

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

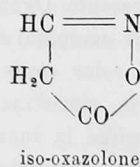
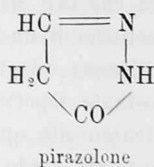
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

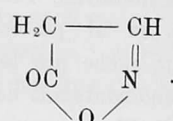
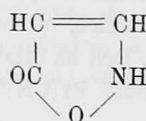
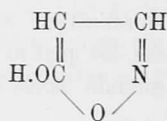
1911

Chimica. — *Eterificazione degli iso-oxazoloni con il diazometano* ⁽¹⁾. Nota dei dottori E. OLIVERI-MANDALÀ e A. COPPOLA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Gli iso-oxazoloni, per il loro comportamento chimico, mostrano una grande analogia coi pirazoloni



e per tanto si è pensato che, come quelli, potessero gli isoxazoloni reagire nelle tre forme tautomere possibili: cioè, nella forma enolica, nella forma immidica, ed in quella cheto-metilenica:



Nell'intento di portare a questa questione un contributo, abbiamo eterificato il metil- ed il fenil-isoxazolone con il diazometano, come il migliore fra i reattivi per lo studio delle sostanze tautomere, e per la velocità con la quale eterifica, e per le basse temperature alle quali si può operare, e per il solvente stesso (etere anidro), che, per quanto conosciamo, non è capace, di provocare mutamenti intramolecolari.

Uhlenhuth ⁽²⁾ trovò che queste sostanze reagiscono nella sola forma immidica, poichè dai sali di argento, per azione degli ioduri alchilici, l'autore ottenne solamente eteri col radicale legato all'azoto. Quasi contemporanea-mente, Raube ⁽³⁾, dall'azione del cloruro di benzoile sul fenil-isoxazolone, otteneva due benzoil-derivati isomeri: uno fondente a 161°, e l'altro a 115°.

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

⁽²⁾ Liebig's Ann. 296, 33; 1897.

⁽³⁾ Berichte 30, 1614; 1897.

Nell'eterificazione col diazometano noi abbiamo avuto i seguenti risultati:

Dal metil-isoxazolone abbiamo ottenuto due sostanze: un etere con radicale all'azoto, che fonde a 74°, identico a quello preparato da Uhlenhuth dal sale di argento e ioduro di metile; ed un C-etere, col radicale legato al carbonio, che fonde a 163-164°.

Dal fenil-isoxazolone: un N-etere dal punto di fusione 77-78°, uguale a quello preparato da Uhlenhuth dal sale di argento corrispondente e ioduro di metile, ed un ossi-etere, contenente cioè ossimetile, che fonde a 70°.

È degno di nota che fra quante sostanze contengono l'aggruppamento — CH₂ — CO — non ve n'è alcuna, che, eterificata col diazometano, fornisca, come il metil-isoxazolone, eteri col metile unito al carbonio. La floroglucina (1), l'etere acetacetico (2) ed il fenil-pirazolone (3) reagiscono solamente nella forma enolica.

Gli eteri ottenuti dal metil-isoxazolone provengono dalla condensazione di una molecola di prodotto eterificato con una molecola di metil-isoxazolone.

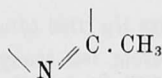
Anche Uhlenhuth ha osservato che, mentre il metil-isoxazolone ha la formula semplice, i suoi sali e gli eteri (dal sale di argento e ioduri alchilici) provengono dalla condensazione di due molecole,



prodotto quest'ultimo che contiene un solo atomo di idrogeno acido, dappoi-
chè fornisce sali con un solo equivalente di metallo ed eteri con un solo metile.

Per quanto noi sappiamo, una tale condensazione, sia nella formazione di eteri, sia in quella di sali, non trova riscontro nella letteratura chimica.

Per ciò che riguarda il modo di formazione di questi sali ed eteri, era ovvio pensare che tali condensazioni potessero interessare il metile dell-isoxazolone



considerando che invece il derivato fenilico, il fenil-isoxazolone, contenente un aggruppamento analogo, entra a formare i sali e gli eteri con la formula semplice.

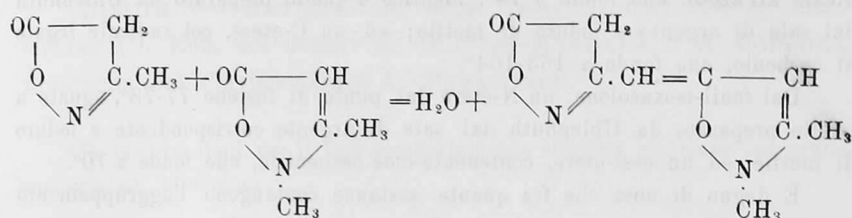
È noto, infatti, che l' α -metil-piridone, il quale ha un aggruppamento atomico uguale al metil-isoxazolone, si condensa a mezzo del metile laterale con svariate sostanze: aldeidi, chetoni ecc.

(1) Nierenstein, Centralblatt 1906, I, 553.

(2) Pechmann, Berichte 28, 1626; (1895).

(3) Ibidem.

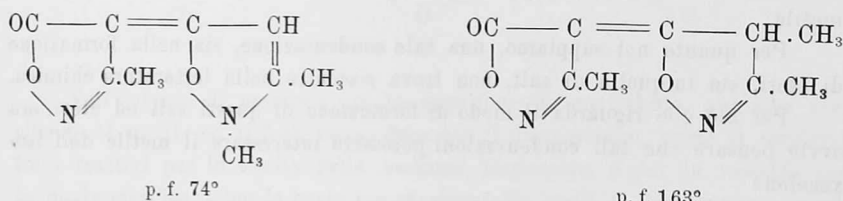
Ma, d'altro canto, un tale andamento della condensazione sarebbe da escludersi, perchè condurrebbe a un composto contenente nella molecola ancora un aggruppamento metilenico,



il quale dovrebbe a sua volta essere salificabile ed eterificabile, laddove, come fu detto, non si ricavano che sali monometallici e, secondo le nostre esperienze, eteri monoalchilici.

E non si saprebbe inoltre come giustificare il facilissimo ritorno dai sali alla sostanza di partenza con formula semplice, giacchè il nuovo legame doppio fra i due atomi di carbonio (vera sintesi) dovrebbe conferire ai sali una stabilità tale da fornire, per sola acidificazione, non l'isoxazolone semplice, ma il suo prodotto di condensazione libero.

Contro simile difficoltà urterebbe un'altra interpretazione della condensazione, ammettendo cioè che questa avvenga fra il gruppo chetonico della sostanza eterificata ed il metilene della sostanza di partenza, e che quindi ai due eteri ottenuti spettino le formule seguenti:



Noi per il momento lasciamo in sospeso tale questione, potendo si cercare anche interpretazioni differenti da quelle dianzi esaminate, nelle quali però farebbe giuoco l'atomo di ossigeno del nucleo ed una conseguente apertura di questo; e ci proponiamo di istituire altre esperienze per la risoluzione di questo problema.

γ. Metil-N. metil-isoxazolone.

Gr. 1,5 di metil-isoxazolone si introducono a piccole quantità in una soluzione eterea concentrata di diazo-metano, ottenuto da 10 cc. di nitroso-metiluretano. Dapprima conviene raffreddare con ghiaccio, perchè lo sviluppo

di azoto è abbastanza vivo; ma in seguito esso va gradatamente diminuendo, e verso la fine diventa lentissimo. Quando si è aggiunta tutta la quantità dell'isoxazolone, si svapora la soluzione eterea, la quale è colorata ancora in giallo per l'eccesso di diazo-metano contenuto. Rimane così un olio denso, leggermente colorato, il quale solidifica stando lungo tempo in essiccatore su acido solforico o quasi subito fregando contro le pareti del cristallizzatore con una bacchetta di vetro. Un piccolo saggio della sostanza con percloruro di ferro non diede la colorazione caratteristica bleu-inchiostro, caratteristica degli isoxazoloni; una prova, quindi, che tutta la sostanza si era eterificata. Per separare i due eteri isomeri formati nell'eterificazione, si estrae a caldo ripetutamente con etere di petrolio il prodotto della reazione. Gli estratti eterici, per concentrazione, abbandonano dei piccoli prismi quadrati, i quali, cristallizzati dall'etere di petrolio, fondono a 74°. Essi sono solubili in alcool ed etere. Bolliti con potassa, svolgono metil-ammina, la quale, raccolta in soluzione acquosa di acido cloridrico, è stata caratterizzata dal suo cloro-platinato. Ciò prova che l'alchile è attaccato all'azoto.

All'analisi la sostanza ha dato numeri concordanti con la formula $C_9H_{10}O_3N_2$:

gr. 0,1803 di sostanza diedero cc. 21,7 di N a 12° e 759^{mm}.

	Calcolato	Trovato
N %	14,43	14,22

Una determinazione di peso molecolare in benzolo ha dato:

gr. 0,1541 di sostanza, sciolti in gr. 15,985 di benzolo, ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,26:

K del benzolo = 50	
Peso mol. calc. per $C_9H_{10}O_3N_2$	Trovato
194	185

Questo etere è perciò, sotto tutti gli aspetti, identico a quello preparato da Uhlenhuth dal sale di argento del metil-isoxazolone e ioduro di metile.

γ. Metil-C. metil-isoxazolone.

La parte insolubile in etere di petrolio, e dalla quale fu separato l'etere all'azoto, cristallizza dall'acqua in piccolissimi aghi i quali fondono a 163-164°. La sostanza, trattata con gli alcali concentrati ed a caldo, non sviluppa metil-ammina. Con acido iodidrico, nell'apparecchio di Zeisel, non fornisce CH_3I , e perciò deve considerarsi come un etere al carbonio.

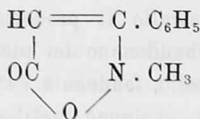
È insolubile in etere di petrolio e nell'etere ordinario (a freddo); poco solubile in alcool e benzolo.

All'analisi:

- 1) gr. 0,1617 di sostanza fornirono cc. 20 di N a 14° e 762^{mm}.
 - 2) gr. 0,1696 di sostanza diedero gr. 0,3403 di CO₂ e gr. 0,0796 di H₂O.
- Su 100 parti:

Calcolato per C ₉ H ₁₀ O ₃ N ₂		Trovato	
		1	2
C	55,66	—	54,88
H	5,15	—	5,20
N	14,43	14,52	—

γ. Fenil-N. metil-isoxazolone.



Il prodotto da eterificare, il fenil-isoxazolone, è stato preparato per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere fenil-propionico, seguendo le indicazioni di Rubemann e Cunningham (1).

L'eterificazione è stata condotta come per il metil-isoxazolone. La massa cristallina rimasta, dopo l'eterificazione, per evaporazione del solvente, fu estratta con etere di petrolio, il quale, a caldo, asporta l'etere col metile all'azoto.

Infatti questa sostanza, cristallizzata dall'etere di petrolio, fonde a 77-78° e si mostra identica all'etere preparato da Uhlenhuth, eterificando con alcool ed acido solforico il fenil-isoxazolone.

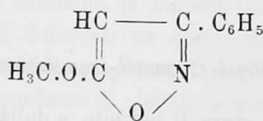
È facilmente solubile in alcool, benzolo, etere, e cloroformio. Con potassa, sviluppa *metil-ammina*.

Una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,2201 di sostanza fornirono cc. 14,5 di N a 13° e 759^{mm}.

Calcolato per C ₁₀ H ₉ O ₂ N		Trovato
N°/o	8,00	7,75

γ. Fenil-O. metil-isoxazolone.



La parte insolubile nell'etere di petrolio, e da cui si è separato l'etere precedente, si cristallizza dall'alcool acquoso. Si ottengono così degli aghetti setacei i quali fondono a 70°. La sostanza contiene l'ossimetile. Essa è insolubile in acqua e nell'etere solforico, poco solubile in benzolo, solubile nell'alcool.

(1) Chem. Soc. 75, 954.

All'analisi:

- 1) gr. 0,2115 di sostanza svilupparono cc. 14,3 di N a 14° e 754^{mm}.
- 2) gr. 0,1901 di sostanza fornirono nell'apparecchio di Zeisel gr. 0,2661 di AgI, corrispondenti a gr. 0,0351 di OCH₃.

Su 100 parti:

Calcolato per C ₁₀ H ₉ O ₂ N		Trovato	
		I	II
N	8,00	7,80	—
— OCH ₃	17,71	—	18,47

Chimica. — *Azione dei nitrili sulla cianguanidina*. Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel precedente lavoro ho dimostrato che l'acetamidina e la benzamidina si condensano colla cianguanidina dando origine rispettivamente alla metil- e alla fenil-diamino-triazina. Spero che questa reazione potrà applicarsi anche ad altre amidine, sia acicliche che ariliche, costituendo così un nuovo metodo generale di sintesi per le diamino-triazine.

Colla presente Nota desidero far noto che si può comodamente sostituire alle amidine suddette, i nitrili corrispondenti. È noto infatti che anche i veri nitrili hanno la proprietà di aggiungere sostanze contenenti il gruppo (—NH₂), dando origine alle amidine, amidossime, ecc.; e poichè la cianguanidina, oltre al gruppo nitrilico, possiede anche un gruppo aminico, si poteva prevedere che, facendo reagire la cianguanidina coi nitrili, si sarebbe avuta una doppia addizione, con formazione diretta della diamino-triazina.

Infatti, adoperando l'acetonnitrile ed il benzonitrile (corrispondenti alle amidine impiegate nella sintesi precedente), la reazione procede nel modo previsto e si può rappresentare cogli schemi seguenti:

