

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

colata di acido picrico e scaldando a b. m. Tosto si separano aghi gialli che ricristallizzati dall'alcool fondono a 172°.

Azoto per  $C_{15}H_{10}N_6O_7$ .  
Trovato 21,45      Calcolato 21,76

*Jododerivato.* — Alla soluzione del diazometilindolo in etere anidro si aggiunge iodio del pari sciolto in etere, sino a che non si produca più precipitato.

Dopo ripetuti lavaggi con etere si presenta una sostanza cristallina colorata in bruno che si decompone verso 80°.

Azoto per  $C_9H_7N_3I_2$ .  
Trovato 10,18      Calcolato 10,19

Per lieve riscaldamento esplose, emettendo vapori di iodio e per trattamento con iposolfito cede l'alogeno.

*Cloridrato.* — Si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso, secco, nella soluzione del diazometilindolo in etere anidro. Subito si separa un precipitato bruno cristallino che lavato con etere e seccato su calce si decompone verso 100°.

Azoto per  $C_9H_9N_3Cl_2$ .  
Trovato 18,61      Calcolato 18,94

Scaldato in tubo da saggio deflagra, producendo vapori violetti, rassomigliantissimi a quelli di iodio.

**Chimica** — *Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo* (<sup>1</sup>). Nota di F. CARLO PALAZZO e A. CALDARELLA, presentata dal Socio A. BORZI.

In occasione di ricerche, eseguite di recente in questo laboratorio, sulla costituzione di vari composti  $\gamma$ -pironici, fu ritenuto opportuno un esame preliminare del comportamento dell'acetil-carbinolo e di qualche suo derivato con alcune idrazine.

Nella scissione di composti  $\gamma$ -pironici mediante alcali, la quale, com'è noto, fornisce il più delle volte un criterio sufficiente per apprezzare la loro costituzione, prendono origine due diverse categorie di prodotti: da un canto vari acidi organici, dall'altro acetone o derivati di esso. Ora, mentre è sempre facile identificare l'acetone e gli omologhi sui tipi  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 R^* \cdot R^*$ .

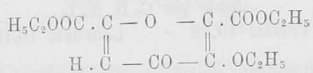
(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}^*$  (1), la ricerca offre qualche difficoltà nel caso di composti *ossi-pironici*, nella cui idrolisi si attende acetolo  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Oltre ad essere, come tutti i chetoli 1.2, facilmente ossidabile, questa sostanza possiede in grado eminente l'attitudine, che già si riscontra nell'acetone, ad auto-condensazioni, epperò il riconoscimento diretto dell'acetolo non è possibile allorchè questo prende origine in ambiente alcalino, come appunto nel caso delle cennate idrolisi.

In tal caso è dimostrato che l'acetolo si condensa in un composto della formula  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ .

Così, mentre nella scissione dell'etere trietil-meconico



con ossido di bario o con ossido di calcio, Peratoner e Leonardi ottennero l'etere etil-acetolico  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (2), eseguendo la scissione sull'acido libero essi non poterono isolare acetolo; nè acetolo si riesce a carpire nelle scissioni dell'acido comenico e dell'acido piromeconico, dai quali pure lo si attenderebbe, dati i loro rapporti genetici con l'acido meconico che stabiliscono per tutti e tre gli acidi una stessa posizione dell'ossidrile fenolico.

Nelle scissioni degli acidi liberi, invece (3), i citati autori osservarono costantemente la formazione di una sostanza oleosa, dotata di energico potere riducente, e non fu loro difficile caratterizzare quest'olio per un prodotto di trasformazione del cheto-alcool, dappoichè, operando nell'identico modo sull'acetil-derivato di questo, essi non ricavarono acetolo, bensì lo stesso olio riducente, che forniva con la fenilidrazina uno stesso osazone (4).

Tuttavia il riconoscimento dell'acetolo in questa maniera, mediante il cennato osazone, non è sempre attuabile giacchè richiede una rilevante quantità di sostanza che non sempre è a disposizione. Poichè, d'altronde, la presenza di esso fra i prodotti di scissione dei composti ossi-pironici acquista importanza come criterio per giudicare in questi ultimi della posizione dell'ossidrile, fu necessario risolvere il quesito in maniera più pratica.

Leonardi e De Franchis, lavorando in questo senso (5), trovarono che

\* R = radicale organico.

(1) In ambiente alcalino questi omologhi subiscono per conto loro idrolisi formando prodotti facilmente rintracciabili, e per lo più acetone.

(2) Gazzetta, 30, 543 (1900).

(3) Gazzetta, 30, 547 (1900).

(4) Gazzetta, 30, 554 (1900).

(5) Gazzetta, 33, 316 (1903).

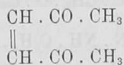
nella *p.* nitrofenilidrazina di Bamberger si ha un ottimo mezzo per caratterizzare, anche in tracce, gli eteri alchil-acetolici. Ora, siccome questi eteri sono del tutto stabili all'azione delle basi, la difficoltà che si prevedeva nello studio dei composti ossi-pironici, inerente alla instabilità dell'acetolo, veniva ad eliminarsi: bastava infatti esaminare in loro vece, nelle scissioni con alcali, i rispettivi eteri; — eterificare cioè, indirettamente, l'acetolo atteso nell'idrolisi nel quale la presenza dell'ossidrile facilita senza dubbio condensazioni complesse.

Questo metodo di ricerca è in realtà quello che nella pratica ha dato i migliori risultati e che finora è da ritenersi come il più indicato: la costituzione dell'etere metil-piromeconico, dell'acido ossicomenico di Reibstein ed infine dell'interessante sostanza scoperta da Brand nel malto, il maltolo, è stata di recente chiarita in questo laboratorio servendosi appunto di tale procedimento (1).

Nondimeno, prima di adottarlo definitivamente, restava da tentare una via più breve e più comoda, se, cioè, il reattivo di Bamberger non potesse adoperarsi con uguale successo senza ricorrere ad una preventiva eterificazione dell'ossidrile, la quale, per la natura lievissimamente acida di questo, riesce soltanto quando s'impiegano i diazoidrocarburi grassi. Pure rinunciando del tutto, com'era naturale, a carpire in tal modo l'acetolo libero, noi avevamo speranza di caratterizzarlo ugualmente nel suo prodotto di condensazione.

Questo prodotto che, intravisto da vari autori e variamente interpretato, solo con molta fatica fu isolato nel 1900 da Peratoner e Leonardi e descritto appunto come prodotto di condensazione (2), contiene un gruppo chetonico, giacchè fornisce derivati con la fenilidrazina e con la semicarbazide; ma per sè stesso non è facile ad isolarsi, nè i derivati idrazinici o col bromo, per la loro straordinaria alterabilità, possono prestarsi al riconoscimento dell'acetolo, — tanto vero che solo con approssimazione fu possibile risalire per mezzo loro alla formula del prodotto di condensazione.

Noi pensammo per ciò di ottenere da quest'ultimo nuovi derivati idrazinici ancora con un altro intento, quello di stabilire con rigore la sua formula grezza e chiarirne in maniera definitiva la costituzione; molto più che proprio allora Nef metteva avanti l'ardita ipotesi che il prodotto di condensazione in parola potesse rappresentare un acetil-metilene bimolecolare (3).

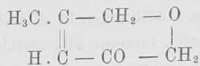


(1) Cfr. Peratoner e allievi in *Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo*, vol. XXV, 252, 259, 272 (1905).

(2) *Annalen der Chemie* 335, 253 (1904).

(3) *Gazzetta*, 30, 565 (1900).

mentre, allo stato attuale, la costituzione assegnatagli da Peratoner e Leonardi



deve senza dubbio sembrare di gran lunga preferibile.

Diciamo subito che la *p.* nitrofenilidrazina non si prestò in alcun modo al nostro intento. Esperienze preliminari da noi fatte sull'acetolo con *p.* nitro- e con *p.* bromo-fenilidrazina ci mostrarono un reale vantaggio nell'impiego di queste basi, avendone ricavato con buon rendimento prodotti solidi, ben cristallizzabili, ma un risultato altrettanto buono non lo si ebbe per il prodotto di condensazione dell'acetolo. Nessuna delle idrazine cennate può in questo caso adoperarsi con successo, giacchè, a somiglianza della fenilidrazina medesima, esse danno luogo a prodotti oleosi assai facilmente alterabili.

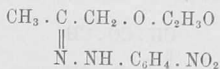
Come materiale di partenza per la preparazione del prodotto di condensazione noi utilizzammo tanto alcuni derivati ossipironici (acidi meconico e comenico) e l'ossipirone stesso, quanto l'acetato di acetolo, preparato secondo Perkin (1), — operando in quest'ultimo caso nella maniera indicata da Peratoner e Leonardi per l'isolamento del prodotto di condensazione.

Facendo agire sulla *p.* nitrofenilidrazina, in soluzione acquoso-alcoolica, il prodotto di condensazione ricavato dall'acetil-acetolo, o i liquidi acquosi saturi di esso che provenivano indifferentemente dagli acidi pironici o dall'acetil-acetolo, il risultato era identico: si separavano dapprima dei prodotti oleosi i quali solidificavano in seguito convertendosi subito in masse rosse-brune, resinose, che in nessun modo prestavansi ad una depurazione.

Migliore risultato non si ebbe impiegando *p.* bromo-fenilidrazina, che pure viene adoperata con vantaggio in casi analoghi: anche con essa constatammo la formazione di sostanze oleose, quasi incolore, che si resinificavano subito senza che ci fosse possibile, sia per il rendimento esiguo, sia per la rapidità con la quale alteravansi, averle in uno stato di purezza anche mediocre.

Descriviamo perciò solamente gl'idrazoni ottenuti dall'acetil-acetolo e dall'acetolo.

*p.* Nitrofenilidrazone dell'acetil acetolo.



Aggiungendo all'acetil-acetolo una soluzione acquoso-cloridrica di *p.* nitrofenilidrazina ed un eccesso di acetato sodico, si separa tosto un precipitato

(1) Journ. of the Chem. Soc. 59, 786 (1891).

giallo, voluminoso, che all'aria si colora sempre più in rosso. Cristallizzando varie volte dal benzolo, dopo completo disseccamento nel vuoto su acido solforico, si ottiene una polvere cristallina, gialla, dal p. f. 144°.

I) gr. 0,2176 di sostanza diedero gr. 0,4225 di anidride carbonica e gr. 0,1034 di acqua.

II) gr. 0,1000 di sostanza diedero cmc. 14,9 di azoto misurati a 20° ed a 760 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_4$
	I	II	
C	52,95	—	52,58
H	5,27	—	5,17
N	—	16,94	16,73

*p. Bromofenilidrazone dell'acetil-acetolo.*

Fu preparato analogamente al nitro-idrazone. Cristallizza dalla ligroina, dal benzolo, ed ancora meglio dall'alcool, e forma magnifiche scaglie bianche dal p. f. 137-138°. Stando all'aria si colora alquanto rapidamente in giallo e dopo qualche giorno si resinifica del tutto.

I) gr. 0,1896 di sostanza diedero cmc. 16,5 di azoto misurati a 25° ed a 764 mm.

II) gr. 0,5486 di sostanza diedero gr. 0,3654 di AgBr, pari a gr. 0,1554 di bromo.

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$
	I	II	
N	9,76	—	9,82
Br	—	28,32	28,07

*p. Nitro-fenilidrazone dell'acetolo.*

Fu ottenuto dall'acetolo analogamente agli idrazoni descritti; cristallizzato dallo xilolo si presenta come polvere cristallina di color giallo-chiaro, dal punto di fusione 190-191°. Trattiene tenacemente tracce di xilolo, una determinazione di azoto diede infatti numeri un po' bassi; mantenuto però per qualche tempo nel vuoto, a 100°, diviene affatto puro.

I) gr. 0,0990 di sostanza diedero cmc. 17,2 di azoto misurati a 22° ed a 760 mm.

II) gr. 0,1504 di sostanza diedero gr. 0,2855 di anidride carbonica e gr. 0,0744 di acqua.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{11}O_3N_3$
	I	II	
N	19,68	—	20,09
C	—	51,77	51,67
H	—	5,49	5,26

*p. Bromo-fenilidrazone dell'acetolo.*

Cristallizza dalla ligroina, o, ancora meglio, da 4 p. di ligroina ed una p. di benzolo, e forma magnifiche foglioline bianche, molto solubili nei solventi organici, dal punto di fusione 128-130°. Stando all'aria si colora abbastanza presto in giallo, ma non per ciò serve meno bene al riconoscimento dell'acetolo; si può anzi considerare la *p.* bromofenilidrazina come un reattivo squisito dell'acetolo, da porsi accanto alla semicarbazide recentemente proposta da Nef (1).

I) gr. 0,1514 di sostanza diedero cmc. 15,3 di azoto misurati a 24° ed a 764 mm.

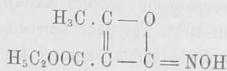
II) gr. 0,3763 di sostanza diedero gr. 0,2886 di AgBr pari a gr. 0,1228 di bromo.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub> Br
	I	II	
N	11,39	—	11,52
Br	—	32,63	32,92

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* (2). Nota di F. CARLO PALAZZO, presentata dal Socio A. BORZI.

In una precedente Nota sulla reazione fra l'idrossilammina e l'etere dimetil-piron-dicarbonico, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub> (3), al prodotto risultante accanto ad etere acetacetico, ed a cui compete la formula C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, venne assegnata la costituzione seguente:



Questa formula che meglio di qualunque altra fu ritenuta atta a chiarire il comportamento chimico della sostanza, non appare oggi, in un più maturo esame delle varie quistioni allora discusse, la più soddisfacente e non è certo del tutto incensurabile. In ispecial modo si può osservare difatti che la presenza di un gruppo ossimidico, legato ad un atomo di carbonio del nucleo, si accorda ben poco con la notevole stabilità del sale di argento,

(1) *Annalen der Chemie* 335, 253, 213 (1904).

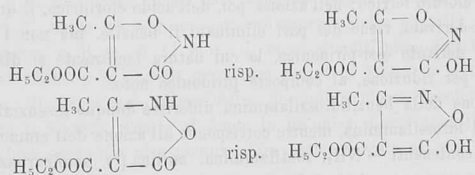
(2) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(3) *Gazzetta*, 34, I, 458 (1904).

mentre, d'altro canto, essa stessa non si mostra imprescindibile per dare conto dell'eliminazione di idrossilammia.

Una nuova serie di ricerche è stata necessaria per esaurire la questione; epperò, nella presente Nota trovan posto quelle che per il loro risultato la riguardano meno da vicino; nella Nota seguente poi sono comunicate le altre, principalmente sintetiche, le quali fissano in maniera definitiva la costituzione del prodotto azotato  $C_7H_9O_4N$  e chiariscono nello stesso tempo la reazione veramente singolare da cui esso prende origine.

Dall'analisi del sale d'argento e dal comportamento dello stesso prodotto  $C_7H_9O_4N$  con soluzioni titolate di KOH, risultava dimostrata in quest'ultimo la presenza di un atomo di idrogeno acido; la determinazione di ossietile sull'etere ottenuto dal sale di argento chiari poi la natura ossidrilica di quest'atomo di idrogeno. Ma il modo in cui l'ossidrile stesse unito al resto della molecola venne allora stabilito con un certo arbitrio, dappoichè l'eliminazione di idrossilammia, l'unico fatto su cui mi fondavo per asserire la unione dell'ossidrile all'azoto, non presuppone di necessità la presenza di un residuo ossimidico: l'eliminazione di idrossilammia potrebbe anche esserne del tutto indipendente, pur che l'azoto sia legato da una parte con carbonio e dall'altra con ossigeno. Per questo solo fatto vennero scartate allora formule come le seguenti (1):



le quali possono invece meritare ancora un esame.

In primo luogo cercai dunque di stabilire per una via meno indiretta se l'ossidrile fosse oppur no legato all'azoto e studiai l'*Azione dell' $\alpha$ -benzil-idrossilammia sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

La formazione di un etere O. benzilico del prodotto azotato  $C_7H_9NO_3 \cdot OH$ , in questa reazione, sarebbe stata argomento decisivo per affermare in esso la presenza del residuo ossimidico. Parallelamente iniziavo altre esperienze per ottenere dal composto azotato il rispettivo etere benzilico  $C_7H_9NO_3 \cdot OC_6H_5$ .

Un tale etere non fu intanto possibile isolarlo in nessuna delle due vie ora accennate.

Innanzitutto il sale di argento del composto azotato è affatto indifferente di fronte al cloruro di benzile; adoperando in luogo di questo il ioduro,

(1) L. c. pagg. 476, 477.



che in alcuni casi corrisponde assai meglio<sup>(1)</sup>, una reazione avveniva ma in misura limitatissima. Infatti, trattando con ammoniaca il sale di argento, in apparenza inalterato, rimaneva indietro una ben piccola quantità di ioduro di argento, cosicchè, dato pure che questa non provenisse da reazioni secondarie — come poteva anche sembrare verosimile — si sarebbe rinunziato a preparare per tale via l'etere benzilico.

La preparazione di questo dal composto acido non era del resto assolutamente necessaria, giacchè, dato che esso prendesse origine nell'azione dell' $\alpha$ -benzil-idrossilammina sull'etere pironico, sarebbe stato facile, indipendentemente da un confronto, caratterizzarlo come tale: saponificandosi con gli alcali, esso avrebbe dovuto fornire, a somiglianza dell'etere etilico, i sali del prodotto acido i quali posseggono reazioni proprie.

Ma non fu nemmeno utile insistere sulla preparazione del benzil-derivato, dappoichè, non conducendovi neppure l'azione dell' $\alpha$ -benzil-idrossilammina sull'etere pironico, il confronto ideato non offriva più alcun interesse.

In quest'ultima reazione un prodotto azotato diverso si ricava con buon rendimento: esso mostra un comportamento ben differente dall'etere etilico del composto  $C_7H_9O_4N$ , tale, che, anche senza il sussidio dell'analisi, è facile stabilirne la natura. Nell'azione degli alcali il benzile viene eliminato, ma non si formano sali del composto  $C_7H_9O_4N$ , che sarebbero facilmente rintracciabili col cloruro ferrico; nell'azione, poi, dell'acido cloridrico, il quale demolisce l'etil-derivato, viene del pari eliminato il benzile, ma non l'azoto, e si ottiene un derivato ossi-piridonico, la cui natura facilmente si dimostra col passaggio, per riduzione, al composto piridonico noto.

L'azione della benzilidrossilammina differisce dunque essenzialmente da quella dell'idrossilammina, mentre corrisponde all'azione dell'ammoniaca e di altre basi contenenti —  $NH_3$ , metilammina, anilina<sup>(2)</sup>, semicarbazide<sup>(3)</sup>, le quali, senza provocare scissioni di sorta, forniscono con buon rendimento derivati piridonici<sup>(4)</sup>.

Ad onta di tale risultato, la reazione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit non offre minore interesse: anzitutto permette di giungere ad un ossipiridone che costituiva l'obbiettivo della mia prima ricerca su questo argomento<sup>(5)</sup>, e che non è possibile ottenere per azione dell'idrossilammina, per quanto si varino le condizioni di esperienza. Dal

(1) *Annalen der Chemie* 224, 128 (1884).

(2) *Berichte* 19, 24 (1886).

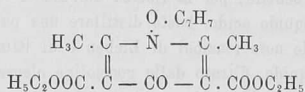
(3) *Gazzetta*, 30, I, 524 (1900).

(4) Un risultato analogo si prevedeva da ciò nell'impiego di altre  $\alpha$ -alchil-idrossilamine, ed è questa la ragione per cui non feci alcun tentativo per ottenere l'etil-derivato noto facendo agire sull'etere pironico l' $\alpha$ -etil-idrossilammina, che è assai meno accessibile dell' $\alpha$ -benzil-idrossilammina.

(5) *Questi Rendiconti* XI, seduta del 15 giugno 1902.

punto di vista poi da cui la presente ricerca fu eseguita, la reazione cennata potrebbe portare ugualmente un contributo, sia pure indiretto, alla questione che si voleva risolvere. Essa indicherebbe infatti che nella reazione dell'idrossilammina sull'etere pironico, l'ossidrilico della base è in un modo qualunque impegnato: o nella scissione dell'etere che l'idrossilammina produce sempre, qualunque sia il modo di operare, o addirittura nella formazione del nucleo del prodotto azotato. Tale supposizione è in realtà esatta, giacchè, come mostrano le cennate esperienze sintetiche, il prodotto azotato  $C_7H_9O_4N$  non contiene residuo ossimidico.

*Etere N - ossi-benzil-lutidondicarbonico.*



L'azione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit si verifica con una facilità che ricorda quella dell'ammoniaca e delle altre basi indicate contenenti  $\text{—NH}_2$ .

Gr. 3 di cloridrato della base vengono sciolti a caldo nella quantità necessaria di acqua ed aggiunti successivamente della quantità calcolata di acetato sodico e di gr. 5 (1 mol.) di etere dimetil-piron-dicarbonico finalmente polverizzato. Si riscalda per alcuni minuti a  $70\text{--}80^\circ$  e si lascia quindi in riposo. Si depositano allora delle goccioline oleose, incolori, che dopo 12-24 ore si trovano riunite al fondo in un'unica massa cristallina bianca. Questa viene spremuta alla pompa o fra carta, seccata all'aria e cristallizzata dall'etere acetico.

Il prodotto di reazione si ottiene così in forma di piccoli aghi soffici, bianchissimi, che fondono nettamente a  $138^\circ$ .

La sostanza cristallizzata due volte dall'etere acetico diede all'analisi i seguenti risultati:

I) gr. 0,1715 di sostanza fornirono gr. 0,4036 di anidride carbonica e gr. 0,0975 di acqua.

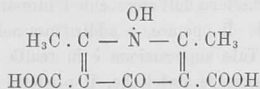
II) gr. 0,3725 di sostanza fornirono cmc. 12,4 di azoto misurati a  $10^\circ$  ed a 766 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{18}O_5 \cdot N \cdot OC_2H_5$
	I	II	
C	64,18	—	64,34
H	6,31	—	6,16
N	—	4,01	3,75

Per ebollizione con acidi minerali diluiti, la sostanza ora descritta elimina il benzile e gli etili e si trasforma nel corrispondente

*Acido N - ossi-lutidondicarbonico.*



Mantenendo a bollire 4 gr. di etere con 80 cmc. di acido cloridrico diluito (1:3), dopo due ore la saponificazione è completa. L'eliminazione del benzile è molto facile ad accertarsi giacchè in gran parte essa ha luogo sotto forma di cloruro di benzile; per la ricerca dell'alcool etilico, che infatti è pure contenuto nel liquido acido, bastò distillare una parte di questo ed eseguire sul distillato le note reazioni di Lieben e di Rimini (1).

Il rimanente liquido, filtrato dalle goccioline oleose di cloruro di benzile contenutevi in sospensione, viene ridotto a b. m. a piccolissimo volume: col raffreddamento il liquido fortemente acido separa, specialmente se viene aggiunto di un po' di acqua, una massa cristallina, soffice, formata da fini aghi quasi bianchi. Una sola cristallizzazione dell'alcool del prodotto grezzo, lavato con poca acqua, è sufficiente per avere l'acido perfettamente puro. In tale stato esso fonde con decomposizione (probabilmente con semplice sviluppo di anidride carbonica) a 245°.

La seguente determinazione di azoto mostra che esso è in realtà l'acido N. ossi-lutidondicarbonico non ancora stato descritto:

Gr. 0,2648 di sostanza fornirono cmc. 13,9 di azoto, misurati a 13° ed a 756 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per le formule
		$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$
N	6,17	4,94            6,16

Come acido carbossilico esso decompone i carbonati ed a somiglianza poi di altri piridoni contenenti ossidrilie all'azoto (N. ossipiridoni) si colora in rosso sangue intenso con alcune gocce di cloruro ferrico (2).

Anche l'ossigeno attaccato all'azoto viene, come in tutti gli altri N. ossi-piridoni, ceduto molto facilmente. Trattando p. es. con idrato potassico l'etere benzilico sopradescritto, sospeso in acqua, l'alcool benzilico viene ossidato senz'altro in benzaldeide, come venne riconosciuto sia all'odore, sia distillando il liquido a vapor d'acqua e trattando il distillato acquoso con

(1) Annali di Farmacoterapia e Chimica, 1898, 249-51.

(2) Cfr. Peratoner, questi Rendiconti, XI, 1° semestre, 333 (1902).

fenilidrazina disciolta in alcool. Se poi la riduzione del descritto acido si effettua con acido cloridrico e stagno, il prodotto di essa viene ottenuto in stato di purezza e con un rendimento molto vicino al teorico.

In tal caso è però essenziale, nelle varie operazioni, mantenere il liquido ben caldo, soprattutto allorchè dopo un primo trattamento con  $H_2S$  esso ha perduto in gran parte la sua acidità; allora, data la debolissima solubilità dell'acido lutidondicarbonico nell'acqua fredda ed esente di acidi minerali, è facile che se ne separi la maggior parte insieme col solfuro di stagno.

Quest'ultimo, precipitato dal liquido in varie riprese, veniva perciò lavato in abbondanza con acqua bollente, senza preoccuparsi del volume del liquido che si poteva svaporare poi impunemente a bagno di sabbia.

Il prodotto ottenuto dalla riduzione del composto  $C_8H_8O_2N$  fonde con decomposizione alla temperatura di  $267^\circ$ , punto di fusione dell'acido lutidondicarbonico noto <sup>(1)</sup>, ed in tutte le sue proprietà, caratteri di solubilità, comportamento coi sali dei metalli pesanti, ecc., mostra appunto di essere tale acido. Com'è caratteristico anche di altri piridoni, si colora col cloruro ferrico soltanto in giallo-chiaro.

In luogo di farne l'analisi elementare, preferii eseguire su di esso una determinazione volumetrica di gruppo ossidrilico, la quale pone assai bene in rilievo la differenza fra il prodotto di riduzione ed il prodotto di partenza. Invero, il solo fatto che tale determinazione è possibile, mostra nell'acido azotato di riduzione l'assenza di un ossidrilico all'azoto. Un cosiffatto ossidrilico, appena dissociato, non si lascia infatti dosare per questa via: come volli verificare con l'esperienza, la titolazione dell'acido N. ossi-lutidondicarbonico procede nettamente finchè non è raggiunta la saturazione dei carbosili; oltrepassato di poco questo limite, non è più possibile proseguirla, almeno valendosi degli ordinari indicatori (tornasole, fenoftaleina).

A differenza di ciò la titolazione degli ossidrilici nel prodotto di riduzione è tanto facile quanto negli acidi forti:

Gr. 0,2043 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cmc. 19,6 di

$KOH \frac{N}{10}$ , corrispondenti a gr. 0,0333 di — OH.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_2N(COOH)_2$
— OH	16,29	16,11

(1) Berichte 20, 156 (1887).