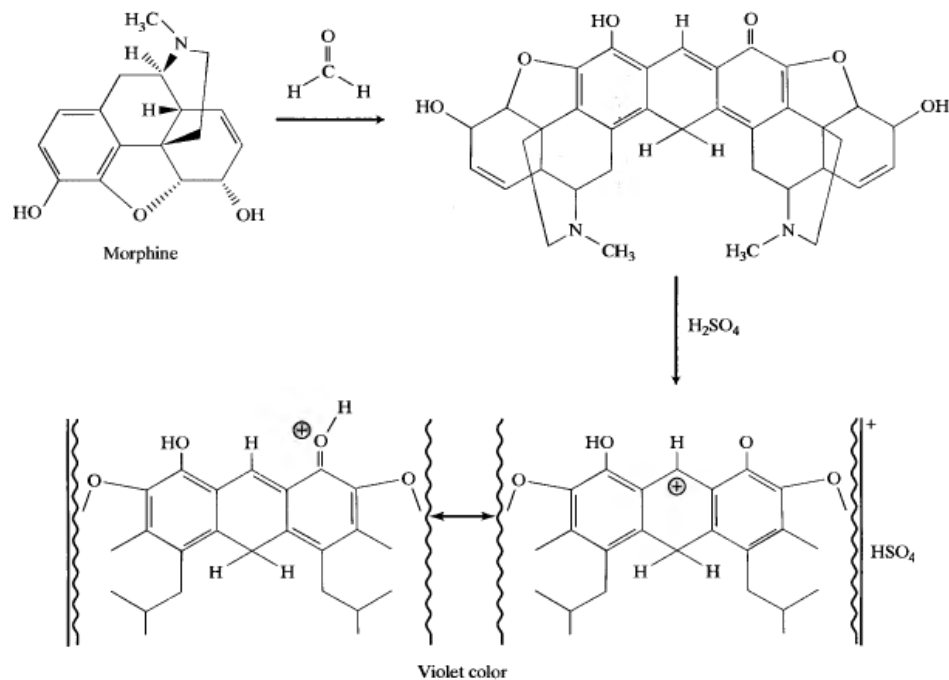
La **morfina** è l'alcaloide dell'oppio (ad effetto analgesico narcotico). Ha una struttura complessa, un alcaloide fenantrenico.



## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

### SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS

Trattata con reattivo di Marquis forma una bachelite rosso porpora. Prima si ha formazione di un prodotto di condensazione tra morfina e formaldeide; in ambiente acido il prodotto di condensazione viene protonato, con formazione di ioni OSSONIO-CARBENIO di colore **viola porpora**, stabilizzati per risonanza.

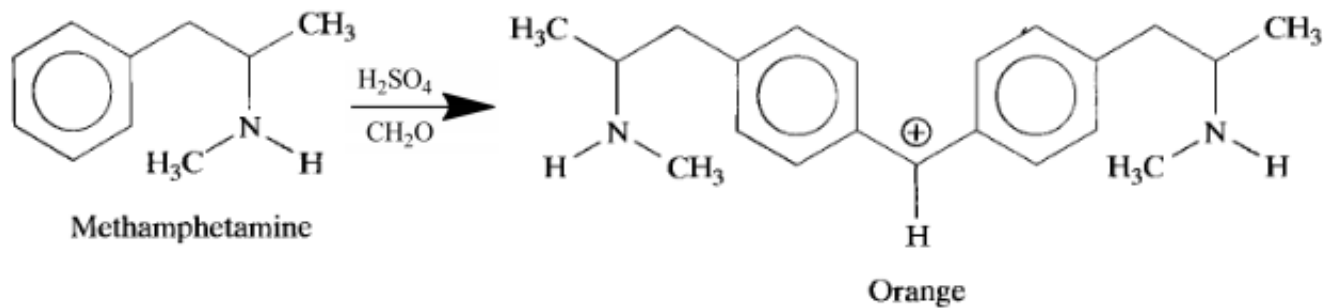




## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

### SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS

#### Metamfetamina



## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

### SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS

L'eroina, la morfina e le droghe oppiacei danno una colorazione rossa-viola mentre le anfetamine di colore arancio scuro. L'esito del test è molto rapido.

**Test on site**

**Rapidità di risposta (1-15 min)**

**Facilità di impiego**

**Eseguibili da personale non specializzato**

simplest marquis

MDMA  
(ecstasy, molly)



Amphetamine  
(speed)



Methamphetamine  
(meth)



Modafinil



Methylphenidate  
(ritalin)



Morphine, Codeine



Heroin



Oxycodone



2-CB (nexus)



LSD, Mescaline



B. salts / Cathinones  
(methyldone, MDPV)



## TEST SPEDITIVI – DROGHE DI ABUSO

### SAGGIO COLORIMETRICO DI MARQUIS



CART

LOG IN

CREATE ACCOUNT

HOME

PRODUCTS

ABOUT US

WHOLESALE



Buy it now

The Marquis Test is the most widely used testing kits in chemical reagent testing.

#### IT DETECTS

**MDMA**  
(ecstasy, molly)



**Amphetamine**  
(speed)



**Methamphetamine**  
(meth)



**Modafinil**



**Methylphenidate**  
(ritalin)



**Morphine, Codeine**



**Heroin**



**Oxycodone**



## SAGGI DI OSSIDABILITA'

Si usano ossidanti diversi per differenziare la forza dei riducenti.

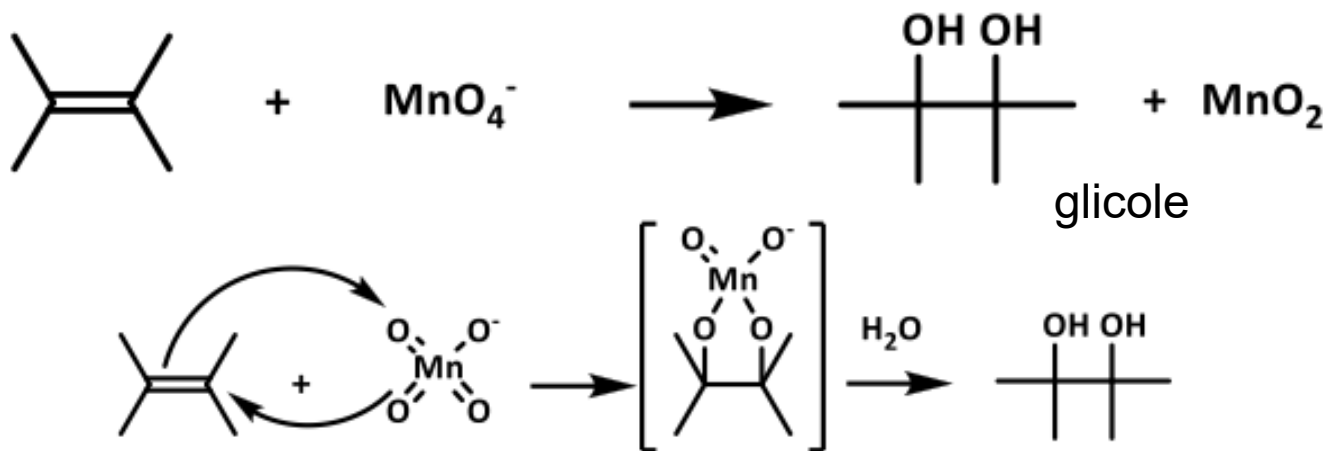
- Con  $\text{KMnO}_4$  (forte, SAGGIO DI BAYER)
- Con  $\text{H}_2\text{O}$  di  $\text{Br}_2$  (medio)
- **Reattivo di Fehling:**  $\text{Cu}^{++}$  (blando)
- **Reattivo di Tollens:**  $\text{Ag}^+$  (blando)
- **Ammonio molibdato:**  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (blando)

**SAGGI DI OSSIDABILITA'****SAGGIO di BAYER**

Saggio generale e aspecifico, essendo il permanganato un ossidante forte ossida tutte le funzioni riducenti, ed è poco selettivo. Sviluppata per riconoscere doppi o tripli legami C-C presenti nella struttura del composto organico preso in analisi.

Ossidrilazione = addizione di due gruppi ossidrilici al doppio legame

Si ottiene **decolorazione** della soluzione **viola**



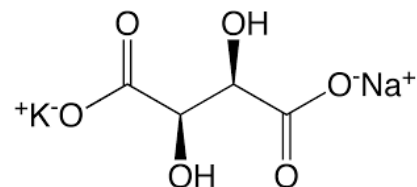
## SAGGI DI OSSIDABILITA'

### SAGGIO di Fehling

Saggio che evidenzia le funzioni riducenti forti.

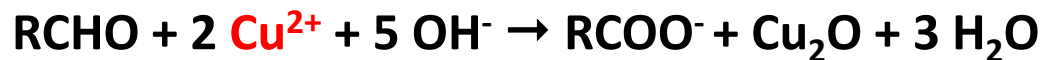
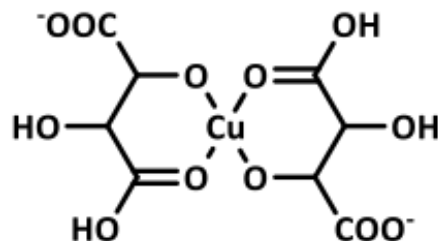
**Fehling A:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

**Fehling B:** tartrato di sodio e potassio in NaOH



Garantisce ambiente basico e mantiene in soluzione il rame come:

**Complesso cuprotartrato:**

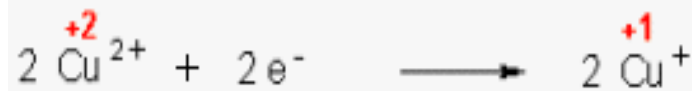
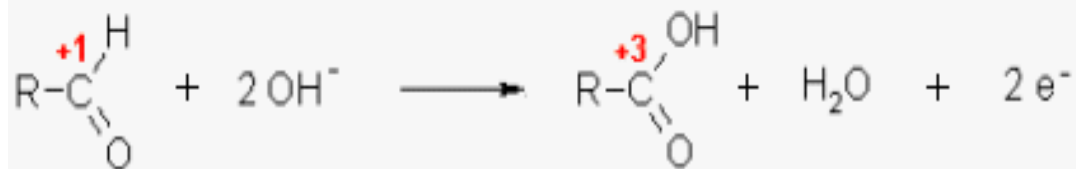


aldeide alifatica

rosso-mattone

## SAGGI DI OSSIDABILITA'

### SAGGIO di Fehling



rosso-mattone

## **SAGGI DI OSSIDABILITA'**

### **SAGGIO di Fehling**

Riducenti forti: zuccheri, polialcoli, aldeidi alifatiche, polifenoli, idrazine.

Usato non solo per la determinazione qualitativa degli zuccheri riducenti, ma anche per la loro determinazione quantitativa. Fino a qualche tempo fa si usava per determinare la concentrazione di glucosio nel sangue o nelle urine per la diagnosi del diabete (oggi si fa per via enzimatica).

**FUI:**

**Zuccheri riducenti (glucosio, lattosio)**

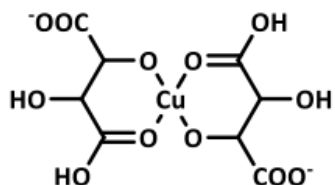
**Acido ascorbico**

**Penicilline – Cefalosporine**



**SAGGI DI OSSIDABILITA'****SAGGIO di Fehling**

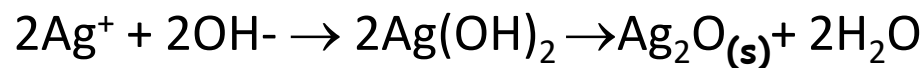
Il reattivo di Fehling si prepara mescolando immediatamente prima dell'uso 5 gocce di soluzione di Fehling A e 5 gocce di soluzione di Fehling B. A questa soluzione si aggiungono 40 mg di sostanza sciolta in 10 gocce di acqua: riscaldando a fiamma diretta si ottiene la scomparsa della colorazione blu e la formazione di un precipitato rosso-bruno.

**Fehling A + Fehling B*****cuprotartrato*****+ riducente****Cu<sub>2</sub>O**

**SAGGI DI OSSIDABILITA'****SAGGIO di Tollens**

Saggio che evidenzia le funzioni riducenti forti

il reattivo di Tollens si prepara al momento dell'uso ponendo in una provetta ben pulita 10 gocce di soluzione di argento nitrato e aggiungendo sodio idrossido 1M goccia a goccia; si forma un precipitato che viene sciolto aggiungendo goccia a goccia e agitando ammoniacca 6M.



**PPT NERO**



**Reattivo di Tollens**



**SAGGI DI OSSIDABILITA'****SAGGIO di Tollens**

A circa 10 mg di sostanza in esame sciolti in 10 gocce di acqua si aggiungono 4–6 gocce di reattivo di Tollens. Ponendo a bagno maria bollente per circa 10 minuti si separa argento metallico come specchio o come precipitato nero.



aldeide

acido

**PPT NERO****SPECCHIO**

## SAGGI DI OSSIDABILITA'

### SAGGIO di Tollens

Riducenti forti: aldeidi alifatiche, aldeidi aromatiche, zuccheri riducenti, polifenoli, idrazine,  $\alpha$ -idrossiacidi, aril- e alchil-idrossiammine.

**FUI:**

**Zuccheri riducenti (glucosio, lattosio)**

**Acido ascorbico**

**Penicilline – Cefalosporine**

## SAGGI DI OSSIDABILITA'

### SAGGIO con molibdato ammonico

a 10 mg di sostanza sciolti in 10 gocce di acqua, si aggiungano 2 gocce di acido cloridrico 2M e 10 mg di ammonio molibdato; per riscaldamento si ottiene una colorazione azzurra molto intensa.

**FUI:**

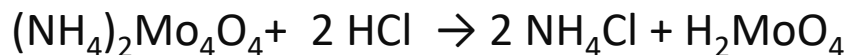
**Zuccheri (saccarosio)**

**Acido ascorbico**

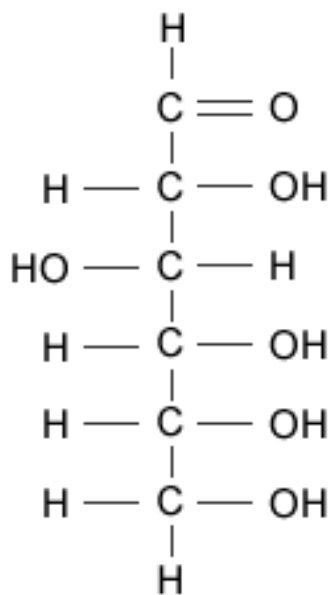
## SAGGI DI OSSIDABILITA'

### SAGGIO con molibdato ammonico

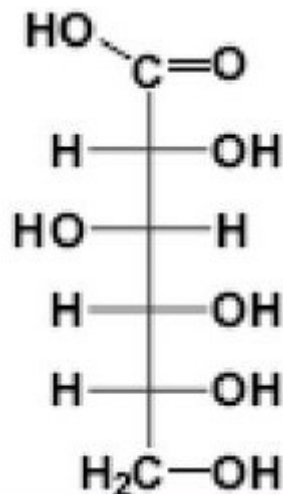
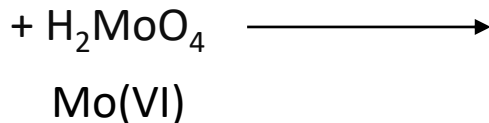
Riducenti forti: zuccheri riducenti, acido ascorbico.



acido molibdico



glucosio



Acido d-gluconico



azzurro di molibdeno  
Mo(V, VI), ossido misto

1222 • 2022  
**800**  
ANNI



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

Analisi dei Medicinali

# SAGGI DI RICONOSCIMENTO DI SPECIFICI GRUPPI FUNZIONALI

## **Saggi a carattere generale**

Ricerca aromaticità  
Saggio di ossidabilità

## **Saggi specifici per gruppi funzionali**

Ricerca del gruppo carbonilico  
Ricerca del gruppo fenolico  
Ricerca del gruppo aminico primario  
Ricerca delle basi xantiniche  
Ricerca degli aminoacidi

## **Saggi specifici per una classe di farmaci e una singola sostanza**

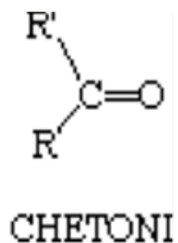
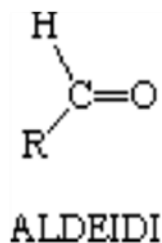
Monografia



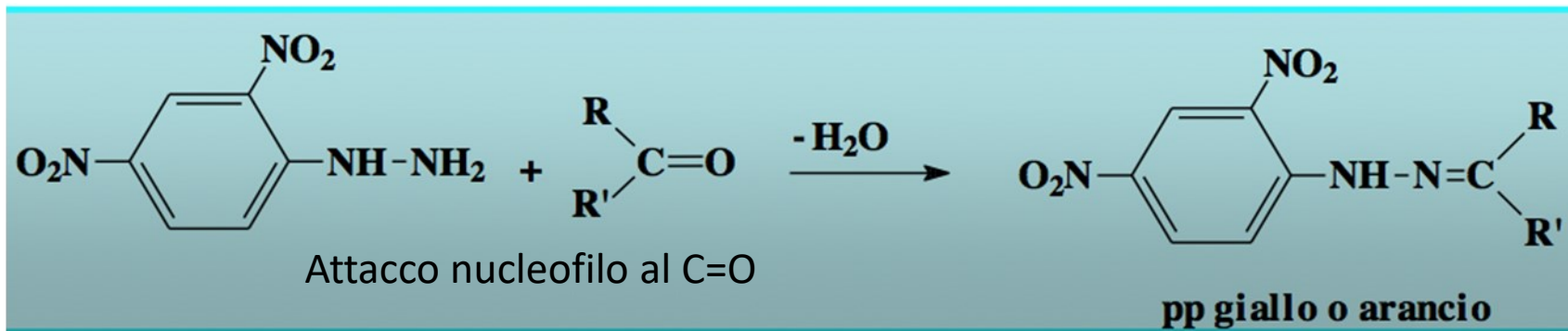
## RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO

1) reazione con 2,4–dinitrofenilidrazina      Sia aldeidi che chetoni

2) reazione con resorcina      Solo aldeidi, ossiacidi



**RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO**  
**SAGGIO con 2,4–dinitrofenilidrazina**



2,4–dinitrofenilidrazina

derivato fenilidrazonico

**Giallo**

**Rosso-arancio**

**per composti alifatici**  
**composti aromatici**

a 30–40 mg di sostanza disciolta in 0,5 ml di acqua o, se la sostanza è insolubile in acqua, in un eguale volume di alcool etilico, si aggiungono 2 ml di una soluzione satura di 2,4–dinitrofenilidrazina in acido cloridrico 2M. Se, dopo agitazione non si forma precipitato si porta all'ebollizione in bagno maria per alcuni minuti. Un precipitato, in genere dal giallo al rosso, indica la presenza del gruppo carbonilico.

## RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO

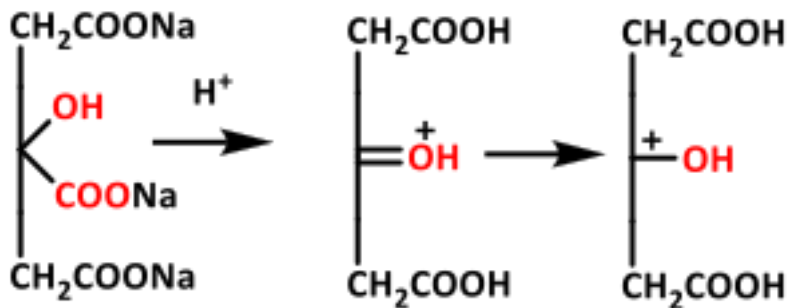
### SAGGIO con resorcina

si mescolino 10 mg di sostanza con 20 mg di resorcina e 40 gocce di **acido solforico concentrato** in una provetta asciutta e la si tenga in bagno di glicerina a 130–140° C per un tempo fino ad un massimo di 10 minuti: o entro i 10 minuti si ha la reazione voluta o è inutile insistere. Si osservi la colorazione, che può svilupparsi anche **sin dall'inizio** del riscaldamento, appena ottenuta la colorazione si tolga la provetta dal bagno di glicerina; poi si versi il contenuto della provetta in circa 50 ml di acqua, se ne prelevino circa 0,5 ml, si diluisca con circa 10 ml di acqua, si alcalinizzi con sodio idrossido 10M e si osservi la fluorescenza alla lampada UV.

## RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO

### SAGGIO con resorcina

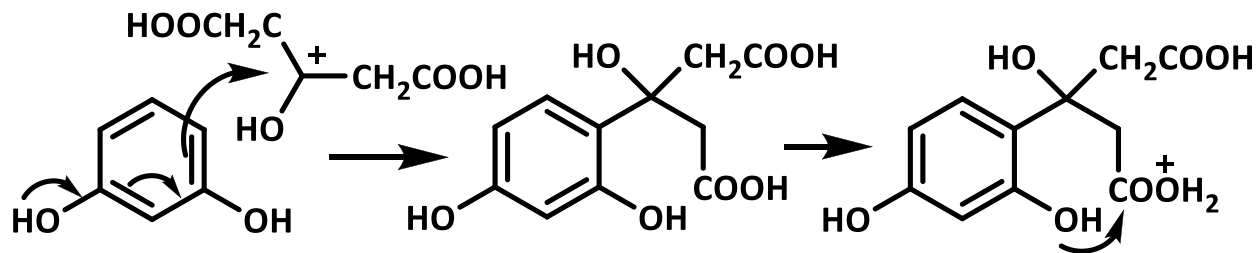
**α-ossiacido**



Decarbossilazione  
per la presenza di  
acido forte

SEA

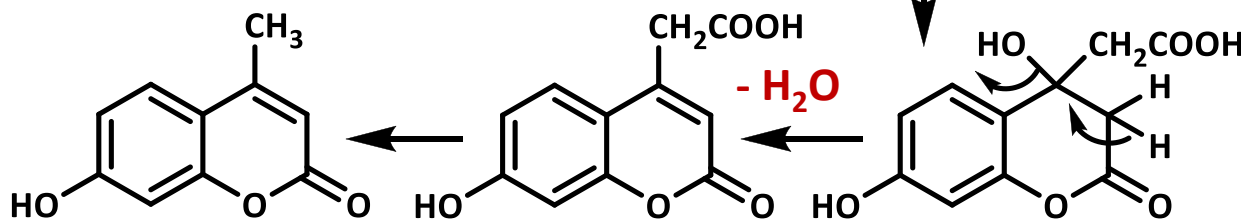
**Resorcina**  
(resorcinolo,  
1,3-benzendiolo)



OH gr. attivanti *o-p*-orientanti

**condensazione**

**umbelliferone**  
o **7-idrossicumarina**

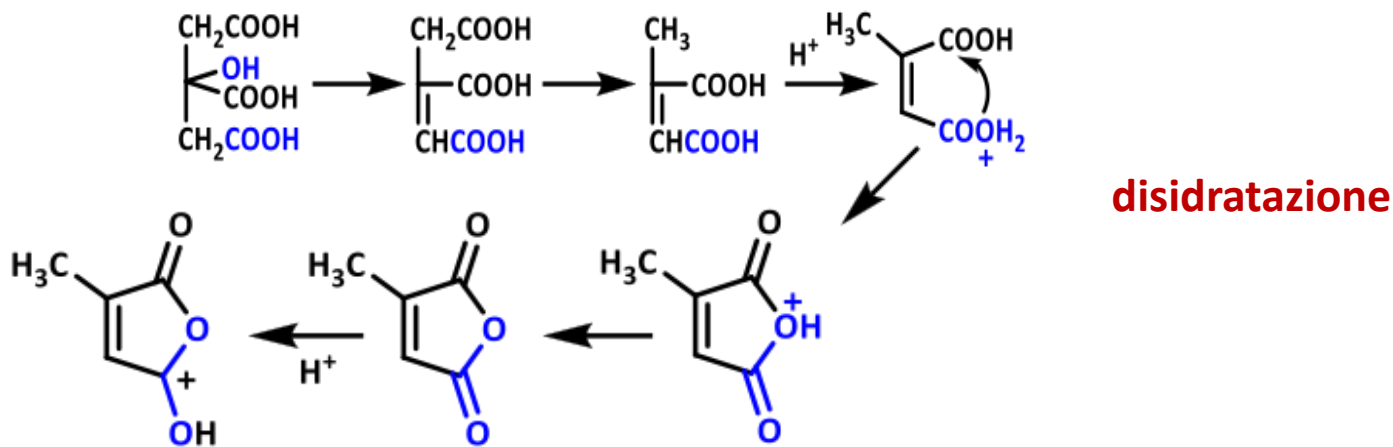


**fluorescente azzurro**

**RICERCA DEL GRUPPO CARBONILICO**

**SAGGIO con resorcina**

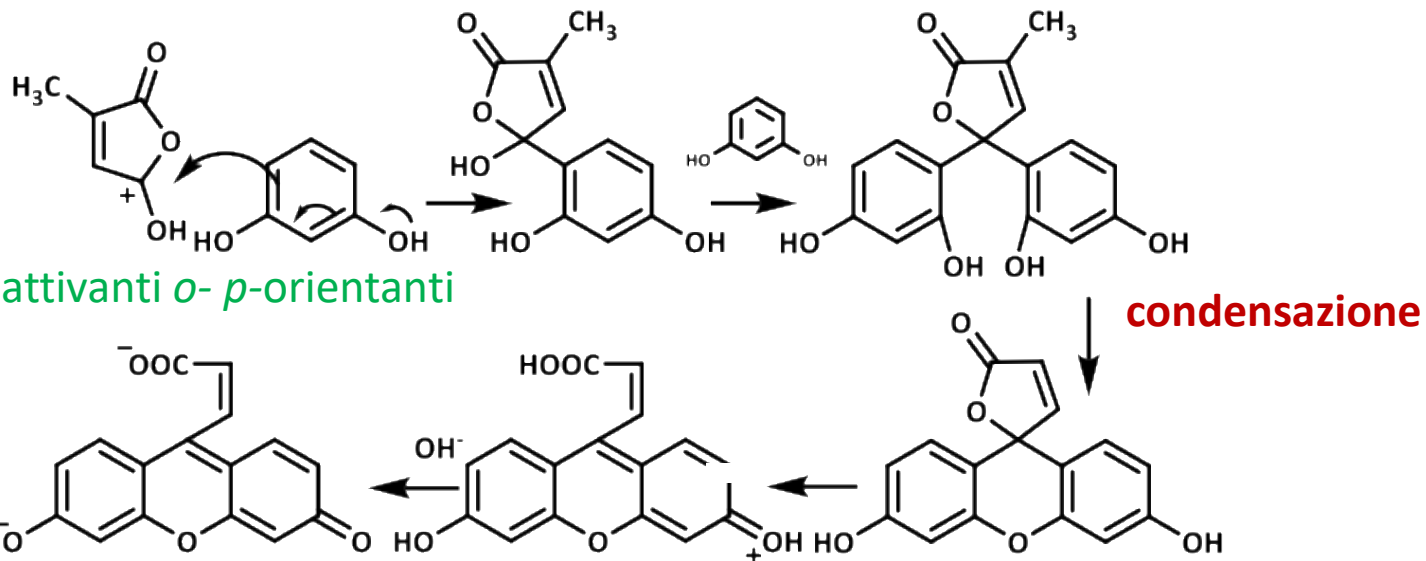
**β-ossiacido**



SEA

**Resorcina**  
(resorcinolo,  
1,3-benzendiolo)

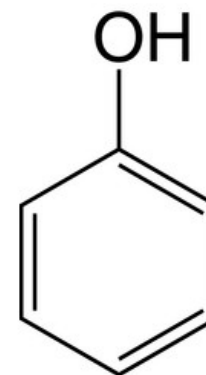
OH gr. attivanti *o-p*-orientanti



**Fluorescente rosso**

## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

- 1) reazione cromatica con ferro cloruro
- 2) reazione con urotropina



I *fenoli* sono una classe di composti in cui la funzione alcolica è direttamente legata a un anello aromatico e il capostipite è il *fenolo*.

## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

### Reazione cromatica con ferro cloruro ( $\text{FeCl}_3$ )

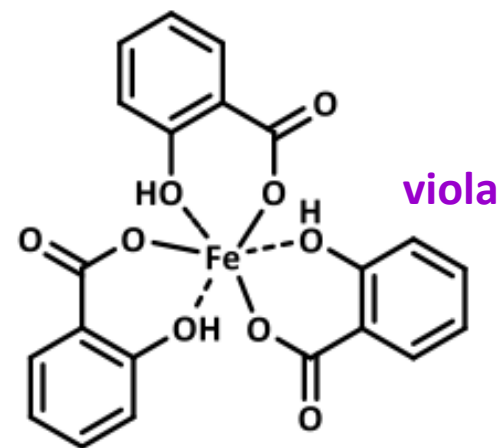
a 10 mg di sostanza sciolti in acqua o in alcool etilico si aggiungono 1–2 gocce di ferro cloruro. Moltissimi fenoli danno colorazioni violette, rosse, rosso aranciato, a freddo o a caldo.

**Monofenoli** → colorazione **viola**

**Ortodifenoli** → colorazione **verde scuro**

**Metadifenoli** → colorazione **rosso-viola**

**Paradifenoli** → colorazione fuggevole (ox a chinoni)



**Attenzione!:** Non è un saggio specifico solo per OH fenolico, ma si ha saggio positivo anche con acidi carbossilici aromatici e idrossiderivati di chinolina, piridina e altri nuclei azotati.

## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

### Reazione cromatica con ferro cloruro ( $\text{FeCl}_3$ )

**Tabella 6.3** Colore dei complessi formati dai fenoli con  $\text{FeCl}_3$

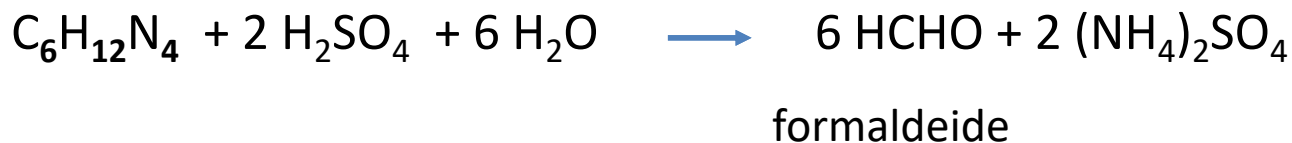
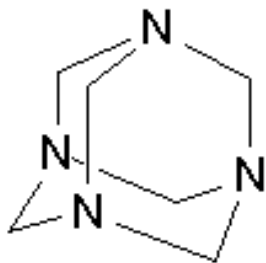
Composto	Colore in acqua	Colore in metanolo
fenolo	viola	verde
<i>o</i> -cresolo	blu	verde-giallo
<i>m</i> -cresolo	blu viola	verde muschio
<i>p</i> -cresolo	blu	verde-giallo
4-cloro- <i>m</i> -cresolo	blu-viola	verde
guaiacolo	rosso scuro	verde
carvacrolo	incolore	verde
eugenolo	verde chiaro	verde
timolo	verde chiaro	giallo-verde
$\alpha$ -naftolo	rosa-viola (precipitato bianco)	verde giallino
$\beta$ -naftolo	verde (precipitato bianco)	verde fugace
fenoltaleina	giallo chiaro	verde chiaro
vanillina	blu viola	verde fugace
<i>p</i> -idrossibenzaldeide	violetto	verde, giallo, arancio
acido 2-idrossibenzoico	viola	viola
acido 4-idrossibenzoico	arancio	giallo arancio
acido gallico	verde-blu	blu verde
acido tannico	blu-verde, nero	blu
pirocatechina	verde scuro	verde
resorcina	blu-viola	verde
idrochinone	blu-verde (precipitato verde)	verde-giallo pallido
esilresorcina	giallino	verde
pirogallolo	verde-marrone	verde-marrone
metil- <i>p</i> -idrossibenzoato	incolore	rosa
propil- <i>p</i> -idrossibenzoato	incolore	giallo-rosa
metilsalicilato	giallo-arancio	rosso ciliegia



## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

### Reazione cromatica con urotropina

si mescolano 10 mg di sostanza con pari quantità di urotropina e 10 gocce di acido solforico concentrato. Si pone in bagno di glicerina per un tempo fino a 10 minuti a 130°C: si nota la comparsa di una colorazione rossa.

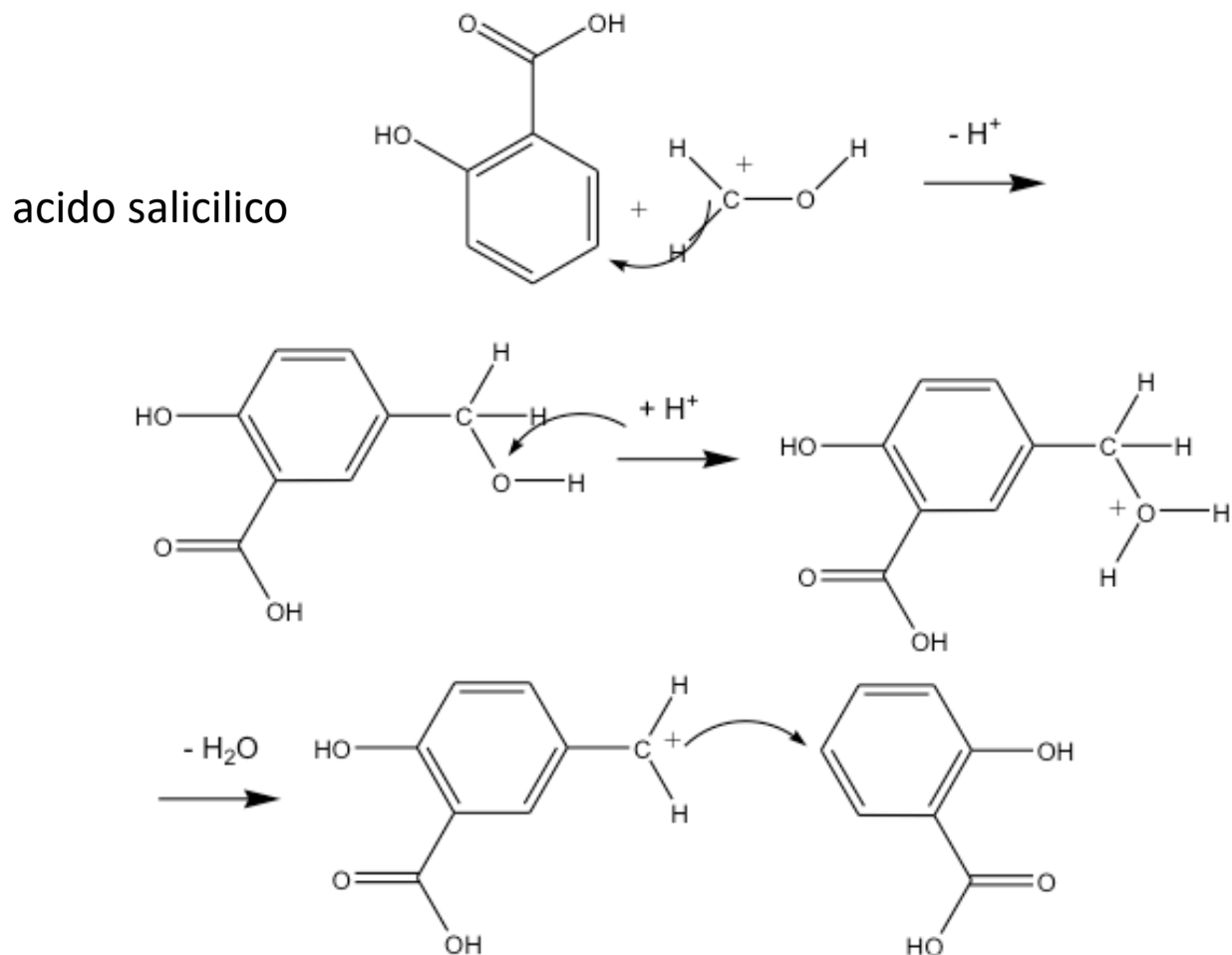


urotropina o  
ESAMETILENTETRAMMINA

## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

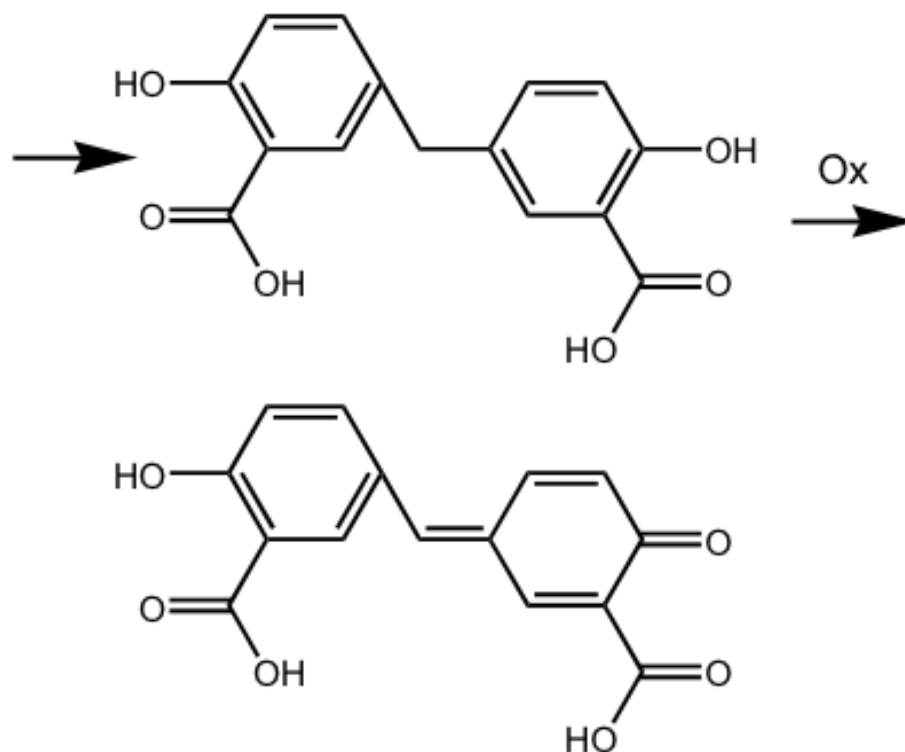
### Reazione cromatica con urotropina

SEA



## RICERCA DEL GRUPPO FENOLICO

### Reazione cromatica con urotropina



**derivato chinoide rosso**

## **RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO**

- 1) Reazione con acido nitroso**
- 2) Formazione di basi di Schiff con aldeidi aromatiche**
  - **Reazione con para–dimetilaminobenzaldeide (p–DMAB)**

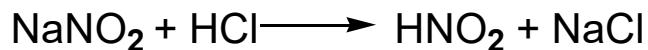
## **RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO ALIFATICO**

- 1) Saggio con acetone e sodio nitroprussiato**

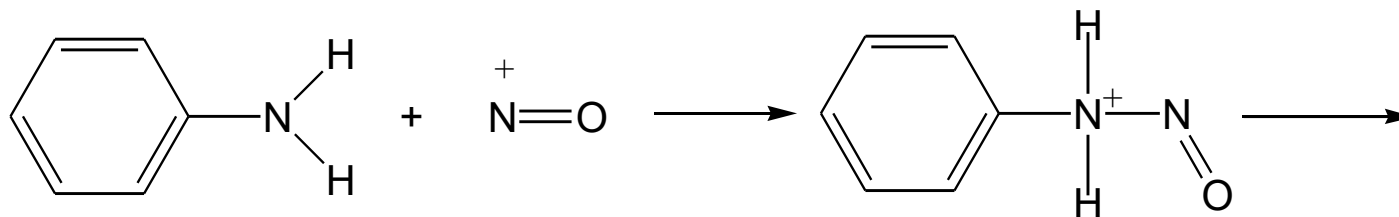
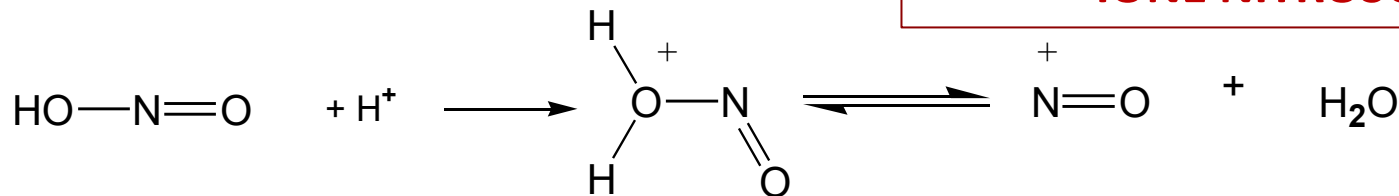
## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO

### Reazione con acido nitroso (formazione di un colorante azoico)

a 5 mg di sostanza disciolti in 20 gocce di acido cloridrico 0.1M si aggiungono 5 gocce di sodio nitrito. Si raffredda in bagno di ghiaccio per alcuni minuti.....



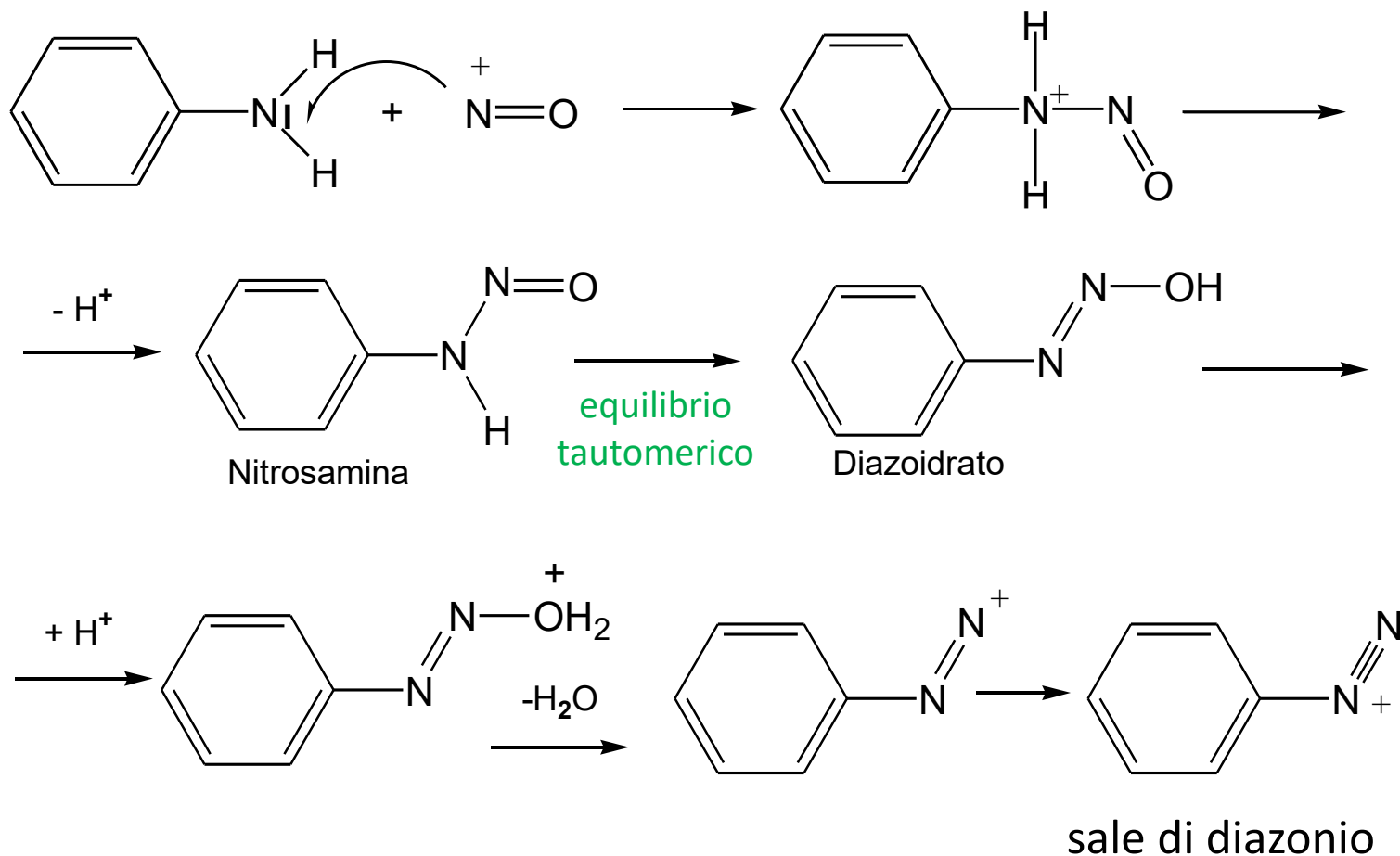
**Generazione in situ dell'Elettrofilo  
IONE NITROSONIO**



## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO

### Reazione con acido nitroso (formazione di un colorante azoico)

#### Reazione di diazotazione



## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO

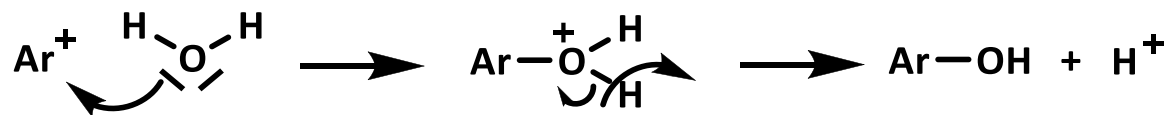
### Reazione con acido nitroso (formazione di un colorante azoico)

Il diazonio è un intermedio fortemente instabile. Per evitare la degradazione del diazonio:

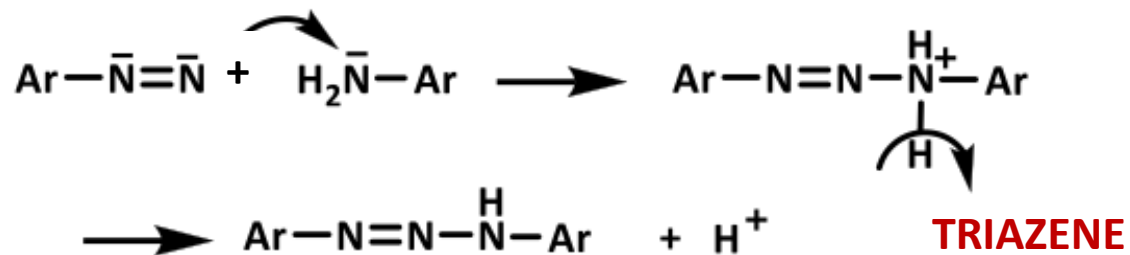
1. MANTENERE TEMPERATURA tra 0-5 °C (bagno di ghiaccio)



A T > 5 °C si forma fenolo



2. pH acido (evita la formazione di triazene, prodotto indesiderato)



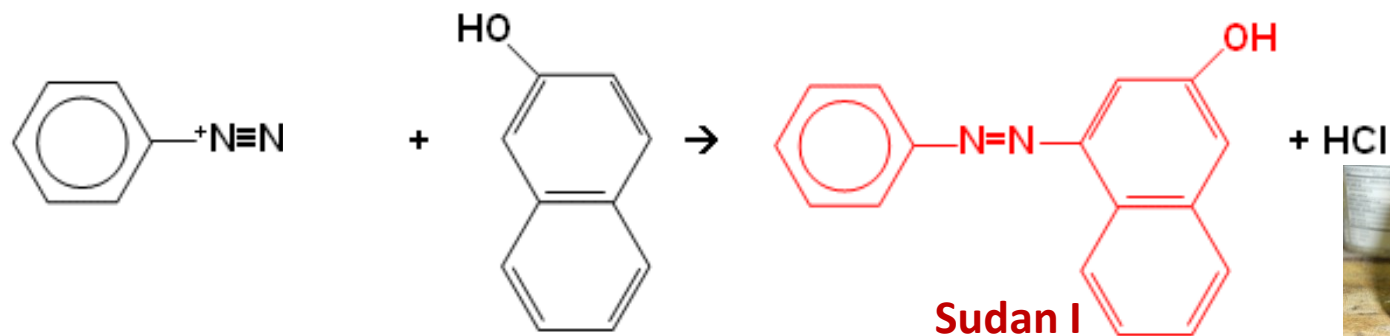
## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO

### Reazione con acido nitroso (formazione di un colorante azoico)

.....si aggiungono quindi due spatoline di urea, si agita bene in modo da eliminare l'eccesso di nitrito, si aggiunge una goccia di sodio idrossido 10M e 5 gocce di soluzione di  $\beta$ -naftolo: si ottiene un precipitato rosso-arancio.



### Reazione di copulazione

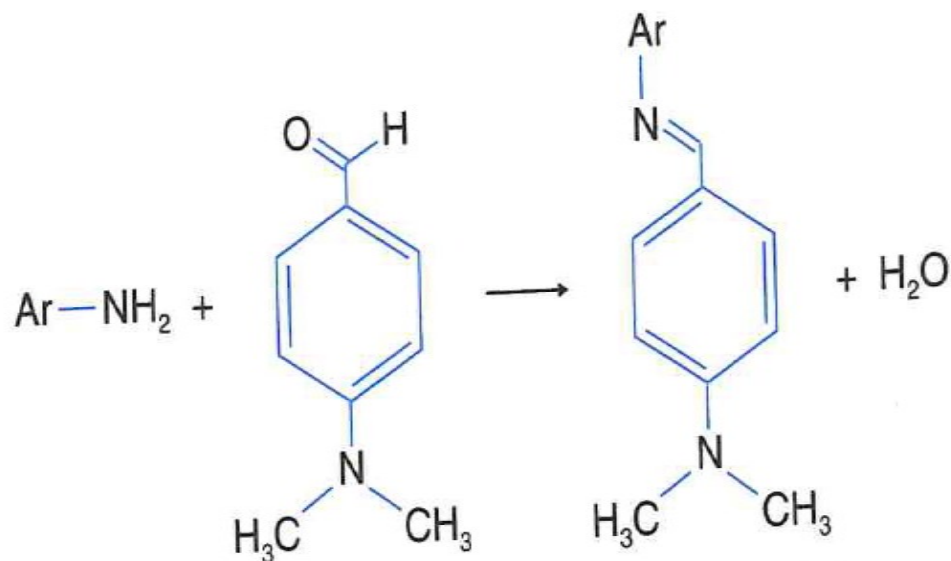




## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO AROMATICO

### Formazione di basi di Schiff con aldeidi aromatiche: reazione con p-DMAB

5 mg di sostanza posti su carta da filtro e bagnati con una goccia di p-DMAB danno una colorazione arancione intensa; la formazione di leggere colorazioni gialle NON è una risposta positiva.



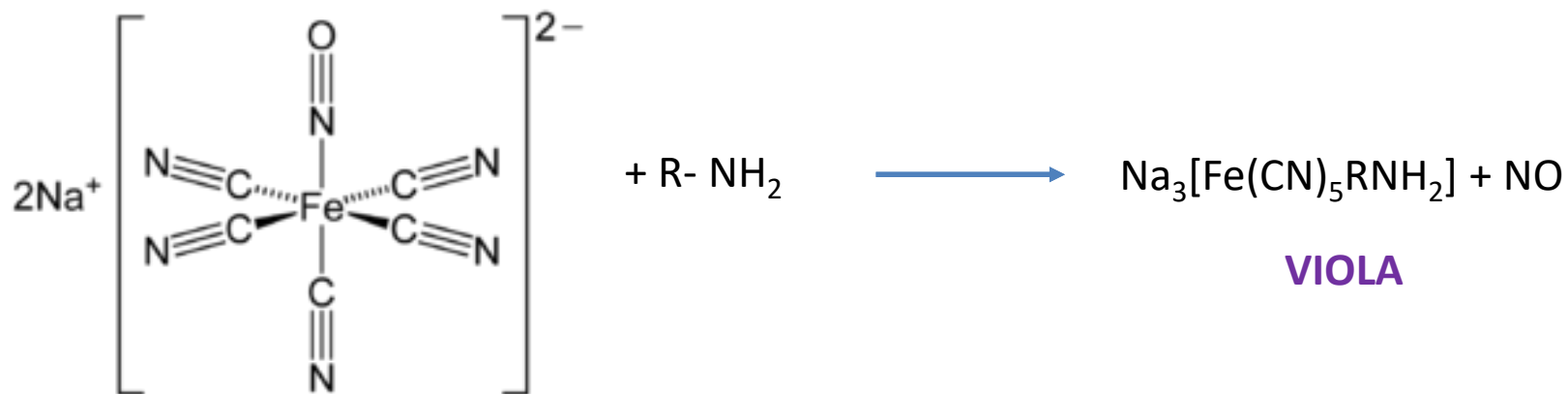
para-dimetilaminobenzaldeide  
(p-DMAB)

**BASE DI SCHIFF**  
**ARANCIONE**

## RICERCA DEL GRUPPO AMMINICO PRIMARIO ALIFATICO

### Saggio con acetone e sodio nitroprussiato (saggio di Rimini)

a 10 mg di sostanza in esame sciolti in 3 ml di acqua vengono aggiunti 1 ml di acetone, 3 ml di acqua e 2 gocce di soluzione di sodio nitroprussiato all'1%: entro 2 minuti si ha la comparsa di una colorazione violetta.

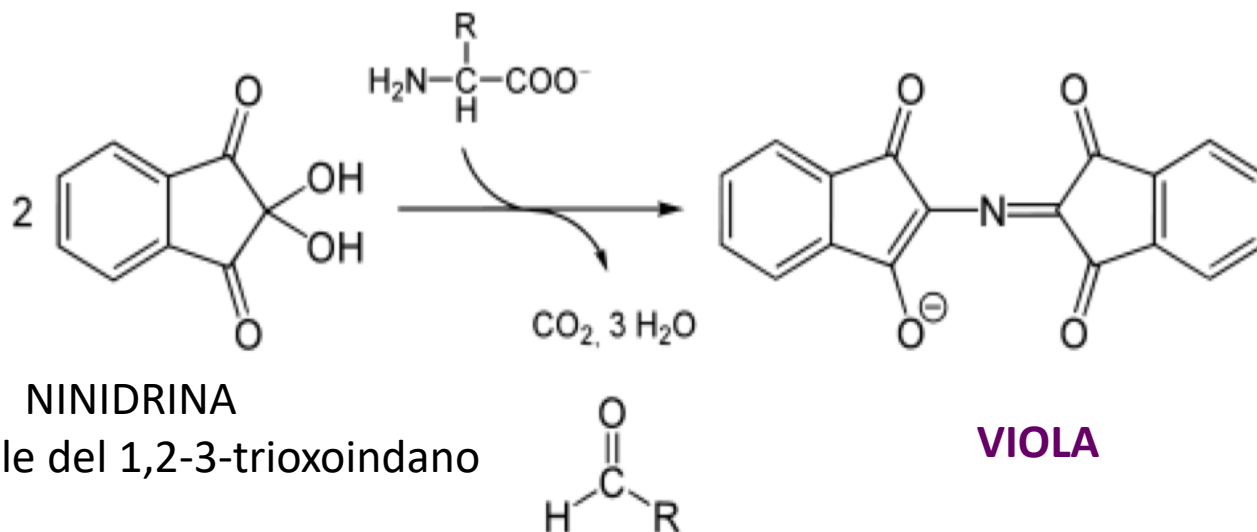


**VIOLA**

complesso di ferro(III)  
pentacianonitrosilferrato(III) di disodio

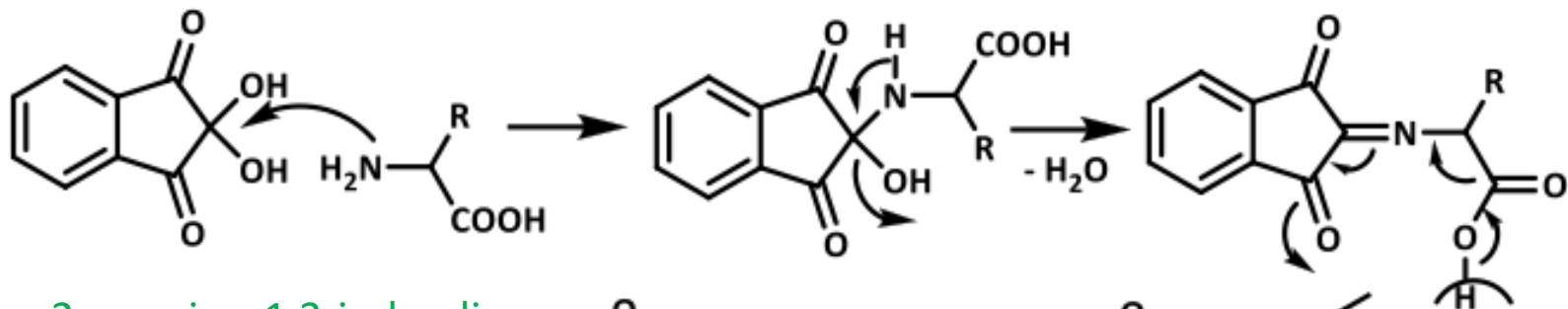
## RICERCA DEGLI AMMINOACIDI

10 mg di sostanza sciolti in 40 gocce di acqua vengono addizionati di 5 gocce di ninidrina; si pone a bagno maria bollente per un tempo fino ad un massimo di 10 minuti: la comparsa di una colorazione violetta intensa indica presenza di amminoacidi. ATTENZIONE: LA NINIDRINA MACCHIA DI VIOLA LA PELLE!

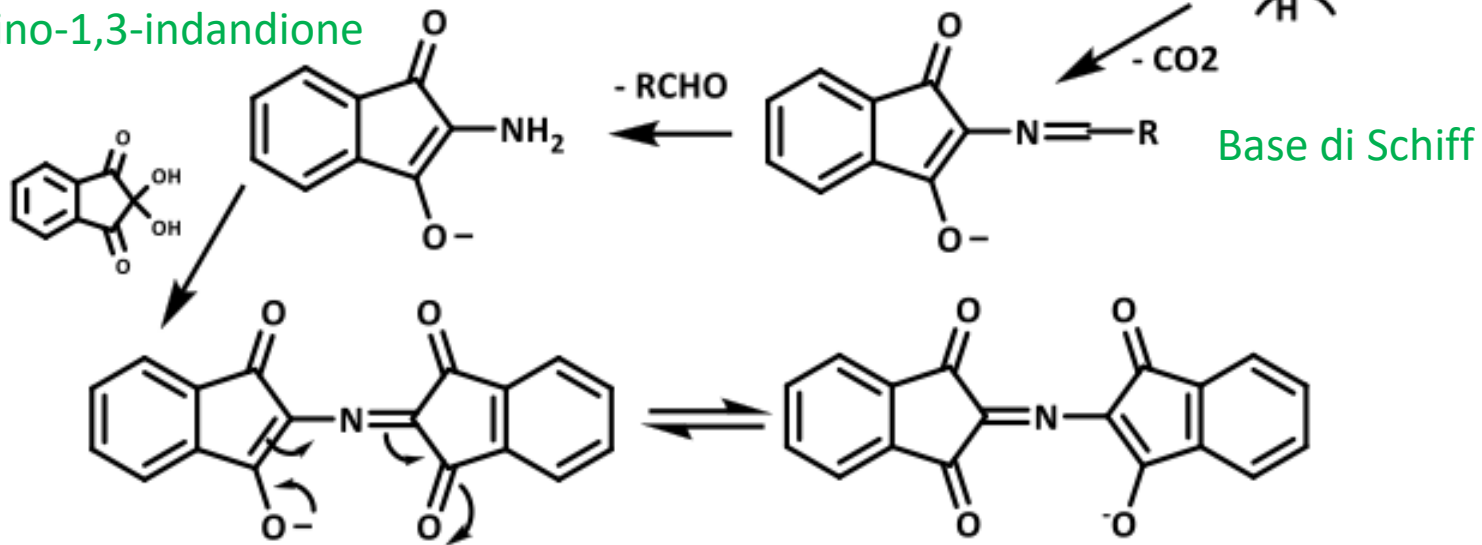


## RICERCA DEGLI AMMINOACIDI

semiamminale



2-ammino-1,3-indandione



Base di Schiff

viola di Ruhemann

**RICERCA DELLE BASI XANTINICHE****Reazione di muresside**

ossidanti

20 mg di sostanza, 10 gocce di **acido cloridrico concentrato** e **4–5 gocce di idrogeno perossido (33 volumi)** vengono posti in una capsula di porcellana su bagno maria bollente; si evapora fino a secchezza e si raffredda. Al residuo si aggiungono alcune gocce di ammoniaca 3M: la formazione di una colorazione viola-rosso porpora indica presenza di basi xantiniche.



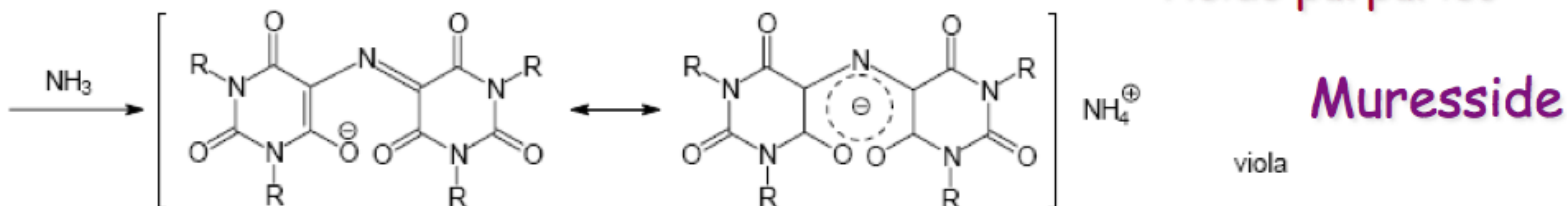
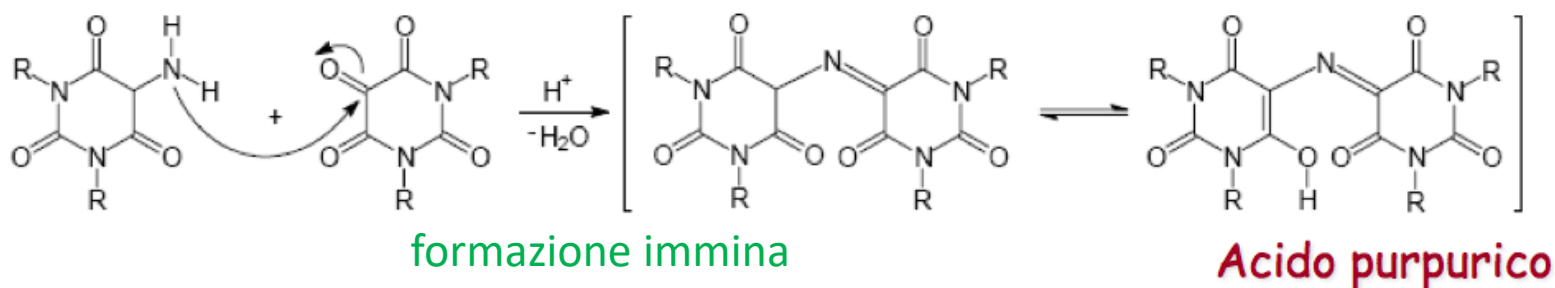
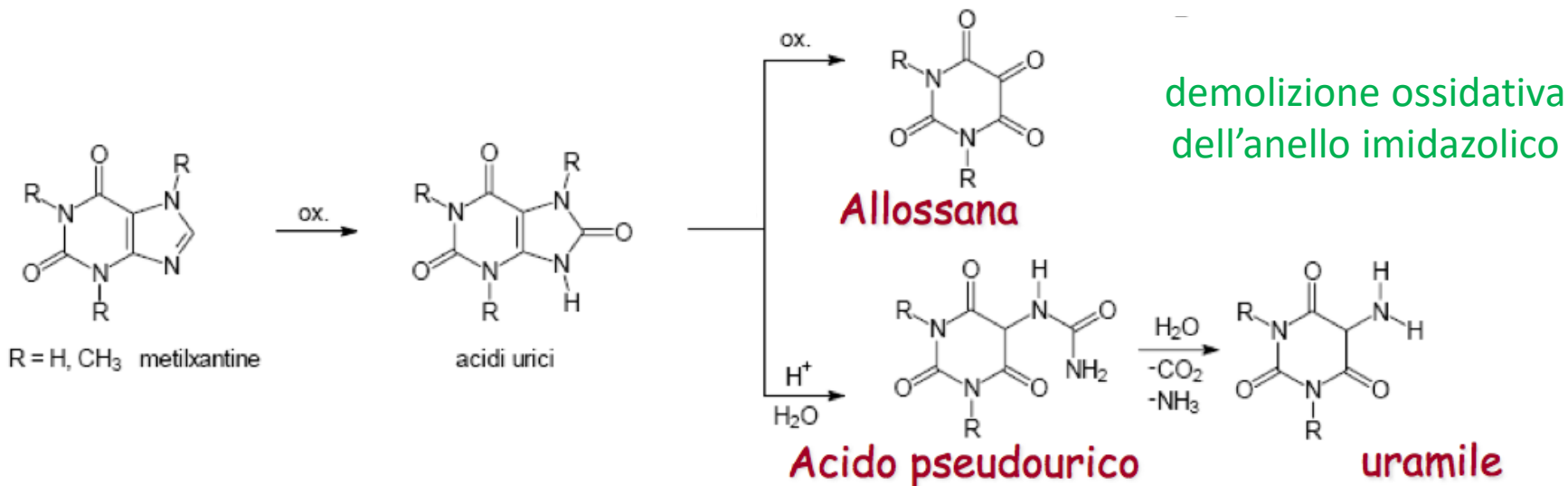
**Residuo  
dell'ossidazione con  
 $H_2O_2$**



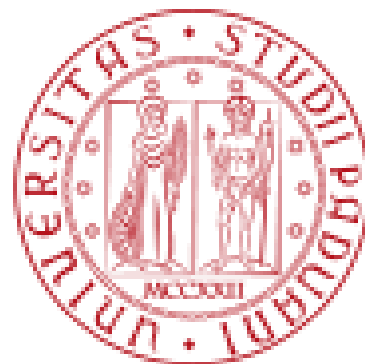
**Aggiunta di  $NH_3$  diluita**



**RICERCA DELLE BASI XANTINICHE**



1222 · 2022  
**800**  
ANNI



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA