

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



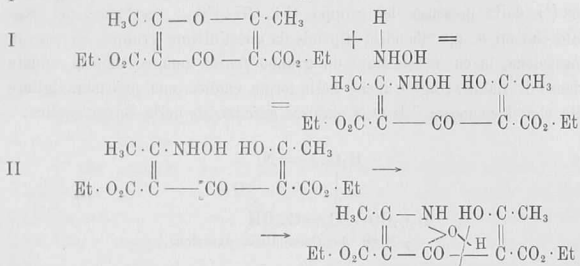
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

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 γ - e dell' α - 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 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

« wiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei im ersten Falle das halbflüssige Oxim, im letzteren das bei 119-121° in weissen, prismatischen Blättern kristallisierende Azid von der Zusammensetzung $\text{CH}_3 - \text{CN}_2\text{HC}_2\text{H}_5 - \text{CH} (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ gebildet wird ».

Considerando che la supposta azide di Michael è invece da ritenersi, siccome dimostrò Schott⁽¹⁾, un derivato pirazolonico, noi abbiamo ripetuto la cennata esperienza di Michael con l'idrossilammina, aspettandosi infatti dalla reazione di questa base con l'etere acetilmalonico non già un'ossima, bensì un derivato dell'iso-oxazolone.

L'etere acetil-malonico di partenza fu da noi preparato una prima volta per azione del cloruro di acetile sul sale sodico dell'etere malonico, secondo le indicazioni di Lange⁽²⁾ e di Michael⁽³⁾. In seguito trovammo però di gran lunga preferibile fare reagire, secondo Nef⁽⁴⁾, l'etere cloro-carbonico sull'etere rame-acetacetico⁽⁵⁾. Il prodotto così ottenuto bolliva a 122-125° a 21 mm.⁽⁶⁾

Dopo le prove più diverse, nelle quali, sempre invano, ponemmo insieme, in presenza di poca acqua, etere acetil-malonico e cloridrato di idrossilammina, ora neutralizzando esattamente con carbonato o con idrato sodico, ora alcalinizzando fortemente con idrato sodico o con ammoniaca gassosa, giungemmo infine ad un prodotto azotato di reazione, soltanto adoperando l'idrossilammina libera, ottenuta in soluzione metilica nel consueto modo, dal cloridrato e metilato sodico. Per eliminare del tutto il cloruro sodico, che ci avrebbe impedito la preparazione di un sale di argento *puro* direttamente dal liquido di reazione, la soluzione metilica di idrossilammina veniva poi distillata a 100 mm. circa.

Ad 1 mol. di idrossilammina, così preparata, venne aggiunta, in una prima esperienza, 1 mol. di etere acetil-malonico ed il liquido si lasciò in riposo per 24 ore. Dopo questo tempo si tenne a ricadere per qualche ora, si distillò la massima parte dell'alcool metilico, ed il residuo, portato in imbuto a rubinetto, si estrasse varie volte con poca acqua riscaldata a 70-80°.

(1) Berichte 29, II, 1993 (1896).

(2) Berichte 20, I, 1325 (1887).

(3) Loc. cit., pag. 475.

(4) Annalen der Chemie, 266, 112 (1891).

(5) Nella reazione del cloruro di acetile sull'etere sodio-malonico, l'etere acetilmalonico non si forma — come Nef il primo ha notato, e com'è facile constatare — che come prodotto secondario. Dai prodotti che si ricavano dalla reazione — etere malonico, poco etere mono-acetilico e molto etere di-acetilico — si può arguire che il derivato mono-acetilico decompone l'etere sodio-malonico, meno acido; in tal modo esso rigenera etere malonico, mentre si converte in etere sodio-acetil malonico che reagisce ulteriormente col cloruro di acetile. Un'inconveniente analogo non si verifica invece nella reazione suggerita da Nef.

(6) Cfr. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie, 50, 134 (1894).

In tal modo rimase indietro un *olio non azotato*, essenzialmente costituito da etere acetil-malonico inalterato, mentre dal liquido acquoso si separò per raffreddamento qualche cristallino di sostanza azotata.

Una metà del liquido acquoso di estrazione, svaporata a bagnomaria fornì una sostanza oleosa, azotata (la supposta ossima semifluida di Michael?), da cui per moderata aggiunta di acqua si lasciò isolare una sostanza cristallina bianca, contenente pure azoto. Quest'ultima, dopo cristallizzazione dall'acqua, fondeva indecisaemente intorno a 160° e dava tutte le reazioni qualitative del composto $C_7H_5O_4N$ ricavato dall'azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico (p. f. 166°).

Il rimanente liquido, esente di cloro e di idrossilammina, fu trattato allora con nitrato di argento; si separò un precipitato bianco, fioccoso, stabile. In questo sale, disseccato nel vuoto su acido solforico, venne determinato l'argento.

Gr. 0,4780 di sostanza diedero gr. 0,1850 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_5O_4NAg$
Ag	38,70	38,84

Dopo questo favorevole esito noi abbiamo isolato il prodotto della reazione modificando un poco il procedimento ora descritto, e precisamente concentrando il liquido acquoso di estrazione non più a bagnomaria ma nel vuoto su acido solforico, alla temperatura ambiente. In tal modo, quando il liquido non viene svaporato a volume troppo piccolo, si ottengono dapprima dei cristalli perfettamente bianchi, poi dei cristalli leggermente colorati in giallo paglierino; solamente quando il liquido è ridotto a piccolissimo volume, i cristalli che se ne separano si mostrano colorati in giallo arancio. Noi sorvegliavamo appositamente la concentrazione del liquido, separandone 2 o 3 frazioni ed evitando che esso andasse a completa secchezza per non averne cristalli mescolati a molta resina.

Per assicurarci dell'identità delle varie frazioni — il cui aspetto del resto non lasciava per essa alcun dubbio — noi le cristallizzammo una sola volta dall'acqua: ne ottenemmo, da tutte indistintamente, cristalli affatto identici, dello stesso punto di fusione.

L'identità poi della sostanza così ottenuta, fusibile a 166°, con quella ricavata dalla reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico, fusibile pure a 166°, risulta dalle seguenti determinazioni quantitative che, fra le varie possibili, noi reputammo le più adatte per concludere appunto dell'identità.

Gr. 0,4710 di sostanza cristallizzata dall'acqua, secca all'aria, mantenuti nel vuoto su acido solforico fino a costanza di peso, diminuirono di gr. 0,0469.

Su 100 parti:

H₂O

Trovato
9,95

Calcolato per C₇H₅O₄N + H₂O
9,52

Gr. 0,2701 del sale di argento diedero cmc. 11,8 di azoto misurato a 23° ed a 760 mm.

Su 100 parti:

N

Trovato
4,92

Calcolato per C₇H₅O₄NAg
5,03

Gr. 0,1686 del composto deacquificato nel vuoto su acido solforico, fornirono alla determinazione di ossietile col metodo di Zeisel, gr. 0,2403 di AgJ, pari a gr. 0,0461 di — O. C₂H₅.

Gr. 0,2040 di sostanza anidra richiesero per la neutralizzazione cmc. 12,5 di KOH del titolo 0,543 %, corrispondenti a gr. 0,0206 di — OH.

Su 100 parti:

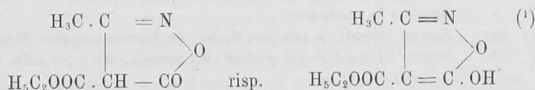
— OC₂H₅
— OH

Trovato
27,34
10,10

Calcolato per la formula
C₇H₅NO₂(OC₂H₅) (OH)
26,31
9,94

Sulla identità delle due sostanze non può del resto rimanere alcun dubbio, anche indipendentemente dalle analisi. Tutte quante le proprietà del prodotto sintetico — aspetto, punto di fusione, caratteri di solubilità, comportamento con i vari reattivi — coincidono perfettamente con quelle del prodotto azotato ottenuto dall'etere dimetil-piron-dicarbonico per azione dell'idrossilammina.

Per le ragioni esposte da uno di noi nella precedente Nota, tale prodotto è da considerarsi come un iso-oxazon-derivato, e precisamente come *γ*-metil-β-carbossietil-iso-oxazolone:



L'eliminazione del carbossietile, l'unica via teoricamente più semplice per trasformarlo in un composto noto (il *γ*-metil-iso-oxazolone di Hantzsch), non è realizzabile per la natura stessa del nucleo iso-oxazolonic, il quale, com'è noto, non è stabile nè con gli acidi, nè con le basi. Pirogenicamente essa non è neppure possibile, giacchè il composto C₇H₅O₄N, riscaldato alcuni gradi al disopra del suo punto di fusione, od anche mantenuto per poco tempo a 166°, si decompone profondamente.

(1) In questa formula si tiene conto del comportamento del sale di argento, il quale, trattato con CaH₂J, fornisce, anche a temperatura ordinaria, un O. etere.