

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

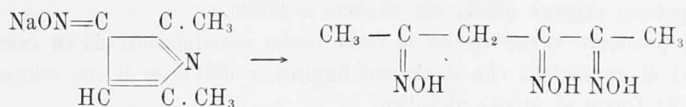
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Sulla trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo* (1). Nota del dott. V. CASTELLANA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota preliminare l'anno scorso (2) descrissi brevemente il comportamento singolare del benzolazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo rispetto all'idrossilammina. Nell'azione di questo reattivo, per le analogie già conosciute, dovevano attendersi prodotti derivanti dall'idrolisi dell'anello pirrolico (diossime o triossime), come ad esempio nel caso in cui si fa reagire l'idrossilammina sopra alcuni nitrosopirroli (3)



Invece nel caso del cosiddetto azodimetilpirrolo avviene una reazione a prima vista del tutto diversa, perchè da essa non prende origine nè una diossima nè una triossima. Infatti io ebbi con tutta facilità e con buon rendimento un prodotto della composizione  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , il quale non è altro che una *monossima*, dappoichè fornì un *monobenzoilderivato* e diede per ebollizione con acido solforico diluito, accanto ad idrossilammina, un *chetone*  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  che pel suo comportamento considerai intanto come un derivato del pirazolo.

Nella presente Nota riferisco sui dettagli di questo lavoro e sulle ulteriori esperienze che mi hanno condotto a stabilire in modo sicuro la costituzione dei prodotti già prima ottenuti, nonchè a chiarire l'andamento di questa singolare reazione.

E bene intanto ricordare le ragioni per cui il composto  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  fu da me diagnosticato come un chetone derivante dal nucleo del pirazolo. Ottenutosi dalla monossima  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2:\text{NOH}$  per eliminazione d'idrossilammina mediante ebollizione con acidi diluiti, esso può di nuovo essere trasformato in questa ossima per l'azione diretta d'idrossilammina in soluzione alcalina. Vi si riscontra come catena non facente parte di nucleo, un gruppo

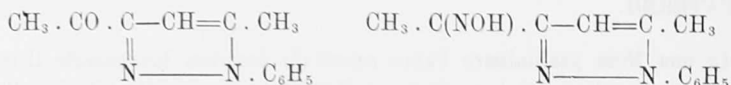
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Palermo (prof. A. Peratoner).

(2) Gazz. Ch. It. 36, (2), 1906.

(3) Angeli, Angelico e Calvello, Gazz. Ch. It. 33, II, 270, 1903.

acetilico, dappoichè dà nella reazione di Lieben con jodio e alcali del jodoformio. Presenta infine la nota reazione di Knorr pei pirazoli dando in modo evidente la colorazione rossa, poi azzurra, previa riduzione con sodio, quando viene ossidato dal bicromato in soluzione acida.

Le formule proposte per questo chetone e per la sua ossima:



darebbero ragione del comportamento di queste sostanze; epperò le reazioni accennate non essendo sufficienti per stabilirne la struttura, ed in particolare anche la presenza del metile come seconda catena laterale, ne ho continuato lo studio nell'intento di giungere ad altri prodotti già noti, la cui costituzione potesse chiarire quella del chetone suddetto.

Il problema venne risolto in vario modo, esaminandosi da un canto i prodotti di ossidazione che il chetone fornisce, e dall'altro il suo comportamento di fronte al nitrito alcoolico.

Per azione del permanganato potassico in presenza d'alcali, variando le condizioni dell'esperienza, nel chetone avviene o l'ossidazione incompleta, cioè del solo acetile o l'ossidazione completa dell'acetile e di un metile, ottenendosi in tal modo rispettivamente un acido monocarbonico od un bicarboacido:



Il primo corrisponde all'*1-fenil-3-carbossil-5-metilpirazolo* ottenuto da Claisen e Roosen<sup>(1)</sup> tanto dall'etere acetone-ossalico e fenilidrazina, quanto per condensazione dell'etere acetone-acetico con cloruro di diazobenzolo.

Il secondo è l'*1-fenil-3.5-dicarbossilpirazolo* che Balbiano preparò dall'*1-fenil-3.5-dimetilpirazolo*<sup>(2)</sup>.

Sulle identità degli acidi da me ottenuti e quelli preparati dagli accennati autori, non può rimanere alcun dubbio data la coincidenza perfetta di tutte le proprietà: aspetto, punto di fusione, solubilità, comportamento coi reattivi, aspetto dei vari sali. E ciò viene confortato ancora dal confronto dell'etere metilico del dicarboacido, preparato dal mio prodotto a tale scopo, con quello già descritto dal Claisen e Roosen<sup>(3)</sup>.

Le esperienze poi che eseguii col nitrito di amile sul chetone e che in ordine cronologico precedettero quelle ora esposte, confermano l'esistenza

(<sup>1</sup>) Berichte 24, 1889.

(<sup>2</sup>) Berichte 23, 1449.

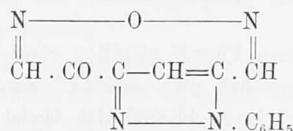
(<sup>3</sup>) Ann. 278, (287).

oltre che del gruppo acetilico anche di quello metilico come catene laterali nella formula da me ammessa.

Infatti se si fa agire sul chetone, in presenza di etilato sodico, una quantità equimolecolare di nitrito di amile, si ottiene un mono-isonitroso-composto, col gruppo ossimmidico all'acetile; e ciò è dimostrato dal fatto che con idrato potassico e jodio non dà più jodoformio come fa il chetone primitivo.

Se però si fanno agire due molecole di nitrito sopra una di chetone, si perviene ad una sostanza che corrisponde ad un di-isonitrosoderivato meno una molecola d'acqua. Questa sostanza è quindi molto probabilmente l'anidride di un di-isonitrosocomposto; e come tale infatti è facilmente disciolta dagli idrati alcalini, e riprecipitata già dall'acido carbonico.

Ritengo che il secondo dei gruppi isonitrosi si trovi legato all'atomo di carbonio del metile e che la formola dell'anidride cennata possa essere espressa dallo schema:

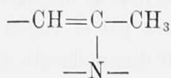


che però dò con tutta riserva, essendo sempre singolare che un metile (catena laterale) reagisca con l'acido nitroso. Del resto non sarebbe questo il primo caso in cui si verifica simile reazione, dappoichè è noto dalle esperienze di Plancher (1) che essa avviene anche per alcuni derivati dell'indolenina, sostituiti con metile in  $\alpha$ ; ed anzi sotto questo punto di vista venne fatto dal cennato autore (2) un parallelo fra i due aggruppamenti:



che esistono nei chetoni e nell'indolenina da lui studiata; nei quali riscontrasi il metile legato ad atomo di carbonio impegnato per doppia valenza.

Quantunque non identica, non sarebbe quindi del tutto inverosimile la reazione dell'acido nitroso col mio derivato metilico, nel quale l'atomo di carbonio che porta il metile soddisferebbe a due diverse condizioni, di essere cioè impegnato da un lato per doppia valenza e dall'altro unito direttamente all'azoto



(1) Gazz. Ch. It. 1898 (2), 406.

(2) Gazz. Ch. It. 1892 (2), 418.





sino a debole reazione acida, si separa in fiocchi una bella sostanza giallo chiara, che cristallizza dal benzolo in minuti aghi, i quali 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;

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

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

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>
C	66,78	66,97
H	6,56	6,05
N	19,40, 19,41	19,53.

Si scioglie in alcool, etere, benzolo ed è un po' solubile nell'acqua fredda. Lasciata all'aria arrossa ed a lungo andare si altera. Bollita con acido solforico al 25 % elimina idrossilammina e dà un chetone solido, mentre per azione del cloruro di benzoile fornisce un monobenzoilderivato.

*Benzoilderivato dell'ossima C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.*

Fu ottenuto adoperando il metodo di Baumann e Schotten. Al prodotto sciolto in soda caustica, mantenuta fredda, si aggiunge goccia a goccia del cloruro di benzoile sino a persistenza del suo odore.

Si separa in tal modo una sostanza giallognola che, lavata con soda diluita e poi con acqua, quando è secca, cristallizza dal benzolo in minuti aghi quasi bianchi fondenti a 156°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti colla formula C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> corrispondente ad un derivato monobenzoilico.

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

	Trovato	Calcolato per C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
N %	13,16	13,16

*Chetone 1-fenil-3-acetil-5-metilpirazolo C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>.*

Gr. 5 di ossima vennero sospesi in 100 cmc. di acido solforico al 25 % e mantenuti per circa mezz'ora alla temperatura di ebollizione in un palloncino munito di refrigerante ascendente. Durante i primi minuti di ebollizione sornuota alla superficie del liquido un olio bruno che presto passa in soluzione, se si ha cura di agitare continuamente il palloncino in cui si opera. Dopo aver diluito con poca acqua, per raffreddamento si separa una sostanza bruna che, cristallizzata dalla ligroina in presenza di carbone animale, si presenta sotto forma di grosse tavole quasi bianche, splendenti, lunghe parecchi centimetri e che fondono a 90°.

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

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>
N %	14,01	14,00

Insolubile negli alcali, è un po' solubile negli acidi. Si scioglie bene in etere, alcool e benzolo, poco in etere petrolico, discretamente nella ligroina. Per azione di idrossilamina ridà l'ossima primitiva e sciolto in alcool metilico esente di acetone dà con jodio ed idrato potassico jodoformio. Fornisce la reazione di Knorr pei pirazoli.

*Monocarbo-acido 1-fenil-3-carbossil-5-metilpirazolo*  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ .

Si ottiene questa sostanza aggiungendo al chetone sospeso in acqua, resa alcalina con qualche goccia di potassa caustica, a poco a poco ed agitando, della soluzione satura a freddo di permanganato potassico sino a che persiste la colorazione violetta per qualche minuto anche alla temperatura del bagno-maria. La reazione avviene già a freddo, in ultimo per altro conviene facilitarla riscaldando come fu detto.

Si scolora allora l'eccesso di permanganato con solfito sodico, si filtra, ed acidificando il filtrato con acido cloridrico diluito, si ottiene un precipitato gommoso che, strofinato con bacchetta di vetro, diventa subito cristallino.

Cristallizzato una sola volta dall'acqua è puro, e si presenta sotto forma di aghi bianchi fondenti a 106°.

Posto per una notte nel vuoto su acido solforico perde acqua di cristallizzazione, diventa opaco e fonde invece a 136° analogamente all'acido 1-fenil-5-metilpirazolo-3-carbonico preparato da Claisen, col quale è identico in tutte le proprietà.

Gr. 0,2191 di sostanza fornirono gr. 0,5225 di  $CO_2$  e gr. 0,1000 di  $H_2O$ ;  
 - 0,2030 dettero cmc. 22,9 di azoto a 771 mm. ed a 13°.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{10}O_2N_2$
G	65,04	65,14
H	5,07	4,95
N	13,65	13,86

*Bicarboacido 1-fenil-3-5-dicarbossilpirazolo*  $C_{11}H_8O_4N_2$ .

A 5 gr. di chetone sospeso in 5 cmc. di potassa caustica di densità 1,30, si aggiunge a poco per volta la soluzione calda di gr. 18,42 di permanganato in 150 cmc. di acqua, avendo cura di agitare continuamente nel mentre si scalda a bagno-maria.

Dopo un'ora, persistendo la colorazione violetta, si scolora l'eccesso di permanganato con solfito e si filtra. Si svapora il filtrato a bagno-maria e si acidifica con acido solforico diluito, ottenendosi così un precipitato bianco che cristallizzato dall'acido acetico glaciale si depone sotto forma di splendidi aghi fondenti a 256°.

Esso in tutte le sue proprietà si dimostrò identico all'acido 1-fenilpirazolo-3-5-dicarbonico che Balbiano ottenne dall'1-fenil-3-5-dimetilpirazolo.



Gr. 0,1915 di sostanza diedero cmc. 20,5 di azoto a 764 mm. ed a 25°.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_4N_2$
N %	12,01	12,07

*Etere dimetilico del bicarboacido  $C_{13}H_{12}O_4N_2$ .*

Per caratterizzare ancor meglio quest'acido e per analizzare anche un suo derivato, essendo i suoi sali tutti gommosi, ne ho preparato l'etere metilico, già descritto da Claisen (Annalen 278 (287)), facendo agire una corrente gassosa di acido cloridrico secco sulla soluzione calda dell'acido in alcool metilico anidro.

Fonde a 127-128° come quello di Claisen ed analizzato diede i numeri richiesti dalla teoria.

Gr. 0,2187 fornirono cmc. 20,5 di azoto a 754 mm. ed a 15°.

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{12}O_4N_2$
N %	10,84	10,77

*Monoisonitrosocomposto del chetone  $C_{12}H_{11}O_2N_3$ .*

Alla soluzione alcoolica di gr. 0,23 di sodio si aggiungono gr. 2 di chetone e poi raffreddando ed agitando, a goccia, gr. 1,17 di nitrito di amile. Si chiude con tappo la bevutina in cui si opera e si lascia in riposo per una notte in luogo fresco.

Il liquido appena giallognolo comincia dopo qualche tempo a passare al rosso ed in ultimo diventa rosso bruno. All'indomani si versa in acqua resa alcalina con una goccia di soda caustica, si estrae con etere per eliminare tracce di chetone che non abbia reagito e si precipita con acido acetico diluito.

Si ottiene in tal modo una sostanza giallognola che cristallizza dal benzolo in piccoli aghi duri, quasi bianchi fondenti a 172°.

Gr. 0,1100 di sostanza diedero cmc. 17,8 a 763 mm. ed a 26°.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N_3$
N %	18,04	18,34

*Di-isonitrosocomposto del chetone  $C_{12}H_8O_2N_4$ .*

Gr. 0,46 di sodio vennero sciolti in alcool assoluto ed aggiunti di gr. 2 di chetone; indi sul liquido limpido, raffreddando con acqua, si fecero gocciolare gr. 2,34 di nitrito di amile e si lasciò in riposo per una notte la bevutina chiusa.

Il colore giallognolo del liquido in questo caso passò al rosso chiaro, e versatolo in acqua, dopo estrazione con etere, per aggiunta di acido acetico diluito si separarono dei fiocchi quasi bianchi che cristallizzarono dal benzolo in aghi minuti e leggeri dal punto di fusione 175°.

Gr. 0,1342 di sostanza dopo riscaldamento per due ore a 100°, forniscono all'analisi emc. 28,7 di azoto a 761 mm. ed a 28°.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_5O_2N_4$
N %	23,51	23,33

Si scioglie negli alcali e viene riprecipitato dall'acido carbonico.

**Chimica.** — *Sugli idrati del fluoruro di alluminio* <sup>(1)</sup>. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il fluoruro di alluminio, sebbene sia già stato molte volte soggetto di studio, sia per sè stesso, sia come materia prima per la preparazione dei fluoalluminati, presenta ancora nella sua storia chimica numerosi punti oscuri, che mi è sembrato conveniente di chiarire, anche a causa delle interessanti particolarità che questo composto presenta.

Riassumo qui, brevemente, e nei punti più essenziali, quanto se ne conosce in proposito, riservando un esame esauriente della bibliografia alla Memoria completa che uscirà nella Gazzetta Chimica.

Il fluoruro di alluminio, che allo stato anidro (quale può prepararsi artificialmente secondo vari metodi, dovuti per lo più al S.t Claire Deville) è una delle sostanze più insolubili e refrattarie agli agenti chimici, è suscettibile anche di presentarsi in forma di idrati solubili, sulle cui proprietà peraltro i vari autori che se ne sono occupati sono ben lungi dall'essere di accordo.

Il Berzelius ad es. <sup>(2)</sup>, afferma che le soluzioni di fluoruro di alluminio possono evaporarsi sino a consistenza sciropposa, e danno poi una massa gommosa, lentamente solubile nell'acqua fredda, rapidamente nella calda.

H. S.t Claire Deville <sup>(3)</sup> ne ottenne invece una polvere cristallina, facilmente sfioribile, della formula  $Al_2Fl_6, 7H_2O$ , oltre a due sali acidi  $Al_2Fl_6, HFl, 5H_2O$  e  $3AlFl_3, 2HFl, 5H_2O$ , preparabili per evaporazione spontanea o precipitazione con alcool in presenza di HFl. Recentemente il Baud <sup>(4)</sup> ha ottenuto per evaporazione delle soluzioni, a caldo o su  $P_2O_5$ , un idrato  $Al_2Fl_6, 7H_2O$ , solo parzialmente solubile nell'acqua, mentre per precipitazione con alcool forte ha ottenuto un idrato della stessa composizione, ma solubile. Egli ne ha studiato pure la disidratazione graduale per azione del calore, che è accompagnata da una progrediente insolubilità nell'acqua e nell'acido fluoridrico.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Poggendorff's Annalen, 1, 23; e Lehrbuch der Chemie.

(3) Ann. de chim. et phys. (3), 61, 1861, (321-331).

(4) Comptes rendus 135, 1903, (1103-1106).