

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

**Fisica.** — *Sulla influenza dell'elettrizzazione sulla velocità di evaporazione.* Nota di A. POCHETTINO, presentata dal Socio BLASERNA.

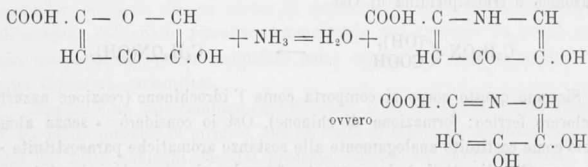
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sulla trasformazione di derivati dell'acido meconico in ossipiridine.* Nota di A. PERATONER, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nei suoi lavori interessantissimi Ost <sup>(1)</sup> dimostrò che i derivati dell'acido meconico, contenenti il nucleo del  $\gamma$ -pirone, possono essere trasformati in composti piridici seguendo due vie diverse. La prima è data dall'azione dell'ammoniaca, una reazione che secondo Lieben ed Haitinger <sup>(2)</sup> e v. Pechmann <sup>(3)</sup> si interpreta ammettendo che l'atomo di ossigeno dell'anello pironico venga sostituito dal gruppo imidico generandosi  $\gamma$ -piridoni, i quali, come è noto, presentano il fenomeno della tautomeria. P. es.

Ac. comenico <sup>(4)</sup> = ossipironcarbonico

Ac. comenaninico = ossipiridoncarbonico



Il secondo modo in cui avviene la trasformazione, fin oggi non è stato chiarito. Ost partendo dal nitrosocomposto doppio, giallo dell'acido piromecanico, indicato da lui come acido nitroso-dipiromecanico  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{NO} + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ , e riducendolo con acido solforoso, ebbe un prodotto contenente 2 atomi di idrogeno in più, che aveva la composizione di una tetrrossipiridina  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_4$  e venne chiamato acido *ossipiromecazonico*. Questo per ulteriore riduzione

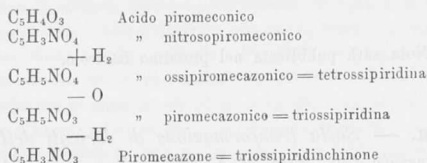
<sup>(1)</sup> Journal f. prakt. Chemie 19, 177; 27, 257; 29, 57.

<sup>(2)</sup> Monatshefte 5, 363; 6, 307.

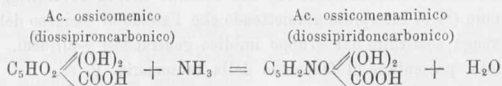
<sup>(3)</sup> Pechmann u. Baltzer. Berichte 24, 3151.

<sup>(4)</sup> Per la costituzione dell'acido comenico confr. la Memoria di Peratoner e Leonardi. Gazz. Chim. 30, I, 539.

con acido jodidrico cedendo un atomo di ossigeno forniva la sostanza  $C_5H_5NO_3$ , detta acido *piromecazonico* o triossipiridina, la quale finalmente all'ossidazione perdeva 2 atomi di idrogeno trasformandosi nel chinone rosso, il *piromecazone*  $C_5H_3NO_3$ .



Fra queste sostanze l'acido piromecazonico o triossipiridina di Ost è indubbiamente un piridone sostituito, dapoichè può anche prepararsi per la prima via sopraindicata partendo dall'acido comenico (ossipironcarbonico). Infatti, trasformando questo in ossiderivato (diossi-pironcarbonico) e facendo poi reagire l'ammoniaca si ricava un acido, il cui nucleo deve essere piridonico

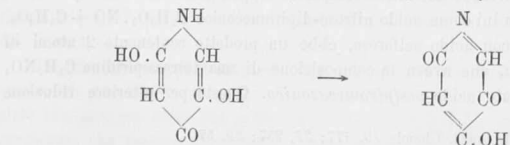


e da cui per eliminazione del carbossile si giunge all'identico acido piromecazonico o triossipiridina di Ost



Siccome questo corpo si comporta come l'idrochinone (reazione azzurra col cloruro ferrico; formazione di chinone), Ost lo considerò « senza alcun dubbio come costituito analogamente alle sostanze aromatiche parasostituite ». Pechmann (1) gli attribuì la seguente formulla, che è anche riportata nei manuali più recenti (2):

p-diossipiridone = triossipiridina γ-piridon - β-chinone

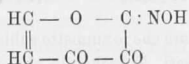


(1) Stokes e Pechmann. Berichte 19, 2710.

(2) P. es. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch von Brühl, Hjelt, Aschan. VII Band, 5 Theil, p. 163.

Quanto all'acido ossi-piromecazonico, da cui il composto precedente si forma per riduzione, sembrò dubbio ad Ost se fosse tetrossipiridina. Egli fu inoltre del parere che « dovesse decidersi ancora la quistione, se l'acido « nitrosopiromeconico, da cui questa tetrossipiridina prende origine, fosse « veramente un nitroso-composto, non potendosi comprendere in qual modo « ne risultasse un corpo con l'azoto così saldamente legato come la triossi- « piridina » (1).

Come ho dimostrato in una Nota precedente (2), l'acido nitrosopiromeconico è però un isonitroso-derivato della forma tautomera chetonica dell'ossipirone cui compete la formula :

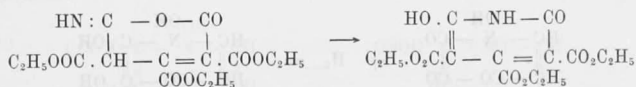


Partendo da questa costituzione nota e considerando, come dianzi ho detto, che è indubbiamente un piridone l'acido piromecazonico, cui si giunge, non è difficile avere una spiegazione attendibile del modo come avviene la formazione dei composti piridici cennati; dapoichè il problema si riduce alla studio della genesi e della costituzione del prodotto intermedio, l'acido ossi-piromecazonico o tetrossipiridina di Ost.

Dalla superiore formula si rileva che nell'isonitroso-ossipirone il gruppo ossimidico è legato ad un atomo di carbonio, il quale resta unito inoltre all'ossigeno dell'anello pironico. Ammettendo che avvenga fra questi gruppi una trasposizione, quello ossimidico potrà entrare nel nucleo, mentre l'ossigeno diventerà carbonilico.

Supporre un tale cambiamento di posto, e la conseguente trasformazione di un anello pironico in piridico, non ha nulla di arbitrario essendosi constatati casi del tutto analoghi che dal presente vengono ad essere confortati.

Infatti recentemente Errera (3) dalle sue ricerche sintetiche sulle ossipiridine è condotto a ritenere che un derivato azotato della cumalina ( $\alpha$ -pirone), da lui preparato, debba considerarsi come *isoimide*; la quale pel solo riscaldamento si muta in composto ossipiridico:

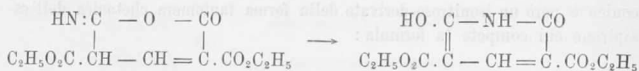


(1) Journ. f. prakt. Chemie 27, 273; 29, 67.

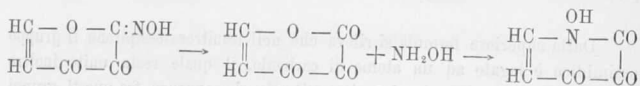
(2) Questi Rendiconti della seduta del 16 marzo 1902.

(3) Gazz. Chim. 32, 1; Berichte 34, 3700. Errera e Perciabosco. Gazz. Chim. 32, 9.

L'autore, tenendo presenti i lavori di Hoogewerff e van Dorp (1) sulle isoimidi, dimostra le ragioni di questa interpretazione e viene altresì alla conclusione che le varie sostanze azotate, preparate da Guthzeit (2) per azione di ammoniaca ed ammine sull'etere etossicumalindicarbonico, anche esse sono isoimidi dell' $\alpha$ -pirone, piuttosto che imidi. Per opera del calore si trasformano in piridoni; e per quanto forse questa isomerizzazione rappresenti un fenomeno complesso, pure il risultato finale andrebbe espresso p. es. dallo schema:

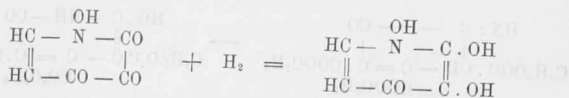


La trasposizione molecolare che io ammetto subisca l'isonitroso-ossi- $\gamma$ -pirone corrisponde a quelle precedenti. È probabile che essa sia preceduta da addizione degli elementi dell'acqua, essendochè avviene già per sola ebollizione con acqua o con alcool; ma procedendo nel modo più blando, quando vi agisce l'acido solforoso, si può immaginare pure che si formi, per scissione, idrossilamina, la quale allo stato nascente reagirebbe con l'atomo di ossigeno del nucleo precisamente come l'ammoniaca fa con molti derivati del  $\gamma$ -pirone.



Nel primo stadio della reazione dovrebbe quindi risultare un 1.2.3-trichetone azotato. Come tale dovrà forse considerarsi l'isomero dell'acido nitrosopironeconico che, secondo Ost, si forma da quest'ultimo, quando viene conservato secco in vaso chiuso (3).

In presenza d'acqua però la reazione va più oltre. Il trichetone addiziona subito una molecola di idrogeno, ciò che riesce nel modo più facile in presenza dell'acido solforoso riducente, per trasformarsi in un triossi-piridone stabile contenente azoto ossimidico, mentre fra i due atomi di carbonio si stabilisce legame doppio.



(1) Recueil d. Pays-Bas 11, 84; 12, 12; 13, 93; 14, 252.

(2) Berichte 26, 2795. Annalen 285, 35.

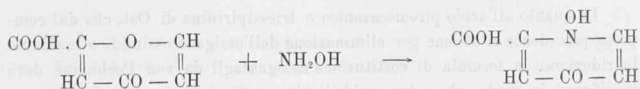
(3) Journ. f. prakt. Chemie 27, 272, nota 2 a piè di pagina.

Questo modo di considerare l'acido ossipiromecazonico (tetrossipiridina) come composto ossimidico con l'azoto nel nucleo, corrisponde perfettamente al suo comportamento chimico. Per ebollizione con anidride acetica ho potuto ricavarne un derivato *triacetilico* dal p. f. 123-124°, con cloruro di benzoile un etere *tribenzolico*, p. f. 162-163°, prodotti che facilmente vengono saponificati dall'alcool bollente ridando il composto primitivo.

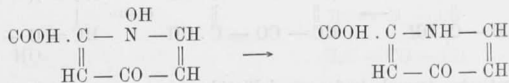
Che dei tre ossidrili uno si comporta in modo essenzialmente diverso dagli altri due, resta provato dalla riduzione fatta da Ost (con HI oppure  $\text{Sn} + \text{HCl}$ ), nella quale un solo atomo di ossigeno (quello legato all'azoto) viene eliminato con somma facilità, laddove gli ossidrili legati agli atomi di carbonio resistono anche a riduzioni ulteriori (1). Il prodotto finale è sempre l'acido piromecazonico (trirossipiridina di Ost).

Che del resto l'acido ossi-piromecazonico è già un derivato della piridina, risulta chiaramente « dal suo carattere chimico che coincide in tutto con quello dell'acido piromecazonico », eccettuata naturalmente la facile riducibilità del primo. Da entrambi l'azoto non può eliminarsi per scissione, entrambi colorano in azzurro-violetto il cloruro ferrico e forniscono con cloruro di bario ed ammoniaca il precipitato caratteristico azzurro-fior d'alisio.

Un ulteriore riconferma del mio modo di rappresentare l'acido ossi-piromecazonico come piridone con ossidrile legato all'azoto del nucleo, la si ricava dalla esistenza e dal comportamento di pochi composti analoghi finora noti. Ost ne ebbe fra le mani qualcuno senza deciderne la costituzione (2). Infatti, per l'azione dell'idrossilamina sull'acido comanico (pironcarbonico) preparò una sostanza che ora dobbiamo considerare come acido *N ossi-piridoncarbonico*



e da questa, per eliminazione del carbossile, un corpo che deve ritenersi *N ossi-piridone*. Queste sostanze, come Ost stesso constatò, si comportano alla riduzione precisamente come l'acido ossipiromecazonico, cedendo con facilità un solo atomo d'ossigeno, epperò dovranno avere quest'atomo legato all'azoto.

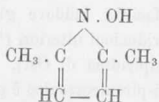


(1) Loco cit. p. 258, 270.

(2) Journ. f. prakt. Chemie 29, 378.

Ho ripreso lo studio dell'azione dell'idrossilamina sopra alcuni composti  $\gamma$ -pironici e posso comunicare intanto, che mentre l'acido comenico (ossipironcarbonico), come è noto, rimane inalterato, il suo etere dietilico fornisce un derivato ossimidico, il cui azoto con somma probabilità trovasi nel nucleo. Colora in rosso, fino rosso-bruno, il percloruro di ferro, reazione cromatica questa che ritengo comune appunto a quei composti ciclici, del cui anello fa parte un atomo di azoto ossimidico.

Infatti ho potuto constatarla per l'ossipirrola di Knorr (1) ed alcuni suoi derivati,

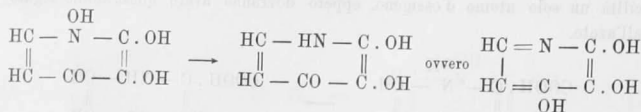


che tirerò pure nel campo delle mie ricerche, e per lo stesso acido ossipromeazonico.

Facendo con questo il saggio in piccolo, non si ha altro che la nota colorazione azzurra; ma adoperando eccesso di soluzione satura e facendovi cadere a gocce il cloruro ferrico, comparisce dapprima il bel colorito rosso e quindi si precipita un sale rosso, che soltanto con eccesso del reattivo si ridiscioglie cambiandosi il colore in azzurro. L'analisi del sale porta alla formula  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_3$ . Se ne deduce che anche di fronte al cloruro ferrico uno dei tre ossidrili dell'acido ossipromeazonico ha un comportamento particolare, e che quest'ossidrile dovrà essere quello ossimidico.

In quanto all'acido piromeazonico o triossipiridina di Ost, che dal composto precedente si ottiene per eliminazione dell'ossigeno ossimidico mediante la riduzione, la formula di costituzione assegnatagli da von Pechmann deve modificarsi in modo, che i due ossidrili rimanenti si trovino fra loro in posizione *orto*, considerandosi per conseguenza questo corpo come  $\alpha\beta$ -diossi- $\gamma$ -piridone.

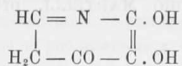
Tuttavia è dubbio che la cennata riduzione proceda nel modo semplice, espresso dallo schema:



Queste due formule tautomere dell'acido piromeazonico richiederebbero la possibilità di ricavarne un derivato triacetilico, mentre Ost non riuscì a

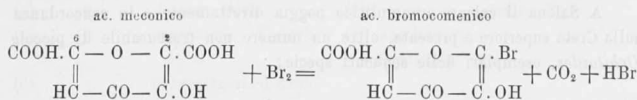
(1) Annalen der Chemie 236, 300.

preparare che il diacetilico, sebbene spingesse l'azione dell'anidride acetica sino a 220°. Di questo fatto, e di tutte le altre reazioni della triossipiridina darebbe ragione una formula di costituzione, dalla quale si rilevi uno spostamento dell'atomo di idrogeno imidico, come :

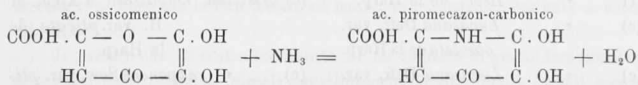


e che, pur essendo più verosimile delle altre, per ora dò con riserva.

La posizione  $\alpha\beta$  degli ossidrili può d'altronde essere dimostrata mediante la genesi di questo composto dall'acido comenico che ho ricordato in principio di questa nota. L'acido comenico fornisce un bromoderivato, identico a quello che si ottiene dall'acido meconico per sostituzione del bromo al carbossile in posizione 2, come ho discusso in un lavoro precedente (1).

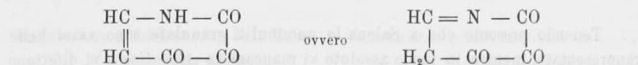


Questo prodotto alogenato scambia poi, per azione dell'acqua, il bromo con ossidrile dando l'acido ossicomenico; sul quale agendo l'ammoniaca, si forma il composto piridonico corrispondente, che è il derivato carbossilico dell'acido piromecazonico.



Epperò nel composto che se ne ricava per eliminazione di anidride carbonica, gli ossidrili devono occupare pure le posizioni sopraindicate.

Finalmente il chinone rosso, che dall'acido piromecazonico si ottiene per ossidazione, detto *piromecazone*, dovrà essere un *orto*chinone e contemporaneamente 1.2.3-trichetone. A quale delle due formule più probabili



sia da darsi la preferenza, spero potere decidere mediante nuove esperienze che ho iniziato sopra i vari prodotti accennati in questa Nota.

(1) Peratoner e Leonardi. Gazz. chim. 30, I, 562.