

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

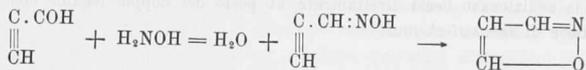
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

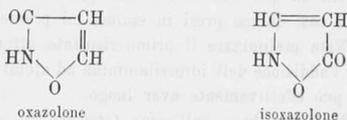
Chimica. — *Sull'addizione dell'idrossilammina a derivati acetilenici* (1). Nota preliminare di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

L'azione dell'idrossilammina sopra sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio e carbonio è stata fin'ora poco studiata.

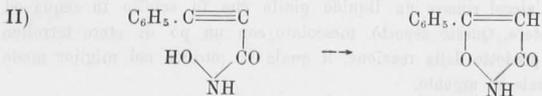
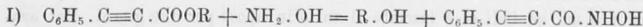
Dall'aldeide propiolicla Claisen (2) per azione dell'idrossilammina ottenne l'*isoxazolo*, e ciò per la facilità, con la quale i legami acetilenici tendono a dare composti a legami più semplici; per cui invece della corrispondente ossima, si formò il composto eterociclico:



Ruhemann poi insieme con Cunnington e Stopleton (3), nei suoi studi sull'azione delle basi sopra gli acidi della serie acetilenica, ottenne, nella reazione fra idrossilammina ed etere fenil-propiolico in soluzione neutra, un 5-fenil-3-oxazolone, che può considerarsi derivato da un nucleo 3-oxazolonicco, ancora non conosciuto. Questo differisce dall'isoxazolone ottenuto e studiato da Claisen (4) per la posizione del carbonile rispetto all'ossigeno:



La reazione secondo i citati Autori deve interpretarsi ammettendo la preliminare formazione di un acido idrossammico, poi migrazione dell'idrogeno ossimidico e contemporanea chiusura di un anello eterociclico:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

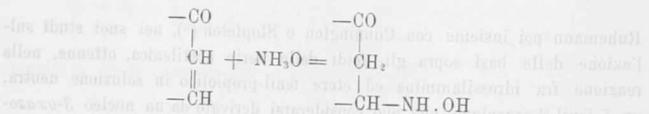
(2) Berichte 31, 1082 (1896); 36, 3644 (1903).

(3) Journ. of the Chem. Soc. 75, 957 (1892); 77, 239 (1900).

(4) Berichte 24, 148 (1891).

In entrambe queste esperienze, eseguite cioè tanto con l'aldeide propiocolica quanto con l'etere fenil-propiolico, l'idrossilammina, invece di addizionarsi ai tripli legami, ha reagito nel suo modo caratteristico sul gruppo carbonilico o su quello carbossietilico, formando l'ossima da un canto e l'acido idrossammico dall'altro. Epperò riusciva tanto più interessante di esaminare il comportamento dell'idrossilammina di fronte ad altri derivati acetilenici (eteri), variando le condizioni di esperienza, operando ora in soluzione alcalina, ora neutra o acida, condizioni che influenzano notevolmente il risultato della reazione.

Invero sembrava anche possibile di ottenere l'addizione della base al legame multiplo, dopochè i bei lavori di Harries ed allievi avevano già dimostrato che i chetoni non saturi derivati dall'etilene, in opportune condizioni di esperienza, non reagiscono con l'idrossilammina fornendo chetossime, ma la addizionano bensì direttamente al posto del doppio legame con formazione di *idrossil-chetoni*:



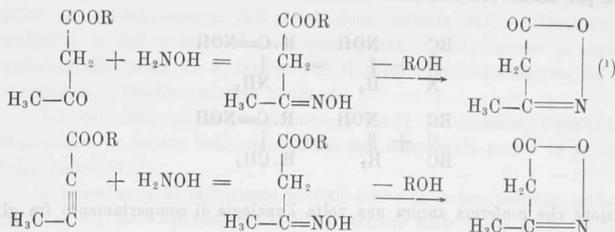
Senza intrattenermi per ora sulle varie previsioni che teoreticamente si possono fare pei casi da me presi in esame, mi preme intanto di comunicare in questa Nota preliminare il primo risultato ottenuto, dal quale si deve dedurre che l'addizione dell'idrossilammina ad atomi di carbonio uniti da triplo legame può effettivamente aver luogo.

Dall'azione di questa base sull'*etere tetrolico* in soluzione alcoolica lievemente alcalina per idrato sodico, io ho ottenuto come unico prodotto di reazione isolabile, un metil-isoxazolone che si è mostrato identico a quello che Hantzsch (1) ebbe per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere acetacetico. La soluzione alcoolica è stata riscaldata per qualche ora a b. m., ed indi si è lasciato il tutto in riposo per due giorni. Per evaporazione dell'alcool rimase un liquido giallo che fu sciolto in acqua ed estratto con etere. Questo asportò, mescolato con un po' di etere tetrolico inalterato, il prodotto della reazione, il quale si purificò nel miglior modo facendone il sale di argento.

La reazione con somma probabilità sarà avvenuta analogamente a quella descritta da Hantzsch con formazione intermedia dell'ossima dell'etere ace-

(1) Berichte 24, 496 (1891).

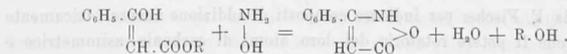
tacetico e susseguente eliminazione di alcool:



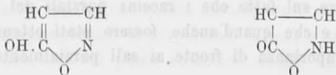
Ed infatti è alla instabilità di questa ossima, che facilmente per eliminazione di alcool tende a formare il nucleo dell'isoxazolo, che si deve ascrivere la difficoltà di ottenerla. R. Schiff (*) solamente con un artificio (facendo agire cloridrato di idrossilammina e anilina sull'etere acetacetico) preparò questa ossima, la quale in ogni caso si mostrò facilmente trasformabile nel γ . metil-isoxazolone.

È degno di nota il fatto che l'addizione dell'idrossilammina agli atomi di carbonio uniti da triplo legame è avvenuta nello stesso modo, nel quale ne ha luogo l'addizione ai tripli legami fra carbonio e azoto.

(*) Uhlenhuth (Ann. der Chemie 296, pag. 37, 1897) per il fatto che il sale di argento del metil-isoxazolone di Hantzsch con ioduri alcoolici fornisce derivati in cui l'alchile è attaccato all'azoto, conchiude che la sostanza deve contenere il gruppo immidico e che nella reazione di Hantzsch l'etere acetacetico ha dovuto reagire nella forma enolica



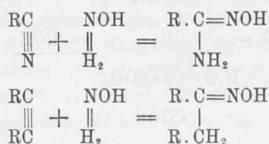
A mio avviso, il fatto che l'isoxazolone di Hantzsch fornisce derivati alchilici all'azoto, non può senz'altro autorizzare ad ammettere che la reazione sia andata secondo Uhlenhuth, giacchè è noto dalle ricerche di Raube (B. 30, 1614, 1897) che gli isoxazoloni possono dare due serie di eteri isomeri: uno all'azoto e l'altro all'ossigeno e che perciò, per il nucleo in questione, possono egualmente prendersi in considerazione le formole tautomere seguenti:



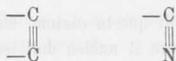
eterificabili in vario modo, le quali sarebbero entrambe forme enoliche di quella fondamentale non eterificabile, cheto-metilenea.

(*) Berichte 28, 2731 (1895).

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili



reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti



messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochimica dei composti dell'azoto trivalente, e da Peratoner e allievi (1) nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

Chimica. — *Racemi parziali nei derivati della santonina* (2).

Nota di M. LEVI-MALVANO e A. MANNINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

A. Ladenburg (3), in una Memoria pubblicata alcuni mesi or sono e riassuntiva dei suoi lavori sui racemi parziali, dice che questo nome è stato proposto da E. Fischer per indicare composti di addizione ancora otticamente attivi, perchè il potere rotatorio dei loro atomi di carbonio asimmetrico è di valore diverso, e quindi solo parzialmente compensato.

Tale avrebbe dovuto essere un composto di acido d-mannonico e d-gluconico e uno di acido l-mannonico e d-gluconico che il Fischer però non riuscì ad ottenere.

I racemi parziali, studiati dal Ladenburg, sono invece sali di acidi organici, p. es. r-pirotartrato di stricnina. A questo proposito il Ladenburg dice che importa insistere sul fatto che i racemi parziali del Fischer non sono mai stati ottenuti, e che quand'anche fossero stati ottenuti non avrebbero avuto che scarsa importanza di fronte ai sali parzialmente racemici.

(1) Gazzetta 38, 76 (1908) e seg.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

(3) Lieb. Ann., 364, pag. 227, 1909.