

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'idrossilammina sull'etere diacetil-malonico* (1). Nota di F. CARLO PALAZZO e E. CARAPELLE, presentata dal Socio A. BORZI.

L'etere diacetil-malonico fu ottenuto per azione del cloruro di acetile sul sale sodico dell'etere malonico (2); infatti, questa reazione si presta di preferenza alla preparazione del derivato diacetilico. Dopo rigoroso frazionamento a pressione ridotta, necessario per eliminare del tutto il derivato monoacetilico, il nostro prodotto bolliva a $172^{\circ}_{25\text{mm}}$. (3) e non si colorava col cloruro ferrico.

Anche per l'etere diacetil-malonico si trovò molto opportuno fare reagire l'idrossilammina libera in soluzione metilica, ed operare nel resto esattamente come nel caso dell'etere acetil-malonico (4).

A due molecole di idrossilammina in soluzione metilica (distillata a 100 mm.) veniva aggiunta una molecola di etere diacetil-malonico, e dopo un riposo di 24 ore il liquido si teneva a ricadere per qualche ora. Dopo di ciò si distillava la massima parte dell'alcool, e si estraeva il residuo con acqua calda a $70-80^{\circ}$. Il liquido acquoso, separato in imbuto a rubinetto da un olio giallo *non azotato*, insolubile (un miscuglio di eteri mono- e diacetil-malonico), veniva ridotto poi a piccolissimo volume, mantenendosi nel vuoto su acido solforico.

Le varie porzioni di sostanza separate dal liquido, dopo cristallizzazione dall'acqua, si mostrarono sotto ogni rapporto identiche al prodotto $C_7H_9O_4N + H_2O$ ricavato dall'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico.

Gr. 1.1839 di sostanza cristallizzata dall'acqua, secca all'aria, mantenuti nel vuoto sopra acido solforico fino a costanza di peso, diminuirono di gr. 0,1130.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_4N + H_2O$
H_2O	9,54	9,52

Gr. 0,5015 di sostanza *con acqua di cristallizzazione*, secca all'aria, richiesero per la neutralizzazione gr. 0,23139 di idrato di bario in soluzione N/10 (27 cmc.) corrispondenti a gr. 0,0459 di — OH.

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

(2) Journ. f. prakt. Chemie, 37, 475 (1888).

(3) Cfr. Brühl, Journal f. pr. Chemie, 50, 136 (1894).

(4) Vedi la Nota precedente: *Azione dell'idrossilammina sull'etere mono-acetil-malonico*.

Su cento parti:

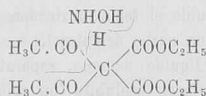
	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_3N(OH) + H_2O$
. OH	9,13	8,99

Gr. 0,2183 di sostanza *anidra* richiesero per la neutralizzazione gr. 0,07214 di KOH (cmc. 12,2 di soluzione a 5,913‰) corrispondenti a gr. 0,0219 di .OH.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_3N \cdot (OH)$
. OH	10,03	9,94

Avuto riguardo al fatto osservato da Schott (1) che la fenilidrazina agisce sull'etere diacetilmalonico saponificando un gruppo acetilico sotto forma di β . acetil-fenilidrazide e rigenerando etere monoacetilico (da cui si forma poi il derivato pirazolonico), la formazione dall'etere diacetilmalonico, del composto $C_7H_9O_4N$, invece di uno a C_9 , fa prevedere un'analogia eliminazione di uno degli acetili sotto forma di acido acetidrossammico:



La previsione è confermata dall'esperienza; infatti, nel liquido acquoso di estrazione, svaporato nel vuoto a piccolissimo volume e separato dai cristalli del composto isoxazolonico, è contenuto l'acido acetidrossammico. Questo, essendo deliquescente e contenendo piccole quantità di impurezze, non cristallizza, ma lo si può isolare, come tutti gli acidi idrossammici, precipitandolo con acetato di rame (2). Decomposto, nella maniera solita, il sale di rame così ottenuto, si ebbe uno sciroppo denso, colorato in giallo, che col soggiorno nel vuoto su acido solforico, si solidificò in una massa cristallina appena colorata. Estraeendo questa con etere acetico — da cui l'acido acetidrossammico cristallizza assai bene — si ottennero dei cristalli laminari, trasparenti, affatto identici nella forma e nelle proprietà con l'acido acetidrossammico (3). Mantenuti nel vuoto su acido solforico essi divennero opachi e mostrarono il punto di fusione 88°, come l'acido aceto-idrossammico anidro.

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

(2) Tracce del prodotto $C_7H_9O_4N$, ancora contenute nel liquido, rimangono in soluzione, giacchè questa sostanza precipita con i sali di rame soltanto in soluzione neutra.

(3) Per il confronto, l'acido acetidrossammico venne cristallizzato pure dall'etere acetico.

In una precedente Nota ⁽¹⁾ è stato supposto che il prodotto $C_7H_9O_4N$, risultante dall'azione dell'idrossilammina sugli eteri acetil-malonici, si formi dall'etere dimetilpirondicarbonico in virtù di idrolisi nelle quali intervengono soltanto gli elementi dell'idrossilammina. La supposizione è giustificata dal fatto che lo stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ prende origine dall'etere di Conrad e Guthzeit (sempre assieme ad etere acetacetico) non soltanto in soluzione leggermente alcalina, ma anche in soluzione acetica, od in presenza di ammoniacca, la quale, come è noto, non produce idrolisi del nucleo pironico.

A due molecole di acetato d'idrossilammina, ottenuta nel consueto modo, da acetato d'argento e cloridrato di idrossilammina, venne aggiunta una molecola (gr. 2) di etere dimetil-piron-dicarbonico finamente polverizzato. Dopo alcune ore di agitazione la soluzione era perfetta. Una metà del liquido leggermente alcalinizzata con potassa, venne allora distillata; il distillato, che era evidentemente scevro di etere dimetil-piron-dicarbonico, venne reso leggermente alcalino con potassa e nuovamente distillato, nelle prime porzioni furono identificati l'acetone e l'alcool provenienti dalla scissione chetonica dell'etere acetacetico. L'altra metà del liquido di reazione venne ridotta a piccolo volume mantenendosi nel vuoto su acido solforico. Si separarono allora dei cristallini duri e lucenti del composto $C_7H_9O_4N + H_2O$.

In presenza di ammoniacca alcoolica, l'azione dell'idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit dà pure luogo al prodotto $C_7H_9O_4N$. Se si impiegano molecole uguali di etere e di cloridrato di idrossilammina e la loro soluzione, concentrata, in alcool assoluto si soprassatura con ammoniacca gassosa, dopo svaporamento si ottengono, in quantità presso a poco uguali, il sale ammonico del composto $C_7H_9O_4N$ e l'etere lutidon-dicarbonico, il quale ultimo proviene dall'azione dell'ammoniacca. L'isolamento del composto $C_7H_9O_4N$ dal prodotto grezzo della reazione non offre difficoltà: trattando quest'ultimo con una quantità non eccedente di acqua, l'etere lutidondicarbonico rimane indietro ⁽²⁾; dal filtrato, per aggiunta di acido cloridrico diluito, si precipita il composto $C_7H_9O_4N$ che dopo una semplice cristallizzazione dall'acqua è perfettamente puro.

Adoperando due molecole di cloridrato d'idrossilammina sopra una molecola di etere pironico, non si forma traccia dell'etere lutidon-dicarbonico, mentre si ottiene con buon rendimento il sale ammonico del prodotto $C_7H_9O_4N$.

⁽¹⁾ Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico. IV Nota, questi Rendiconti, 2° sem. 1905, fasc. 4°, pag. 244.

⁽²⁾ Dopo una sola cristallizzazione dall'alcool, fonde con precisione a 220°.