

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



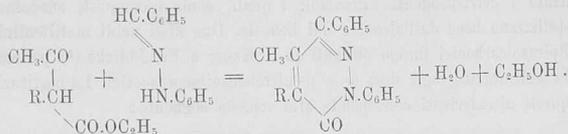
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

oppure:



Le ricerche saranno estese anche ad altri acidi chetonici.

**Chimica.** — *Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo*  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$  (<sup>1</sup>). Nota di GAETANO MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota preliminare pubblicata parecchi mesi or sono (<sup>2</sup>) furono comunicati i primi risultati delle nuove ricerche intraprese l'anno scorso in questo Istituto sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo del dibenzalacetone e particolarmente sui composti che si ottengono da questi chetoni per azione dell'idrossilammina in soluzione alcolica ed in presenza di acetato sodico. In queste condizioni il chetone reagisce con due molecole di idrossilammina eliminando una molecola d'acqua. Questa reazione, già studiata (<sup>3</sup>) col dibenzalacetone, col difurfuralacetone, col dipiperonalacetone, fu ora estesa al disalicilidenacetone; essa fornì in tutti i casi prodotti analoghi e può essere quindi considerata come generale per i chetoni del tipo  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ . Dal dibenzalacetone si ottennero due composti isomeri dalla formula  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Questi corpi, ai quali fu dato il nome di  $\alpha$ - e  $\beta$ -dibenzalacetoniidrossilaminossima, risultano per addizione di una molecola di idrossilammina alla dibenzalacetoniossima e contengono entrambi, come fu già dimostrato sperimentalmente da uno di noi, oltre al gruppo ossimico  $=\text{NOH}$ , il residuo idrossilamminico  $-\text{NHOH}$ .

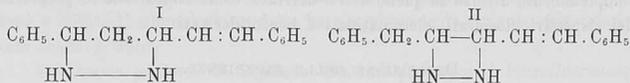
Allo scopo di chiarire la costituzione dell' $\alpha$ -derivato che rappresenta il prodotto principale della reazione, credemmo conveniente studiarne il comportamento coi riducenti ed operando con sodio ed alcool amilico bollente ottenemmo una base dalla formula  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , che fu già descritta nella Nota preliminare e che evidentemente si forma in una seconda fase della reazione per eliminazione d'acqua dall'amina  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{NH}_2)$  ( $\text{NHOH}$ ). Il pro-

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

(<sup>2</sup>) Gazz. 34, II, 373.

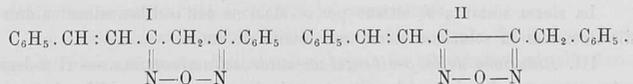
(<sup>3</sup>) Gazz. 27, II, 263; 29, II, 357 e 404.

dotto finale della riduzione può essere un derivato della pirazolidina (I) oppure un derivato dell'idrazoetano (II).



Ci sembrò che la questione poteva essere risolta sottoponendo il composto  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$  all'ossidazione, la quale avrebbe dovuto condurre nel primo caso ad un derivato pirazolico a costituzione conosciuta. Però i nostri numerosi tentativi per ossidare la base  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$  con mezzi blandi rimasero completamente infruttuosi; adoperando ossidanti energici si ottenne aldeide benzoica e prodotti resinosi. Si pensò allora di preparare la disalicilidenacetondrossilaminossima, il cui prodotto di riduzione, contenendo radicali fenilici sostituiti, poteva considerarsi a priori come più facilmente ossidabile. La disalicilidenacetondrossilaminossima si ottiene con ottimo rendimento facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo diossiderivato possiede una composizione analoga a quella della dibenzalacetondrossilaminossima, fornisce un derivato tetrabenzoilico e per riduzione una sostanza cristallina che corrisponde alla base oleosa  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$  ottenuta per riduzione della dibenzalacetondrossilaminossima. Nemmeno i tentativi per ossidare il nuovo prodotto di riduzione  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{OH})_2$  diedero risultati soddisfacenti. Le esperienze condussero quasi sempre a prodotti resinosi; solo operando con permanganato ed acido solforico, secondo le indicazioni di Knorr (1) si riuscì ad avere un prodotto cristallino, ma il rendimento era così minimo da rendere praticamente impossibile l'ulteriore studio della reazione, tanto più che gli stessi prodotti di riduzione si ottengono con rendimento abbastanza scarso.

Anche il comportamento dell' $\alpha$ -dibenzalacetondrossilaminossima cogli ossidanti ha formato oggetto delle nostre ricerche. Operando con permanganato, oppure con nitrito di amile in soluzione eterea, abbiamo ottenuta una sostanza cristallina, la cui composizione corrisponde a quella dell'anidride di una diossima. A questa anidride può competere o la formula di una  $\alpha\alpha'$ -stirilfenilazossazina (I) oppure la formula di un  $\alpha\alpha'$ -stirilbenzilazossazolo (II).



Abbiamo infine creduto interessante sottoporre alla riduzione anche la  $\beta$ -dibenzalacetondrossilaminossima, la quale, come fu dimostrato da uno di

(1) Ann. Chem. 279, 220.

noi in un precedente lavoro <sup>(1)</sup> si forma anche per azione dell'acido cloridrico sull' $\alpha$ -derivato. Il prodotto di riduzione della  $\beta$ -idrossilaminossima è completamente diverso da quello dell' $\alpha$ -derivato, come dimostrano le proprietà dei rispettivi cloridrati, cloroplatinati e benzoilderivati.

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

I. *Bromoderivato dell' $\alpha$ -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Per dimostrare la presenza di un doppio legame nell' $\alpha$ -derivato ne abbiamo studiato il comportamento col bromo. Si sospende 1 gr. di sostanza finamente polverizzata in poco cloroformio e, dopo aver riscaldato sino all'ebullizione, si aggiunge a gocce e scaldando moderatamente, una soluzione diluita di bromo in cloroformio finchè si ha la persistenza della colorazione rossastra. Si separa una sostanza bianca, cristallina, che fu ricristallizzata dall'alcool.

0,2098 gr. sost.: 0,1772 Ag Br (Br = 0,075404 gr.)  
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br      Calcolato Br 36,19      Trovato Br 35,94.

Questo bromoderivato fonde a 172° con decomposizione, è abbastanza solubile in alcool metilico ed etilico, poco solubile a freddo in cloroformio, molto a caldo, poco solubile in etere acetico, insolubile in acqua ed in etere.

II. *Ossidazione dell' $\alpha$ -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Si sciogliono gr. 4,4 di  $\alpha$ -derivato in una piccolissima quantità di acido cloridrico concentrato freddo, ed alla soluzione limpida si aggiunge una soluzione di un grammo di permanganato di potassio in 400 cm<sup>3</sup> di acqua agitando continuamente e tenendo il recipiente durante l'operazione in un bagno d'acqua fredda. Si separa così una sostanza giallognola che viene purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso, da cui si separa in forma di cristallini gialli, solubili in quasi tutti i solventi organici, insolubile in acqua. La sostanza si rammolisce a 165° e fonde con decomposizione a 176°. Il rendimento è molto scarso.

0,1502 gr. sost.: 0,4268 gr. CO<sub>2</sub> ; 0,0757 gr. H<sub>2</sub>O.  
0,1025 gr. sost.: 10,2 cm<sup>3</sup> N (27,7°, 746 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>      Calcolato C 77,86 ; H 5,34 ; N 10,68  
Trovato    " 77,62    " 5,73    " 10,73

La stessa sostanza si ottiene per ossidazione dell' $\alpha$ -dibenzalacetonirossilaminossima in soluzione eterea con nitrito di amile.

III. *Riduzione della  $\beta$ -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Il  $\beta$ -derivato sottoposto all'azione del sodio in soluzione di alcool amilico bollente fornisce, come il suo isomero, una base oleosa che galleggia sull'acqua, si scioglie poco nell'etere e non solidifica nemmeno per forte raffreddamento.

(1) Gazz. 29, II, 404.

Il cloridrato si presenta come una polvere bianca, friabile, che fonde a 234° e che lasciata all'aria si trasforma in una massa giallastra vischiosa. Il cloroplatinato di colore giallo-rossastro forma prismi allungati, che fondono a 268°. Il cloroplatinato della base corrispondente ottenuta dall' $\alpha$ -derivato fonde a 225°.

Del nuovo prodotto di riduzione abbiamo preparato il *benzoilderivato* che fu purificato stemperandolo con poco alcool e ricristallizzandolo da un miscuglio di etere acetico e pochissimo alcool.

0,2264 sost.: 14.8 cm<sup>3</sup> N (8°, 745 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>(CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)      Calcolato N 7,91      Trovato 7,72.

Il benzoilderivato forma aghetti bianchi che si anneriscono a 260° e fondono a 290°; è solubilissimo nell'alcool metilico ed etilico, poco solubile nell'etere acetico e nel tetracloruro di carbonio, quasi insolubile nell'etere, nel benzolo e nella ligroina.

IV. *Disalicilidenacetonirossilaminossima e derivati.* — Un composto analogo alla dibenzalacetonirossilaminossima si ottiene facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo sale fu preparato secondo le indicazioni di Fabinji (1) e purificato per cristallizzazione dall'acqua.

Per preparare l'idrossilaminossima si scalda a ricadere per circa 3 ore una soluzione di 20 gr. del sale sodico del chetone e 9 gr. di cloridrato di idrossilamina in 200 cm<sup>3</sup> di alcool. Si filtra dal cloruro sodico e si abbandona la soluzione all'evaporazione spontanea per alcuni giorni, si ottiene così una sostanza bianca, cristallizzata in prismetti duri.

0,1814 gr. sost.: 0,4262 gr. CO<sub>2</sub>, 0,0539 gr. H<sub>2</sub>O.

0,2163 gr. sost.: 16,6 cm<sup>3</sup> N (12°, 471 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>      Calcolato C 64,96 ; H 5,41 ; N 8,91  
Trovato    " 64,07    " 5,23    " 8,88

Fonde con decomposizione a 207°, è pochissimo solubile in etere, benzolo, etere acetico, insolubile in ligroina ed acqua, poco solubile in alcool metilico ed etilico, dai quali si separa molto lentamente in bei prismetti duri, incolori. Si scioglie nella potassa e nell'acido cloridrico; la soluzione in acido solforico concentrato è colorata in rosso-sangue.

La disalicilidenacetonirossilaminossima fornisce con facilità un *derivato tetrabenzoilico* che dall'alcool si separa in minutissimi cristalli duri.

0,2040 gr. sost.: 0,5529 CO<sub>2</sub>; 0,0852 H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>      Calcolato C 73,97 ; H 4,66  
Trovato    " 73,91    " 4,64

(1) D. R. P. 110521.

Fonde a 135°; si scioglie bene nell'alcool metilico ed etilico, poco in etere, benzolo ed etere acetico, è insolubile in ligroina.

V. *Riduzione della disalicilidenacetonirossilaminossima*. — In un pallone munito di refrigerante ascendente si sciolgono 10 gr. di sostanza in 500 cc. di alcool amilico, ed alla soluzione bollente si aggiunge del sodio in pezzettini fino a tanto che esso non si scioglie che difficilmente. Il liquido assume dapprima una colorazione rossa, diviene poi quasi nero e verso la fine ritorna quasi incolore. Dopo il raffreddamento si aggiunge dell'acqua e dell'acido acetico fino a reazione acida. Si scaccia quindi l'alcool amilico per distillazione con vapor d'acqua, si agita il residuo della distillazione con etere per eliminare le resine e le ultime tracce di alcool amilico, e quindi si alcanilizza con ammoniacca. Si estrae con etere, la soluzione eterica si agita per pochi minuti con cloruro di calcio e si filtra. Si separa dopo poco una sostanza bianca, cristallina che fu purificata per cristallizzazione dall'alcool.

0,1183 gr. sost.: 0,3124 gr. CO<sub>2</sub> ; 0,0694 gr. H<sub>2</sub>O.

0,1051 gr. sost.: 9 cm<sup>3</sup> N (9°,752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>      Calcolato C 72, 3 ; H:6, 4 ; N 9,9

Trovato    " 72,02    " 6,51    " 10,2

Il nuovo prodotto di riduzione si presenta in pagliette bianche, fonde a 191° con decomposizione, è poco solubile a freddo nell'alcool, molto a caldo; è pochissimo solubile in etere freddo ed in benzolo anche a caldo, si scioglie bene in etere acetico a caldo, difficilmente a freddo, è insolubile in ligroina, solubilissimo in acido acetico, cloridrico e solforico, come pure nell'idrato potassico.

*Chimica. — Posizione dei gruppi — NO<sub>2</sub> ed — NH<sub>2</sub> nei mono-nitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1).  
Nota di EPISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso delle mie precedenti ricerche (2) su numerosi derivati ottenuti dal piperonal, ho avuto occasione di preparare i nitrocomposti di alcuni di essi. Il loro studio mi ha fatto richiamare l'attenzione sui nitro- ed aminoderivati del piperonal e dell'acido corrispondente e ho dovuto accorgermi che la posizione delle catene azotate sostituenti in quelle molecole non era stata ancora rigorosamente dimostrata, nonostante le affermazioni che si ri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(2) Gazz. chim. ital., 1904, 34, I, 358; II, 170, 409; 1905, 35, II, 32 — Atti Accad. Lincei, 1904, 13 I, 717; II, 315, 611.