

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

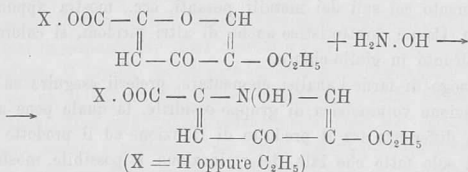
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

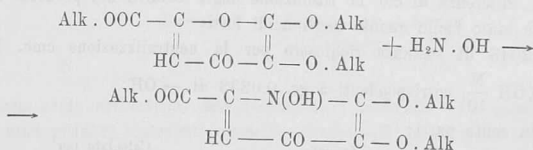
1905

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina e dell' α -benzolidrossilamina sull'etere trimetilossicomenico* (1). Nota di E. AZZARELLO, presentata dal Socio A. BORZI.

Come è noto dai lavori di V. Meyer (2) e Odernheimer (3) l'idrossilamina è inattiva di fronte all'acido comenico (ossipironcarbonico), ma, come hanno dimostrato Peratoner e Tamburello (4), si comporta invece in modo del tutto diverso, cioè affatto analogamente all'ammoniaca, con l'acido etilcomenico e con l'etere dietilcomenico, composti in cui l'ossidrile di natura fenolica è eterificato mediante l'etile. I prodotti che si ottengono sono derivati ossipiridici, la cui genesi devesi intendere ammettendo la sostituzione del gruppo ossimidico :NOH all'ossigeno del ponte nel nucleo pironico.



Era da prevedersi che l'acido ossicomenico (diossipironcarbonico), studiato da Peratoner e Castellana (5), con l'idrossilamina si sarebbe comportato similmente, che cioè sarebbe stato in grado di fornire, per azione di questo reattivo, un derivato ossimidico con l'azoto nel nucleo, solo quando si fosse preventivamente eliminata, per opportuna eterificazione, l'influenza degli ossidrili dell'acido di partenza



Invero l'acido non eterificato dà semplicemente, al pari dell'acido comenico (6), un sale molto stabile, l'ossicomenato d'idrossilamina, e si resinifica

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

(2) Berichte 17-1061.

(3) Berichte 17-2087.

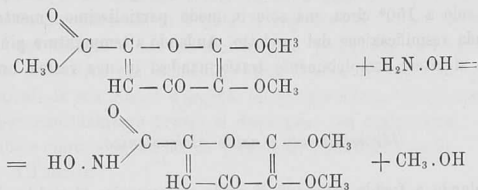
(4) Rendiconti Soc. chim. di Roma; seduta 22 marzo 1903.

(5) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 259.

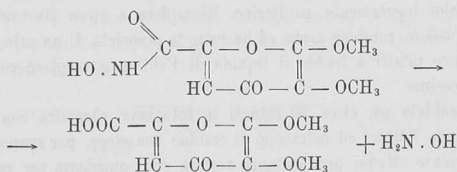
(6) Peratoner e Tamburello, Gazzetta 33-2 233.

completamente qualora venga riscaldato con un eccesso di quest'ultima sostanza. Però il suo etere trimetilico fornisce un prodotto azotato cui spetta la composizione $C_8H_9O_6N$.

Ma contrariamente alla previsione esso non è un derivato piridonico. Infatti mentre non fornisce con cloruro ferrico la colorazione rossa caratteristica che, secondo Peratoner (1), deve ritenersi comune a quei composti ciclici del cui anello fa parte il gruppo :NOH, per riscaldamento con acidi diluiti si scinde facilmente in idrossilamina e nell'acido dimetossipironecarbonico descritto da Peratoner e Castellana (2) e si rivela per tutti i suoi caratteri per un acido idrossammico. È da ritenersi perciò che nel presente caso l'idrossilamina, adoperata libera in soluzione alcoolica, abbia reagito nel seguente modo che è normale per la formazione degli acidi idrossammici



Ciò viene completamente avvalorato dalla determinazione dei gruppi OCH_3 nel prodotto della reazione e dalla scissione che questo subisce per riscaldamento con acidi minerali diluiti



Anche l'etere dimetilpirondicarbonico non dà con idrossilamina un derivato piridonico, ma, secondo le esperienze del dott. Palazzo (3), subisce una scissione in cui eliminandosi etere acetacetico s'ingenera altresì un composto azotato $C_7H_9O_4N$. Da altre esperienze del dott. Palazzo (4) risulta però che

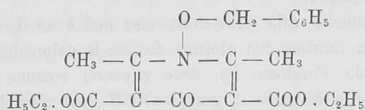
(1) Rendiconti R. Acc. Lincei, vol. XI, 1° semestre, pag. 332.

(2) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 266.

(3) Gazzetta, 34-1-458.

(4) Questi Rendiconti.

lo stesso etere dimetilpirondicarbonico dà con grande facilità un derivato piridonico quando si faccia reagire con α -benzilidrossilamina



Fui perciò invogliato a ripetere l'azione di quest'idrossilamina sostituita anche sull'etere trimetilossicomenico sopra cennato, sperando che la sostituzione dell'ossigeno del ponte con il gruppo :N . O . CH₂ . C₆H₅ potesse avvenire con la stessa facilità riscontratasi per l'etere dimetilpirondicarbonico. Ma anche in questo caso ebbi risultati negativi — la reazione pare si verifichi nel senso desiderato solo a 150° circa, ma solo in modo parzialissimo, mentre si ha una profonda resinificazione del prodotto. Andando a temperature più elevate il prodotto si altera completamente trasformandosi in una resina bruna pastosa.

Idrossilamina e acido ossicomenico.

Mescolando a freddo soluzioni di acido ossicomenico (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e 1/2 mol. di carbonato sodico), fatte per entrambi in pochissima acqua, ben presto si separa una sostanza solida colorata debolmente in giallo. Questa è insolubile in alcool ed etere e si scioglie bene nell'acqua calda, dalla quale per raffreddamento si deposita in piccolissimi cristalli di color leggermente paglierino. Riscaldata a circa 200° si carbonizza senza fondere, contiene azoto ed ha tutte le proprietà di un sale d'idrossilamina, riduce infatti a freddo il liquido di Fehling e reagisce con le aldeidi dando ossime.

Così riscaldata per circa 30 minuti in soluzione alcoolica con piperonalio, scacciando l'alcool ed estraendo il residuo con etere, per svaporamento di questo solvente ottenni una sostanza azotata che, purificata per cristallizzazioni da benzolo, si presentava in laminette incolori fusibili a circa 110° aventi i caratteri della piperonalossima (1): non riduce più il liquido di Fehling e riscaldata con acido solforico diluito ridà idrossilamina e piperonalio.

Avendo riscaldata in una bevutina munita di refrigerante ascendente l'ossicomenato d'idrossilamina con eccesso d'idrossilamina in soluzione acquosa, il prodotto si trasformò completamente in resina bruna, mentre si ebbe un notevole sviluppo di acido cianidrico il cui odore si percepiva intensissima-

(1) Angeli e Rimini, Gazzetta, 26-11.

mente nell'ambiente in cui operavo e che venne caratterizzato con le reazioni caratteristiche.

Idrossilamina ed etere trimetilossicomenco.

In una bevutina munita di refrigerante ascendente riscaldavo per circa due ore la soluzione alcoolica di etere trimetilossicomenco (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e 1 mol. di etilato sodico). Portando quindi a piccolo volume, per raffreddamento ottenevo una sostanza solida colorata in giallo chiaro che, cristallizzata un paio di volte dall'etere acetico, si presentava in aghetti bianchi fusibili con decomposizione a 178-179°, solubili in acqua, alcool metilico, alcool etilico ed acetone, poco solubili in etere acetico e quasi insolubili in cloroformio, etere e ligroina.

Il prodotto ha reazione acida, riduce a caldo il liquido di Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento, con cloruro ferrico dà colorazione rosso-ciliegia e con acetato di rame precipitato verde-erba, solubile in eccesso di reattivo con colorazione verde intensa. Neutralizzato esattamente con un alcali dà con nitrato d'argento precipitato bianco voluminoso, alterabile e che per riscaldamento brusco si decompone con deflagrazione, con nitrato di piombo e cloruro mercurico dà precipitati bianco-giallognoli.

All'analisi:

I. Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,3700 di CO₂ e gr. 0,0890 di H₂O.

II. Gr. 0,2711 di sostanza diedero cc. 15,9 di azoto a 20° e 752^{mm}.

III. Gr. 0,2089 di sostanza fornirono col metodo Zeisel gr. 0,4544 di AgI corrispondenti a gr. 0,0599 di ·OCH₃.

IV. Gr. 0,2500 di sostanza furono saturati da gr. 0,0985 di idrato di bario (indicatore fenoltaleina) corrispondenti a gr. 0,0195 di ·OH.

Su cento parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	HO·NH·CO·C ₆ H ₅ (OCH ₃) ₂
C	44,49	—	—	—	44,65
H	4,35	—	—	—	4,18
N	—	6,63	—	—	6,51
OCH ₃	—	—	28,71	—	28,83
OH	—	—	—	7,81	7,90

Dai dati analitici, i quali conducono alla formula C₈H₉O₅N, bisogna dedurre che nella reazione fra idrossilamina ed etere trimetilossicomenco si sia eliminata semplicemente una molecola di alcool metilico.

Sciissione con acido solforico. Feci bollire per circa due ore gr. 0,5 di sostanza con 15 cc. di acido solforico al 20% — raffreddato il liquido

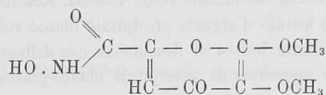
acido, si separarono dei bellissimi aghetti bianco splendenti che raccolsi su filtro e lavai con acqua. Il filtrato, fortemente alcalinizzato, riduce a freddo il liquido di Fehling e con nitroprussiato sodico dà la colorazione rosso-fucsina di Angeli (1) caratteristica per l'idrossilamina.

La sostanza solida separatasi dal liquido solforico fonde a 242°, non contiene azoto e con cloruro ferrico si colora in giallo. Essa ha tutti i caratteri dell'acido dimetossilpironcarbonico descritto da Peratoner e Castellana (2), infatti in una determinazione di ossimetile

gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,4733 di AgI corrispondenti a gr. 0,0624 di $\cdot\text{OCH}_3$

	Trovato	Calcolato per $\text{HOOC}\cdot\text{C}\cdot\text{HO}_2\cdot(\text{OCH}_3)_2$
$\cdot\text{OCH}_3$ %	30,52	31,00

Il prodotto formatosi per azione dell'idrossilamina sull'etere trimetilossicomenico è quindi senza dubbio un acido idrossammico cui spetta la costituzione



acido 2,3 dimetossilpiron 6. carbonidrossammico.

Sale di bario $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N})_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Si ottiene neutralizzando esattamente con idrato di bario la soluzione acquosa un po' concentrata dell'acido. Ben presto si separano dal liquido dei piccolissimi aghi bianchi, riuniti in fiocchi voluminosi, che possono purificarsi per cristallizzazione dall'acqua. — Riscaldato su lamina di platino rigonfia producendo piccole esplosioni. Tenuto lungamente nel vuoto su acido solforico non perde in peso e riscaldato in istufa a 110-120° si altera.

I. Gr. 0,2250 di sostanza fornirono gr. 0,0865 di BaSO_4

II. Gr. 0,3402 di sostanza fornirono gr. 0,1300 di BaSO_4

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N})_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bario %	22,60	22,48	22,79

Benzilidrossilamina ed etere trimetilossicomenico.

Tanto a freddo che per prolungato riscaldamento a b. m. fra queste due sostanze non avviene alcuna notevole reazione ed ho potuto riottenere quasi

(1) Gazzetta, 23-1-102.

(2) Loco cit.

tutto l'etere trimetilico impiegato insieme a piccole quantità di un olio resinoso.

Riscaldando invece in tubo chiuso a 150° circa 1 molecola di etere trimetilico con 1 molecola di benzilidrossilamina (1 mol. di cloridrato + 1 mol. di acetato o etilato sodico) sciolti in alcool assoluto, dopo 24 ore aprendo il tubo sfuggì un gas di odore disgustoso e, per svaporamento del liquido alcoolico colorato in bruno, ottenni una massa resinosa bruna dalla quale, per estrazione con ligroina, ricavai buona parte di etere trimetilico inalterato. Dal residuo arrivai a ricavare con acqua una quantità irrisoria (ero partito da quantità non indifferenti di etere trimetilico) di una sostanza solida azotata che con probabilità è il derivato benzilico del prodotto ossipiridonico da me atteso. Infatti riscaldata su lamina di platino rigonfia emanando odore benzilico e fatta bollire con acido cloridrico diluito dà una soluzione che, neutralizzata esattamente, dà colorazione rosso-brunastro con cloruro ferrico.

Tentando di fare avvenire la reazione a temperature più elevate (180-190° per 6-8 ore) la decomposizione del prodotto di partenza è intensissima. All'apertura dei tubi si svolsero quantità di gas molto considerevoli, ed accanto ad una grande quantità di resina bruna pastosa non si riesce a ricavare che tracce di un prodotto solido che nemmeno si presta a saggi qualitativi.

Chimica. — *Sopra gli ammino e diazopirroli* (1). Nota di FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

In una Nota precedente (2) che riguarda l'azione dell'idrossilamina sui nitrosopirroli ho fatto rilevare che, mentre dai nitrosopirroli sostituiti con radicali alifatici si passa facilmente alle triossime od a loro derivati, nel caso in cui i sostituenti sono residui aromatici la stabilità dell'anello pirrolico aumenta col crescere di tali residui tanto che, nel nitrosotrifetilpirrolo l'anello rimane intatto e l'idrossilamina agisce soltanto da riducente, trasformandolo in amminotrifetilpirrolo, che rappresenta il primo amminopirrolo libero che finora si conosca.

Il prof. Ciamician (3), molti anni or sono, riducendo il β -nitropirrilmetilchetone riuscì ad ottenere, sotto forma di cloridrato, l'amminocomposto corrispondente, ma non gli fu possibile avere la base libera, giacchè questa immediatamente si resinifica.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Questi Rendiconti, V. XIV, 1° sem., pag. 699.

(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. V. XV, pag. 315.