

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

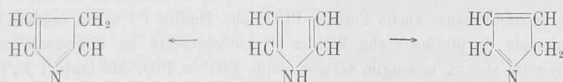
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

L'insieme delle nostre esperienze fa concludere che al nichelio spettino soltanto i due tipi di ossidi NiO ed NiO<sup>2</sup> (non considerando i tipi salini), di modo che esso resta più che mai ad occupare con diritto quel posto che finora ha avuto sopra al palladio ed al platino, resistendo tenacemente alle sfavorevoli determinazioni del suo peso atomico.

**Chimica.** — *Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo* (1). Nota di V. CASTELLANA, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Il cloruro di diazobenzolo agisce sui pirroli e sugli indoli per dare origine a sostanze che venivano riguardate come azocomposti; ma il fatto che i pirroli e gli indoli possono reagire nelle forme tautomere (2) provenienti dalla migrazione dell'idrogeno imminico secondo gli schemi:



ha reso probabile, come per il primo ammise Bamberger (3) ed in seguito ha dimostrato Plancher (4) che la maggior parte di questi prodotti siano da considerarsi come idrazocomposti.

Era quindi da aspettarsi che il benzolazopirrolo, come fa il nitrosopirrolo, reagisse con l'idrossilammina per dare prodotti che derivano dall'idrolisi dell'anello pirrolico.

Allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza di questi interessanti composti, e per confermare la superiore veduta, dietro invito del prof. Angeli, ho studiato l'azione dell'idrossilammina sul benzolazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo di O. Fischer e Hepp (5); e, sebbene le mie esperienze siano incomplete, tuttavia giudico opportuno fare un cenno sopra alcuni risultati cui sono pervenuto.

*Azione dell'idrossilammina sul benzolazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo.*

Alla soluzione alcolica del monoazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo, preparato seguendo le indicazioni di O. Fischer ed Hepp, venne aggiunto un forte eccesso di

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

(2) Angeli, Rend. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1899, 218.

(3) Liebig, Ann. 305 (299).

(4) Gazz. Chim. it. 1902 (450).

(5) Berichte, 19 (2251).

cloridrato d'idrossilammina e di soda caustica, e si pose a ricadere per alcune ore a b. m. sino a che un po' del liquido versato in acqua non intorbidava quasi più. Distillato l'alcool, si trattò con acqua e si filtrò per separare l'idrazocomposto rimasto inalterato.

Acidificando con acido acetico, dal filtrato si separa una sostanza gialla che cristallizzata dal benzolo si presenta in minuti aghi che fondono a 175°.

Gr. 0,1930 di sostanza diedero gr. 0,4726 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1140 di H<sub>2</sub>O.

Gr. 0,1924 dettero cmc. 32,7 di azoto a 747 mm. ed a 21°.

Gr. 0,1824 fornirono cmc. 31 di azoto a 750 mm. ed a 22°.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O
C	66,78	66,97
H	6,56	6,05
N	19,40 , 19,41	19,53

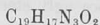
La sostanza fornisce un *monobenzoilderivato*, che facilmente si prepara seguendo il metodo di Baumann e Schotten.

Al prodotto sciolto in soluzione di idrato sodico mantenuto freddo, si aggiunse, goccia a goccia, agitando, del cloruro di benzoile fino a persistenza del suo odore.

Si ottenne così una sostanza che fu lavata con soluzione diluita di soda caustica e con acqua.

Il prodotto secco, fu cristallizzato dall'etere petrolico dal quale si separa in cristalli gialli che fondono a 156°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formola:



Gr. 0,3162 di sostanza diedero cmc. 36,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

	Trovato %	Calcolato
N	13,16	13,16

Per azione invece dell'acido solforico diluito perde idrossilammina e dà un *chelone*.

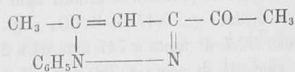
Mettendo a bollire per 20-30 minuti il prodotto primitivo con acido solforico al 25 %, per raffreddamento si separa una sostanza rosso-scura, che, cristallizzata dall'etere petrolico, in presenza di carbone animale, si presenta in lunghi aghi quasi bianchi che fondono a 90°.

Gr. 0,1994 di sostanza fornirono cmc. 24,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

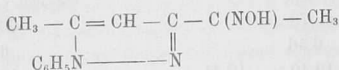
	Trovato %	Calcolato
N	14,01	14,00

Sciolto in alcool metilico, esente d'acetone, dà iodoformio e per azione dell'idrossilammina si riottiene l'ossima.

Il prodotto di azione dell'idrossilammina sul benzolazopirrolo è dunque una mono-ossima; e siccome il chetone cui dà origine fornisce la reazione dei pirazoli di Knorr, la sua struttura con tutta probabilità sarà rappresentata dalla formula:



da cui per la sostanza primitiva segue l'altra:



che dà completamente ragione di tutto il suo comportamento.

L'idrossilammina reagisce quindi sul cosiddetto azodimetilpirrolo come sopra i pirroli e nitrosopirroli, solamente invece di ottenersi diossima ovvero triossima, si perviene alla monossima di un derivato del pirazolo.

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* (1) Nota di F. CARLO PALAZZO, presentata dal Socio A. BORZI.

Fallito il tentativo di giungere agli eteri del composto  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  impiegando  $\alpha$ -alchil-idrossilammine (2), rimaneva tuttavia indecisa la questione fondamentale, se questo composto contenesse, oppur no, un residuo ossimidico.

Un risultato decisivo in questo senso ebbero altre esperienze, di natura sintetica. Esse non lasciano alcun dubbio sulla struttura da assegnarsi al prodotto  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  ed oltre a ciò chiariscono il singolare comportamento dell'etere dimetil-piron-dicarbonico nella reazione con l'idrossilammina.

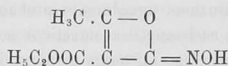
Nella presente Nota discuto, riassumendoli, i risultati di tali ricerche; in altre Note successive saranno descritte le esperienze eseguite in proposito.

Il concetto che mi guidò nei tentativi di sintesi, scaturì dalle considerazioni che seguono.

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

(2) Vedi la Nota precedente, dello stesso titolo, pag. 156.

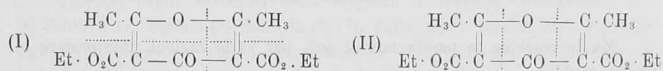
Fra le diverse formule che in una precedente Nota<sup>(1)</sup> vennero prese in esame per la struttura del prodotto C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, fu prescelta allora la formula seguente:



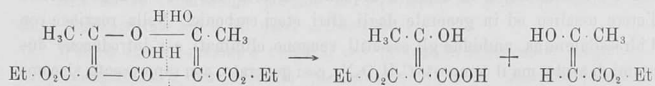
E ciò: in primo luogo, perchè la facilità con cui la sostanza viene distrutta dagli acidi faceva preferire un nucleo non azotato a 4 atomi, certamente più labile di uno azotato a 5 atomi; secondariamente, perchè, ammessa per l'etere pironico una costituzione dissimetrica, la superiore formula permetteva di chiarire la genesi del composto azotato in maniera ben semplice, e soprattutto senza avere da invocare idrolisi di sorta.

Dimostratasi intanto erronea la supposizione che all'etere dimetil-piron-dicarbonico potesse spettare la cennata struttura dissimetrica<sup>(2)</sup>, era necessario immaginare nella reazione di esso con l'idrossilamina delle idrolisi quali che fossero. Un semplice esame del comportamento dell'etere pironico nell'idrolisi per alcali mi fornì allora il punto di partenza per le esperienze sintetiche in parola.

Conrad e Guthzeit avendo studiato quantitativamente la scissione di questo etere con idrato di bario<sup>(3)</sup>, vennero alla conclusione che essa deve intendersi avvenuta secondo 2 diversi schemi:



Ora nel caso dello schema II è assai probabile che le *prime* idrolisi vadano nel senso seguente:



che cioè *dapprima* si formino una molecola di etere acetacetico ed una di etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile) che l'alcali idrolizza indi in vario modo.

Prendendo le mosse da questa ipotesi, studiai l'azione dell'idrossilamina sull'etere acetil-malonico: siccome da questa reazione si ottiene in realtà

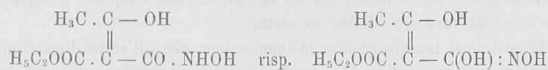
(1) Gazzetta, 34, I, 458 (1904).

(2) Cfr. il comportamento dell'etere con il bromo che venne studiato di proposito, Giornale di scienza naturali ed economiche di Palermo, vol. XXV, 207 (1905).

(3) Berichte 20, 154 (1887).

l'identico prodotto  $C_7H_9O_4N$  che dall'etere pironico, la struttura di esso risulta per questo solo fatto già chiarita. Infatti, mentre il composto in parola si può in vario modo far derivare dall'etere di Conrad e Guthzeit, dal che risultano formule di costituzione ugualmente probabili, partendo dall'acetil-malonato di etile (o etere carbossietil-acetacetico) non vi è, in base al materiale sperimentale conosciuto, che un'unica maniera d'interpretare la reazione, come subito dirò.

Poichè, com'è noto, l'idrossilammina agisce sugli eteri degli acidi, aromatici e grassi, per dare acidi idrossammici<sup>(1)</sup>, si potrebbe essere indotti a vedere nella reazione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico una preliminare formazione dell'acido idrossammico seguente



Infatti il composto  $C_7H_9O_4N$ , quello che in realtà si ricava dalla reazione, potrebbe provenire dall'anidificazione di un cosiffatto acido idrossammico ipotetico  $C_7H_{11}O_5N$ , per es. secondo gli schemi:



Ma la reazione in parola non si può, per varie ragioni, interpretare a questo modo.

Innanzitutto è da osservare che l'etere malonico  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , di cui l'etere carbossietil-acetacetico è il derivato mono-acetilico, si comporta con l'idrossilammina in maniera alquanto diversa dal suo omologo inferiore l'etere ossalico ed in generale dagli altri eteri carbonici. Nella reazione con l'idrossilammina, ambedue gli ossietili vengono eliminati e s'introducono due atomi di azoto, ma il composto  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ , così generato, non rappresenta, siccome ritenne Hantzsch<sup>(2)</sup>, l'atteso acido malon-diidrossammico  $\text{CH}_2(\text{C}(\text{OH}) : \text{NOH})_2$ ; per varie ragioni, recentemente messe avanti da U. Schiff<sup>(3)</sup>, esso deve interpretarsi invece come acido idrossam-ossim-malonico  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NHOH}) : \text{NOH}$ .

Ora, una reazione analoga non si verifica certamente sull'etere acetil-malonico, giacchè il prodotto ricavato in questo caso contiene un carbossietile intatto — ciò che risulta dal suo comportamento con gli acidi minerali, clo-

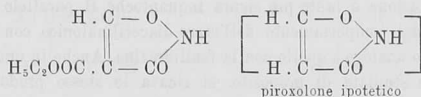
(1) Berichte 27, I, 739 (1894); Berichte 22, 1270 (1889).

(2) Berichte 27, 803 (1894).

(3) Annalen der Chemie 321, 363 (1902).

ridrico, iodidrico, solforico, e col permanganato — ed ha solamente un atomo di azoto.

Anche un altro etere del resto, l'etere dicarbossil-glutaconico, si comporta con l'idrossilammina in maniera ben diversa dagli altri eteri carbonici. Ruhemann (1) che studiò tale reazione ne ottenne (con eliminazione di etere malonico e di alcool) un prodotto  $C_6H_7NO_4$  che considerò come derivato di un ipotetico « *pirossolone* ».



Ma, come fece subito notare Claisen, occupato in ricerche analoghe (2), e come lo stesso autore inglese riconobbe in seguito (3), il prodotto  $C_6H_7NO_4$  possiede un nucleo diversamente configurato, il nucleo, cioè, di un iso-oxazolone. Esclusa per ciò l'unione diretta del gruppo imidico al carbonile, non è possibile interpretare la prima fase della reazione come formazione di acido idrossammico.

Indipendentemente da queste considerazioni, due serie parallele di ricerche, note, sugli eteri acil-acetici, mostrano inoltre che nella reazione della idrossilammina sull'etere acetil-malonico (carbossietil-acetacetico) non può prendere origine che un derivato dell'iso-oxazolone.

Tenendo conto anzitutto delle ricerche di Claisen (4), Hantzsch (5), R. Schiff e G. Vieciani (6), Uhlenhuth (7), dalle quali risulta che gli eteri acil-acetici reagiscono con l'idrossilammina fornendo degli iso-oxazoloni, si prevede un'analogha reazione per l'etere acetil-malonico, il quale, anche per il suo modo di formazione più semplice (8), è da considerarsi come un derivato dell'etere acetacetico (carbossietil-acetacetico).

Alla stessa conclusione portano le esperienze di Schott (9) sull'azione della fenilidrazina sopra gli eteri acil-malonici.

L'etere diacetil-malonico reagisce con la fenilidrazina dando luogo contemporaneamente a un derivato pirazolonico ed a  $\beta$ . acetil-fenilidrazide

(1) Berichte 30, I, 1083 (1897).

(2) " 30, II, 1480 "

(3) " 30, II, 2031 "

(4) Berichte 24, 140 (1891).

(5) " 24, 497 "

(6) " 30, I, 1159 (1897).

(7) Annalen der Chemie, 296, 37 (1897).

(8) Da etere rame-acetacetico ed etere cloro-carbonico, Annalen der Chemie, 266, 110 (1891).

(9) Berichte 29, II, 1985 (1896).

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; da ciò risulta che venendo uno degli acetili eliminato, il prodotto di reazione pirazolonico è fornito dall'etere *mono*-acetil-malonico. Considerando allora che quelle stesse sostanze (p. es. etere acetacetico) che si condensano con la fenilidrazina in derivati pirazolonici, si condensano ugualmente con l'idrossilammina in derivati iso-oxazolonic, la reazione di questa sull'etere acetil-malonico viene senz'altro chiarita: il prodotto risultante dovrà essere un derivato dell'iso-oxazolone.

La conclusione è tanto più sicura inquantochè il parallelo ora stabilito è avvalorato dal comportamento dell'etere diacetilmalonico con l'idrossilammina, del tutto analogo a quello con la fenilidrazina. Anche in questa reazione, che fu da me studiata di proposito, si ricava lo stesso prodotto  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  che dall'etere pironico e dall'etere acetil-malonico, mentre uno degli acetili, che nel caso della fenilidrazina viene eliminato come  $\beta$ . acetil-fenilidrazide, viene qui saponificato in forma di acido acetidrossammico  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

La migliore conferma di questa maniera di vedere si trova del resto nella reazione della stessa idrossilammina sopra il più semplice etere acil-malonico, l'etere etossi-metilen-malonico  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O} \cdot \text{HC} : \text{C} : (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . Anche in questa reazione, studiata da Claisen<sup>(1)</sup>, prende origine un derivato iso-oxazolonic, per cui è da escludersi la supposizione che l'idrossilammina possa agire in altro senso sull'omologo superiore dell'etere formil-malonico, l'etere carbossietil-acetacetico (acetil-malonico).

Quanto al comportamento del composto  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  esso è in perfetta armonia con questa maniera di interpretarne la costituzione, giacchè corrisponde esattamente a quello di tutti quanti gli iso-oxazoloni noti.

Come tutti gli iso-oxazoloni<sup>(2)</sup>, esso è incolore e cristallizza bene. Il suo punto di fusione è alquanto elevato e si aggira intorno a  $170^\circ$  come quello di vari iso-oxazoloni, specialmente degli omologhi inferiori, metil- e carbossietil-iso-oxazolone, i quali fondono rispettivamente a  $169-170^\circ$  ed a  $160-165^\circ$ . Il composto  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  è discretamente solubile nell'acqua con reazione fortemente acida; si scioglie facilmente negli alcali fissi, nell'ammoniaca, nei carbonati alcalini formando sali, decompone i carbonati alcalino-terrosi già a freddo e non ha azione sugli ossidi dei metalli pesanti. I sali alcalini, compreso quello ammonico, si sciolgono facilmente nell'acqua e non sono idrolizzati; meno solubili, sono i sali alcalino-terrosi e quasi insolubili i sali dei metalli pesanti. Gli acidi minerali, non l'acido acetico, pongono in libertà da essi il prodotto acido. Tutti i sali indistintamente (potassico, baritico, argenticco) non derivano dall'iso-nitroso-acido, ma dall'iso-oxazolone stesso, per sostituzione di un atomo di idrogeno con un equivalente di metallo. Come tutti gli iso-oxazoloni, la sostanza  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  in soluzione alcoolica si colora col cloruro ferrico in rosso-bruno e probabilmente viene pure ossidata da un eccesso di reattivo. Infatti è facilmente ossidabile; il permanganato, in soluzione neutra, vi agisce con sviluppo di calore e produce una demolizione completa della molecola. La molecola viene pure distrutta dagli acidi e dagli alcali, ciò che è caratteristico di vari iso-oxazoloni.

<sup>(1)</sup> Annalen der Chemie, 297, 81 (1897).

<sup>(2)</sup> Cfr. Uhlenbuth che fa un riassunto delle proprietà salienti di questi composti; l. c., pag. 35.



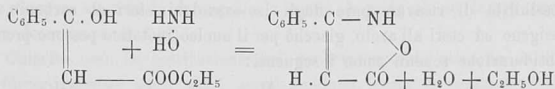
Un sol punto rimane dopo ciò da chiarirsi, che riflette sempre la costituzione del prodotto  $C_7H_9O_4N$  e sino a certo punto anche quella degli iso-oxazoloni in generale.

Sacondo Claisen (1), che per il primo ha avuto derivati dell'iso-oxazolone, questi s'interpretano come anidridi di isonitroso-acidi, cosicchè il nucleo è da formularsi come segue:



In armonia con tale formula, chetometilenica, il fenil-iso-oxazolone fornisce infatti con l'acido nitroso un isonitroso-derivato, e un idrazone col cloruro di diazonio. Anche Hantzsch (2), e R. Schiff e G. Viciani (3), i quali ottennero analoghi prodotti di condensazione dall'etere acetacetico e suoi omologhi, mantennero per il nucleo la formula superiore.

Più recentemente Uhlenhuth (4) è portato invece a concepire in altro modo tale nucleo e ad interpretare diversamente la reazione da cui esso prende origine. Fondandosi sul fatto che l'etere metilico del fenil-iso-oxazolone, saponificato con potassa, elimina metilamina, egli ritiene che nella reazione della idrossilamina sugli eteri acil-acetici questi si comportano da composti ossidrilici; secondo lui, infatti, soltanto in tale supposizione si perviene ad un nucleo con l'idrogeno acido all'azoto:



Il citato autore mentre viene a questa conclusione, fondata sull'esperienza, non fa per nulla rilevare in qual modo essa possa mettersi d'accordo con le cennate esperienze di Claisen e di R. Schiff e G. Viciani, le quali dimostrano in vari iso-oxazoloni, compreso il fenil-iso-oxazolone, la presenza di un gruppo metilenico.

Una difficoltà analoga può sorgere per il prodotto azotato ottenuto dall'etere di Conrad e Guthzeit. Mentre questo composto, per la sua genesi dall'etere carbossietil-acetacetico, rappresenta come si è discusso, un derivato

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

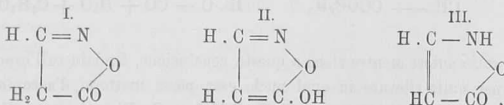
(3) Loc. cit.

(4) Loc. cit.

iso-oxazolonic, il suo etere etilico non ha l'etile all'azoto, giacchè saponificato con potassa non elimina etilamina, mentre d'altra parte l'etile viene distaccato dall'acido jodidrico con somma facilità (1). La difficoltà può sembrare anzi più grave in quanto che essendo da escludersi, in base a misure spettrometriche di Brühl (2), la forma chetonica dell'etere carbossietil-acetico, si deve ammettere che questo reagisca con l'idrossilamina proprio nel senso indicato da Uhlenhuth per gli eteri acil-acetici.

Ulteriori osservazioni di Claisen e di Raube eliminano invece completamente tale difficoltà.

Avendo riguardo alle ricerche di Uhlenhuth, Claisen afferma (3) che la costituzione degli eteri non può sempre utilizzarsi come criterio per decidere della costituzione delle forme fondamentali. Se già nel caso generale di composti labili, capaci di fornire due serie di derivati, non è sempre possibile dedurre con sicurezza la costituzione della forma fondamentale, tautomera, da quella dei derivati, tantomeno possono valere le conclusioni tratte dalla costituzione dei derivati quando questi vengono ottenuti da sali di argento della forma fondamentale. Claisen mantiene per ciò l'antica maniera di formulare il nucleo, con l'azoto terziario, ed attribuisce la reazione cromatica col cloruro ferrico, comune a vari iso-oxazoloni, al gruppo cheto-metilenico. Quanto al comportamento dei sali di argento degli iso-oxazoloni con i joduri alchilici, in esso è da vedersi piuttosto, sempre secondo Claisen, un'analogia con i pirazoloni, p. es., col metil-fenil-pirazolone, il quale, senza contenere idrogeno imidico, dà un N. (metil)-etere allorchè il suo sale d'argento è trattato con joduro di metile. Difatti, fondandosi su questa analogia, si prevede la possibilità di ricavare pure dagli iso-oxazoloni eteri al carbonio, eteri all'ossigeno ed eteri all'azoto, giacchè per il nucleo ipotetico possono prendersi in considerazione schemi come i seguenti:



analoghi a quelli che, in base alle ricerche di L. Knorr, vengono in esame per i derivati del pirazolone (4).

Ora la possibilità della forma II è in realtà dimostrata dalle esperienze di Raube (5) sul fenil-iso-oxazolone, ottenendosi da questo, per azione di cloruro di benzoile, due eteri isomeri, uno all'azoto, l'altro all'ossigeno.

(1) Cfr. la determinazione di ossietili su quest'etere in Gazzetta I. c.

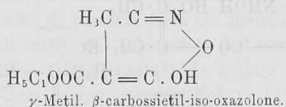
(2) Journ. f. prakt. Chemie, 50, 182 (1894).

(3) Berichte 30, 1480 (1897).

(4) Si sostituisca all'ossigeno anidridico l'imidogruppo.

(5) Berichte 30, II, 1614 (1897).

Con l'ipotesi della mobilità dell'idrogeno, che queste esperienze giustificano, si elimina anche ogni difficoltà relativamente alla costituzione del composto  $C_7H_9O_4N$ . Come nei vari iso-oxazoloni l'acidità dipende, a parere di Claisen<sup>(1)</sup>, dalla presenza del gruppo  $CO \cdot CH \cdot CO \cdot$ , così pure nel caso speciale che mi occupa l'acidità dipende da quest'ultimo gruppo. Se poi già l'iso-oxazolone, in cui è sostituito un gruppo *fenile*, può, secondo le cennate esperienze di Raube, reagire anche nella forma enolica, non può meravigliare il fatto che il composto  $C_7H_9O_4N$  reagisce *unicamente* nella forma enolica:



quando si considera che l'ingresso del carbossietile in posizione  $\beta$  rinforza notevolmente, come di solito, il carattere acido e favorisce la forma con legame etilenico.

Di tale supposizione, peraltro, si può, volendo, trovare una conferma nel fatto che mentre gli  $\alpha$ - ed i  $\gamma$ -piridoni son capaci di fornire, a seconda dei reattivi impiegati, O. eteri ed N. eteri<sup>(2)</sup>, la  $\beta$ . ossi-piridina fornisce — almeno a quanto risulta dai tentativi finora noti — derivati che corrispondono unicamente alla forma fenolica. Un iso-oxazolone configurato dunque secondo III, contenente cioè i gruppi NH e CO in posizione  $\beta$  fra loro, dovrà con ogni probabilità ritenersi stabile solo in casi specialissimi: esso reagirà di preferenza secondo la forma II, la quale è nello stesso tempo anche la forma desmotropa di I<sup>(3)</sup>.

Chiarita così la costituzione del prodotto azotato ottenuto dall'azione dell'idrossilammina sugli eteri acetil-malonici, resta da esaminarsi in che modo lo stesso prodotto può prendere origine nella reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.

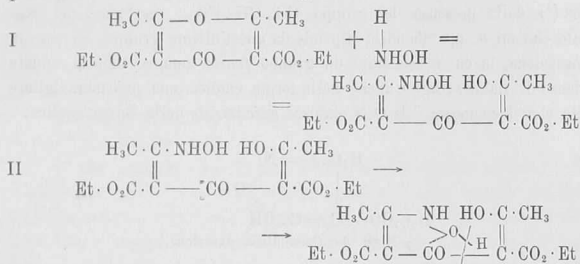
Avuto riguardo al fatto, sopraccennato, della presenza di acido malonico fra i prodotti della scissione alcalina dell'etere, la supposizione più ovvia si è che in una prima idrolisi del nucleo prenda origine, secondo schemi sopra riportati un etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile). Con-

<sup>(1)</sup> Loc. cit., 1485.

<sup>(2)</sup> Da esperienze, ancora inedite, del prof. Peratoner con i suoi assistenti, dottori Tamburello e Azzarello, comunicatemi privatamente, risulta che l'eterificazione di alcuni  $\gamma$ -piridoni mediante diazo-idrocarburi grassi può dar luogo finanche alla formazione contemporanea di O. eteri e di N. eteri.

<sup>(3)</sup> Si vede che questa forma (II), mentre chiarisce nel modo migliore tutto quanto il comportamento degli iso-oxazoloni-derivati, rende anche del tutto indifferente farli provenire dalla forma enolica o dalla forma chetonica degli eteri acil-acetici.

siderando, tuttavia, che l'idrolisi del nucleo può ritenersi causata unicamente dall'idrossilammina (1), la reazione si può interpretare in maniera più semplice facendovi intervenire soltanto gli elementi di quella base, p. es.:



L'idrolisi iniziale, in corrispondenza dell'ossigeno del ponte, trova riscontro nell'azione dell'ammoniaca sopra composti pironici per la quale da vari autori — Conrad, Guthzeit, Feist, Dressel, v. Pechmann — è stato supposto un meccanismo congenere; l'idrolisi II, successiva alla prima, corrisponde a quella per cui nella scissione alcalina dell'etere si genera acido malonico.

Di un cosiffatto comportamento con l'idrossilammina non si riscontrò finora alcun esempio fra i composti del  $\gamma$ - e dell' $\alpha$ - pironi; è tuttavia notevole che, fra questi ultimi, gli acidi deidro-acetico, deidro-benzoilacetico e cumalinico reagiscono con l'idrato d'idrazina in un senso analogo, fornendo infatti derivati del pirazolone o pirazolone stesso (2).

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malónico (3).* Nota di F. CARLO PALAZZO e N. SALVO, presentata dal Socio A. BORZI.

L'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malónico fu già provata da Michael (4), tuttavia non potemmo da tale prova trarre alcun vantaggio per il nostro punto di vista; infatti il cennato autore riferisce solamente di averne ricavato un'ossima semifluida:

« Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung (5) wurde be-

(1) Alcune esperienze in proposito trovano posto fra le altre, sintetiche, descritte nelle Note seguenti.

(2) Berichte 27, I, 790 (1894).

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo; vedi la Nota che precede: *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

(4) Journ. f. prakt. Chemie, 37, 476 (1888).

(5) L'etere acetil-malónico  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .