

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.

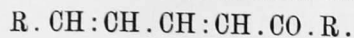


ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

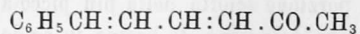
1910

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo*



Nota di R. CIUSA e A. BERNARDI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella prima Nota sullo stesso argomento, uno di noi (Ciusa) ha messo in evidenza come il cinnamilidenacetone (I) reagisce col cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato di sodio, formando esclusivamente l'ossima normale, mentre il cinnamilidenacetofenone (II) fornisce nelle stesse condizioni d'esperienza, assieme all'ossima normale, l'idrossilaminossima corrispondente ⁽²⁾.

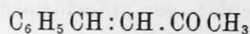


I

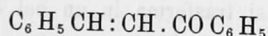


II

Allo scopo di chiarire la ragione del differente contegno di questi due chetoni, abbiamo studiato comparativamente l'azione dell'idrossilamina sul benzilidenacetone (III) e benzilidenacetofenone (IV), che differiscono dai primi due chetoni per contenere un gruppo —CH:CH— di meno.

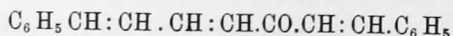


III

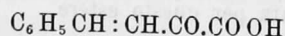


IV

Inoltre, sempre allo stesso scopo, abbiamo fatto agire l'idrossilamina sul cinnamilidenbenzalacetone (V), sull'acido benzilidenpiruvico (VI), sull'acido cinnamilidenpiruvico (VII) e sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico (VIII).



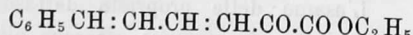
V



VI



VII



VIII

Il risultato delle esperienze è questo: Il benzalacetone (III) fornisce l'ossima fondente a 117° già nota ⁽³⁾.

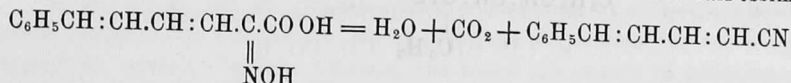
L'acido benzilidenpiruvico (VI) fornisce un'ossima fondente a 168°, dall'acido cinnamilidenpiruvico (VII) a seconda che si fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico; in presenza o no di acetato sodico, si ottengono prodotti differenti, ma sempre si ottengono sostanze di natura ossimica. Se si

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 455.

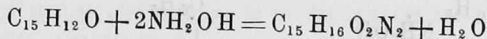
⁽³⁾ Zelinsky Berichte 20, 923.

fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico si ottiene il sale sodico dell'ossima $C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(:NOH)COONa$, più il nitrile dell'acido cinnamilidenacetico, formatosi per eliminazione di acido carbonico dall'ossima

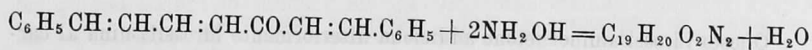


Se invece si fa agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico in presenza di acetato sodico si ottiene una sostanza fondente a 216-218° che risponde alla formula $C_{28}H_{26}O_9N_2$, formatasi assai probabilmente per condensazione di due molecole di acido, che contemporaneamente nelle condizioni di esperienza si è eterificato, assieme a due molecole di idrossilamina. Il composto ha carattere di ossima.

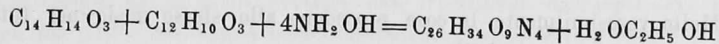
Il benzilidenacetofenone (IV) fornisce le due idrossilaminossime isomere, già ottenuti diversamente da Claus (1):



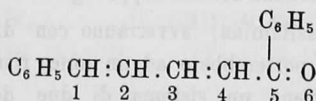
Il cinnamilidenbenzalacetone (V) fornisce un idrossilaminossima fondente a 165°



ed infine l'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico (VIII) fornisce una idrossilaminossima della formula $C_{26}H_{34}O_9N_4$, fondente a 213° e formatasi per condensazione di due molecole di etere etilico con 4 mol. di idrossilamina (2) secondo l'equazione:



Il contegno del benzalacetofenone si mostra particolarmente interessante: il cinnamilidenacetofenone

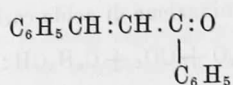


contiene un sistema di tre doppi legami coniugati, ciò che induce a chiedersi se l'addizione dell'idrossilamina (per formare l'idrossilamina) avvenga al sistema dei primi due doppi legami che non contengono ossigeno, od al sistema dei due doppi legami — $CH:CH.C:O$, oppure al sistema di tre doppi legami, nel qual caso l'addizione avverrebbe in posizione 1,6.

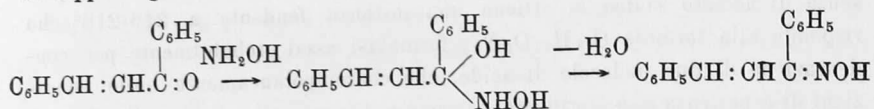
(1) Journal f. p. Ch. 54, 405.

(2) La parte sperimentale sarà dettagliatamente pubblicata altrove. Per ciò che si riferisce alla costituzione di queste sostanze, son già in corso delle esperienze.

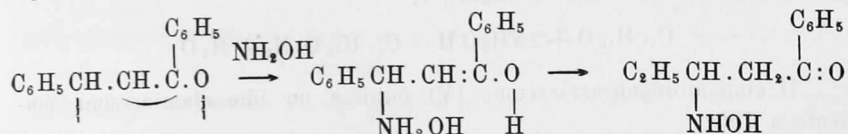
Per il benzilidenacetofenone invece, la questione è ridotta alla massima semplicità. In esso si ha il sistema dei due doppi legami coniugati



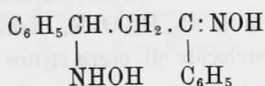
e l'addizione dell'idrossilamina può avvenire in due maniere: o si addiziona al doppio legame carbonio-ossigeno per formare l'ossima normale



oppure si addiziona al sistema dei due doppi legami coniugati secondo la regola di Thiele



Questo idrossilaminochetone addiziona ulteriormente idrossilamina al carbonile, per dare l'idrossilaminossima



Molto verosimilmente le cose procedono allo stesso modo per tutti i chetoni α - β - non saturi (¹).

Evidentemente l'addizione dell'idrossilamina al carbonile (formazione di ossima) e l'addizione al sistema dei due doppi legami coniugati —CH:CH:C:O (formazione di chetoidrossilamina) avverranno con differente velocità: però tutte e due le reazioni porterebbero ad un unico risultato, qualora l'ossima normale che pure contiene un sistema di due doppi legami coniugati —CH:CH—C:NOH fosse capace alla sua volta di aggiungere idrossilamina agli atomi estremi della catena, col che si formerebbe l'idrossilaminossima. Ora questo non avviene: facendo bollire anche a lungo la cinnamildenacetofenonossima con cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico, non si ha traccia di formazione di idrossilaminossima, e l'ossima si riottiene inalterata.

(¹) Lo studio della costituzione dell' α (cinnamildenacetofenidrossilaminossima) formerà oggetto di una prossima Nota.

Si capisce ora da quali condizioni dipenda la proprietà di un chetone non saturo di fornire o no (nelle condizioni in cui noi abbiamo sempre operato) l'idrossilaminossima.

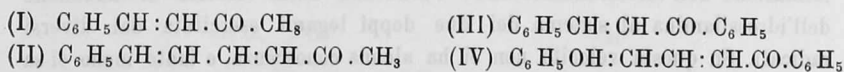
Se la velocità con cui l'idrossilamina si addiziona al carbonile è molto grande (rispetto alla velocità con cui si addiziona al sistema dei due doppi legami) si formerà l'ossima normale, che non è più capace di addizionare idrossilamina; se invece questa velocità è piccola, od è comparabile colla velocità con cui l'idrossilamina si addiziona al sistema dei due doppi legami, si potrà formare, secondo lo schema su esposto, l'idrossilamina assieme all'ossima normale, ed il rapporto fra quantità di ossima e di idrossilamina dipenderà dal rapporto fra le differenti velocità di addizione dell'idrossilamina al carbonile ed al sistema dei due doppi legami.

La velocità con cui si addiziona l'idrossilamina al carbonile (formazione di ossima) è stata già studiata da A. W. Stewart⁽¹⁾ e principalmente da P. Petrenko Kritschenko⁽²⁾. Dalle misure di quest'ultimo autore, si vede che la quantità di ossima che si forma in un'ora in soluzione acquoso-alcoolica da un chetone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ diminuisce gradualmente a misura che R diventa rispettivamente (CH_3) , (C_2H_5) ... $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$; le catene spezzate producono una diminuzione maggiore delle catene normali a egual numero di atomi di carbonio. Il fenile paragonato al metile riduce la percentuale di ossima formatasi a circa un nono.

CH_3COCH_3 : ossima formatasi dopo un'ora 82%;

$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$: ossima formatasi dopo un'ora 9,20%.

Si capisce quindi come avvenga che, risultando dall'esperienza che i chetoni (I) e (II) non danno idrossilaminossima, sieno invece capaci di addizionare idrossilamina i chetoni (III) e (IV) che contengono al posto del metile il fenile, il quale avrà

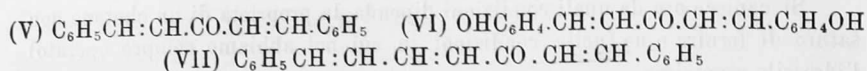


per effetto di diminuire la velocità di formazione dell'ossima normale. Assai facilmente il residuo stirilico — $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ produrrà un effetto presso a poco dello stesso ordine di quello del fenile e quindi si intende senza altro perchè il dibenzalacetone (V) e disalicilidenacetone (VI)⁽³⁾ ed il benzal-cinnamilidenacetone (VII).

⁽¹⁾ Chemischer C. B. 1905, I, 1219.

⁽²⁾ Berichte 39, 1452.

⁽³⁾ Vedi i lavori di G. Minunni, 27, 2^a, 263; 39, 2^a, 387, 404. Questi Rendiconti, 14, 2^a, 420.



forniscano ciascuno l'idrossilaminossima corrispondente.

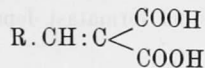
P. Petrenko Kritschenko (loc. cit.) non ha fatto determinazioni di velocità con acidi chetonici liberi, ma bensì coi loro eteri. Il carbossietile sostituito al metile diminuisce sensibilmente la velocità di formazione dell'ossima.

CH_3COCH_3 ossima formatasi dopo un'ora 82% ;

$CH_3COCOOC_2H_5$ ossima formatasi dopo un'ora 64,5% .

Questa diminuzione evidentemente deve essere sufficiente a permettere l'addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppi legami coniugati perchè, come abbiamo detto più sopra, dall'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico, si ottiene una sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$, che contiene almeno tre molecole di idrossilamina addizionata.

Rimane la questione a risolvere se il carbossile abbia o no lo stesso effetto del fenile: dai due acidi cinnamiliden-, e benzilidenpiruvico non siamo riusciti comunque si variino le condizioni di esperienza ad ottenere un'idrossilaminossima (1). È noto che il carbossile ha qualche volta, in confronto al carbossietile un'azione ritardante: per es. l'addizione del bromo agli acidi malonici del tipo



non ha luogo, mentre avviene immediatamente dopo l'eterificazione (2).

Ad ogni modo qui certamente entra in giuoco il secondo fattore della formazione dell'idrossilaminossima: l'influenza sulla velocità di addizione dell'idrossilamina al sistema dei due doppi legami esercitata dai diversi radicali. Su questa velocità non si ha alcuna conoscenza, e tanto meno si sa da quali fattori dipenda.

(1) Colla massima facilità, e come si può prevedere dai lavori di Posner, in presenza di idrossilamina libera anche questi acidi chetonici non saturi addizioneranno idrossilamina. Noi non abbiamo studiato questo caso perchè le condizioni di esperienza relative sono evidentemente troppo differenti da quelle nelle quali noi ci siamo sempre posti.

(2) Liebermann, Berichte 28, 143.