

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

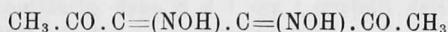
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

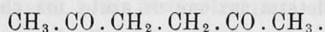
Chimica. — *Il diacetilfurazano*. Nota del dott. LUIGI ALESSANDRI (1), presentata dal Socio A. ANGELI.

Le notizie, che si trovano nella letteratura sul comportamento della diacetilgliossima:

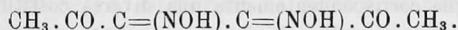


sono quanto mai scarse ed incomplete: tutt'al più W. Sloan Mills (2) ne descriveva il perossido, liquido, ottenuto dall'isonitrosoacetone mediante biossido d'azoto.

Non si sapeva invece se la stessa gliossina potesse perdere una molecola d'acqua per dare la corrispondente anidride, vale a dire il furazano, che avrebbe dovuto essere identico al prodotto, che J. Schmidt e K. Th. Widmann (3) asseriscono di aver preparato facendo agire l'acido nitrico rosso, fumante sull'acetilacetone:

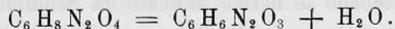


Per le mie esperienze son partito dal prodotto di struttura sicuramente stabilita che K. Thal (4) preparò facendo agire l'acido nitroso sull'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico, e che perciò deve esser considerato appunto come diisonitrosoacetilacetone o diacetilgliossima:



Ora io ho trovato che questo composto si anidrifca con sorprendente facilità: per semplice fusione perde acqua ed assieme a piccole quantità di acido cianidrico ed acetico, fornisce un prodotto, che contiene una molecola d'acqua in meno: nettamente poi e con ottimo rendimento questa anidride si ottiene sciogliendo la gliossima in anidride acetica.

La reazione avviene dunque secondo l'uguaglianza:



Il nuovo derivato è liquido, reagisce facilmente con due molecole di fenilidrazina, di idrossilammina e di semicarbazide e perciò contiene due carbonili; con iodio e potassa dà jodoformio ed ossidato infine con perman-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

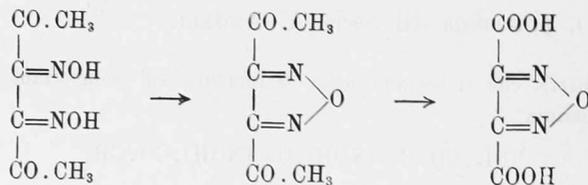
(2) Chemical News vol. 88, pag. 227.

(3) Berliner Berichte XLII (1909), pag. 1869.

(4) Berliner Berichte XXV (1892), pag. 1718.

ganato nelle condizioni opportune fornisce una sostanza identica all'acido furazandicarbonico già descritto da L. Wolff⁽¹⁾.

La serie di trasformazioni subite dalla gliossima si deve dunque esprimere così:



Mentre tutti i fatti sovraesposti non lasciano alcun dubbio sull'andamento della reazione e sulla struttura della nuova sostanza è da porsi in rilievo quanto essa sia diversa dal prodotto che, come ho detto sopra, Schmidt e Widmann ottennero dall'acetonilacetone. Il prodotto di Schmidt e Widmann fonde a 127°-129°, fornisce solamente un monofenilidrazone, un monosemicarbazone e, reagendo con idrossilammina, soltanto in condizioni speciali dà un derivato, al quale essi assegnarono la struttura della diossima in base ai risultati della sola determinazione di azoto, ma che è profondamente diverso, anche esso, dal corrispondente composto da me ottenuto.

Era noto d'altra parte che già nel 1891 Angeli⁽²⁾, studiando l'azione dell'acido nitrico concentrato sull'acetonilacetone, ottenne una sostanza, i caratteri della quale corrispondono invece assai bene a quelli del prodotto di Schmidt e Widmann, ma egli n'ebbe però risultati analitici alquanto diversi e le assegnò corrispondentemente una diversa costituzione.

Vollì quindi ripetere delle esperienze comparative allo scopo di chiarire questa contraddizione.

I risultati del confronto fra i prodotti ottenuti seguendo le indicazioni di ciascuno degli autori sopra citati non lasciarono alcun dubbio che in entrambi i casi non s'arrivi ad un'unica sostanza. Tutte le proprietà fisiche coincidono perfettamente: la loro mescolanza fonde esattamente alla medesima temperatura a cui fonde ciascuno di essi: ripetendo infine le analisi del prodotto preparato secondo le norme indicate da Schmidt e Widmann ebbi numeri che stanno in ottimo accordo soltanto con le analisi già eseguite da Angeli sul suo prodotto.

In conclusione, pur lasciando impregiudicata la questione della struttura da assegnarsi al derivato ottenuto per azione dell'acido nitrico sopra l'acetonilacetone, la quale esige studi ulteriori, mi pare risulti in modo sicuro da quanto ho esposto, che è da escludersi assolutamente che abbia quella

⁽¹⁾ Berliner Berichte XXVIII (1895), pag. 69.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It. XXI (1891), vol. II, pag. 36.

del diacetilfurazano dal momento che il prodotto descritto da Schmidt e Widmann non ne possiede nè la composizione nè i caratteri.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione della diacetilgliossima. — Gr. 5. dell'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico venivano sospesi, secondo le indicazioni di Thal, nella soluzione di gr. 3 di potassa caustica in 100 cc. d'acqua. Lasciando a sè a temperatura ordinaria, dopo 6 a 7 ore i cristalli dell'etere erano passati completamente in soluzione: aggiungevo allora gr. 4 di nitrito sodico sciolti pure in 100 cc. d'acqua ed agitando rendevo il liquido nettamente acido al metilorange mediante acido solforico al 25 %.

A questo punto ho trovato che per estrarre la gliossima dal liquido è molto conveniente saturarlo con solfato ammonico, avanti di sbatterlo con etere solforico: in tali condizioni, anche impiegando non molto solvente, con tre a quattro estrazioni si ricava tutto il prodotto formatosi ed assai puro.

Al contrario estraendo senz'altro la soluzione solforica, in specie se si è ecceduto nell'aggiunta d'acido, si ottiene prodotto reso impuro da molto olio giallo, e per ricavarlo tutto occorre estrarre molte più volte.

Il liquido acido, una volta ch'era stato saturato con solfato ammonico, non presentava più reazione acida, ma trovai che, acidificandolo di nuovo dopo esaurimento con etere, non se ne estraeva ulteriormente che un olio giallo, denso e vischioso.

Operando in tal modo anche il rendimento si avvicinò al massimo indicato da Thal (30 % ca. del teorico), nè venne diminuito sensibilmente riunendo i liquidi di 3 a 5 preparazioni di 5 gr. ciascuna d'etere diacetilsuccinico, dopo averli resi acidi e prima di saturarli con solfato d'ammonio.

Il prodotto greggio, quale l'ottennevo lasciando evaporare in capsula, a temperatura ordinaria, l'estratto etereo fortemente concentrato, era una massa cristallina appena colorata in giallo, che non era necessario affatto di pressare fra carta da filtro, come operava Thal ottenendo prodotto assai meno puro. Bastava, secondo le indicazioni di questo autore di bollirla prima con cloroformio per toglierle le tracce d'olio aderenti: la scioglievo poi in acqua, a caldo, a piccole porzioni per volta e badando a non insistere nel riscaldamento perchè la sostanza è assai decomponibile anche in tali condizioni. Per raffreddamento il composto si separa in prismetti incolori, brillanti che a 150°-152° fondono con vivace sviluppo di gas. Le acque madri evaporate nel vuoto su acido solforico danno un'altra piccola porzione di prodotto, impuro per notevoli quantità d'una sostanza che si decompone vivacemente verso 170°.

Azione del riscaldamento sulla diacetilgliossima. — Gr. 2. della diacetilgliossima vennero introdotti in porzioni di gr. 0,5 in stortine di vetro:

queste venivano immerse in un bagno di paraffina mantenuto a 160°-165°. Dopo qualche istante la sostanza fondeva svolgendo vapori che si condensavano facilmente: passò così un poco d'acqua, poi gocce oleose dapprima incolori, infine un po' colorate in bruno.

Terminata la distillazione, badando sempre che la temperatura del bagno non superasse 170°, rimase nelle stortine una resina bruna: il distillato era un liquido assai mobile leggermente colorato, che odorava d'acido acetico: tenuto qualche giorno su acido solforico non dette cristalli e pesava gr. 1,00 ca.

Azione della fenilidrazina sul prodotto ottenuto per riscaldamento della diacetilgliossima. — L'olio ottenuto com'è detto sopra, fu trattato senz'altro con leggero eccesso di soluzione di fenilidrazina in acido acetico glaciale. Il liquido ingiallì, si scaldò notevolmente e depose subito dei cristallini gialli. Questi vennero separati alla pompa, lavati con acido acetico e molta acqua e sciolti in alcool bollente, nel quale sono assai poco solubili. Per raffreddamento si ebbero cristallini tozzi, colorati in giallo chiaro, rifrangentissimi, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso. gr. 0,1382 di sostanza dettero cc. 29,0 di azoto a 11°,5 e 762 mm. di pressione

per $C_{18}H_{18}N_6O$ N calcolato 25,15 trovato 25,24.

Azione dell'anidride acetica sopra la diacetilgliossima. — Il prodotto ben secco veniva sospeso in anidride acetica (4 cc. di questa per ogni grammo di sostanza) e lasciato a sè a temperatura ordinaria o intiepidendo a b. m., sino a completa soluzione. Riprendevo allora il liquido agitando con soluzione di carbonato sodico e carbonato sodico secco fino a che si aveva effervescenza e la soluzione acquosa mostrava reazione neutra o lievemente alcalina. L'olio, che rimane sospeso nel liquido, viene estratto subito con etere ed il liquido sbattuto ancora una volta o due con etere, impiegando sempre il solvente recuperato. La soluzione eterea, seccata infine con cloruro di calcio, lascia per evaporazione del solvente un olio appena colorato: tenuto su acido solforico e raffreddato con ghiaccio e sal marino non dette cristalli, mantenendosi anzi assai mobile. Ha odore chetonico non sgradevole ed a caldo si scioglie un poco in acqua.

A pressione ordinaria comincia a bollire a 180°: distilla un olio chiaro e mobile, mentre la temperatura d'ebullizione sale gradatamente fino a 195°: a questa temperatura il piccolo residuo rimasto si decompone assai violentemente sviluppando vapori bruni e densi e rimane indietro un carbone spugnoso. A pressione ridotta (12 a 13 mm. di mercurio) distilla quasi completamente bollendo da 85° a 91°: passa un olio chiaro ed incoloro, ma il residuo si decompone infine imbrunendo gradatamente, mentre passa un liquido meno denso, che odora d'acido acetico, e la temperatura d'ebullizione discende ad 80°.

L'olio così rettificato a pressione ridotta, bolle a pressione ordinaria, (754 mm.) a 185° ca. e passa quasi totalmente da 185° a 195°: a questa temperatura si ha la decomposizione violenta già descritta con svolgimento d'acido acetico e d'acido cianidrico.

Che anche a pressione ordinaria distilli nella massima parte inalterato lo riscontrai preparando da esso con ottimo rendimento del fenilidrazone identico a quello che descriverò.

L'olio medesimo si scioglie in soluzione di potassa con notevole ingiallimento e la soluzione alcalina trattata con jodio sciolto nella soluzione di joduro potassico dà jodoformio.

Difenilidrazone del diacetilfurazano ottenuto nel precedente trattamento. — Ad una piccola quantità dell'olio greggio diluita con acido acetico glaciale si aggiunge soluzione acetica di fenilidrazina in lieve eccesso. Precipita subito una polvere cristallina gialla, che venne spremuta alla pompa, lavata con acido acetico, molta acqua, ed infine sciolta in alcool all'ebullizione. Per raffreddamento il prodotto si separa in bei cristallini tozzi, rifrangentissimi, di color giallo pallido, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso. gr. 0,2112 di sostanza dettero gr. 0,5011 di CO₂ e gr. 0,1037 di H₂O. gr. 0,1381 di sostanza dettero cc. 28,8 di azoto a 11°,5 e 762 mm.

di pressione

per C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O	calcolati C 64,67	H 5,39	N 25,15
	trovati " 64,71	" 5,50	" 25,09

La mescolanza di essa col fenilidrazone, preparato dall'olio ottenuto per azione del calore sulla diacetilgliosima, fonde esattamente a 210°, ciò che insieme all'uguaglianza di tutti i loro caratteri conferma l'identità dei due prodotti. Dunque anche per riscaldamento della diacetilgliosima si forma del diacetilfurazano in notevole quantità.

Diossima del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica. — A gr. 1,0 dell'olio distillato a pressione ridotta, diluito con poco alcool, venne aggiunta la soluzione acquosa concentratissima di gr. 1,4 di cloridrato di idrossilammina e di gr. 1,06 di carbonato sodico secco. La soluzione fu diluita quindi con acqua ed alcool in modo che tutto stesse in soluzione ed intiepiditala a b. m., fu lasciata a sè a temperatura ordinaria per qualche ora. Distillando via tutto l'alcool si separò una goccia d'olio incolore e denso, una piccola porzione del quale distesa su vetro d'orologio si rapprese in cristalli. Avendo messi questi a contatto con l'olio, esso si rapprese tutto in una massa cristallina, che venne separata dal liquido acquoso su filtro e lavata bene con acqua. Il prodotto greggio è alquanto solubile in acqua, poco in benzina, assai in benzolo a caldo non molto a freddo.

Contiene un po' d'un composto che fonde a 85° ca, da cui venne separata la sostanza pura per cristallizzazioni ripetute dal benzolo. Il punto

di fusione del derivato si mantenne infine costante a 128° ed i prismi schiacciati, incolori, vennero seccati a 100° e dettero all'analisi i seguenti numeri: gr. 0,1174 di sostanza dettero cc. 29,6 d'azoto a 11°,5 e 759 mm. di pressione

per $C_8H_8N_4O_3$ N calcolato 30,43 trovato 30,21.

Disemicarbazone del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica. —

Gr. 1,0 dell'olio greggio, diluito con poco alcool, venne trattato con la soluzione acquoso-alcoolica di gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato e di gr. 1,5 di cloridrato di semicarbazide, in modo che tutto infine formasse una soluzione limpida.

Nel mescolare le due soluzioni si notò riscaldamento e presto si depose una polvere cristallina incolora. Dopo aver lasciato a sè per molte ore a temperatura ordinaria, la soluzione venne diluita con eccesso d'acqua, lasciata nuovamente a sè ed infine i cristalli vennero asciugati alla pompa, lavati con acqua e purificati per l'analisi sciogliendoli in acqua bollente, nella quale si disciolgono pochissimo. La sostanza, che è pochissimo solubile anche in alcool, s'ottiene da ambedue i solventi in aghi corti, minuti ed incolori. Si decompone a 239°-240° con svolgimento di gas.

gr. 0,1235 di sostanza dettero cc. 43,1 di azoto a 12°,5 e 754 mm. di pressione

per $C_8H_{12}N_8O_3$ N calcolato 41,79 trovato 41,40

Ossidazione con permanganato del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica. — A gr. 3,5 dell'olio rettificato a pression ridotta, sospesi in 50 cc. d'acido solforico diluito (1:1) aggiunsi agitando e raffreddando con acqua corrente, a piccole porzioni, gr. 9 di permanganato potassico finamente polverizzato: insistendo molto nell'agitare e lasciando a sè infine per 12 ore non rimasero che tracce di permanganato indecomposto. Avendo riguardo alla decomponibilità del prodotto della reazione, notata da Wolff, non insistei oltre nell'aggiunta d'ossidante e, dopo aver diluito il liquido con 50 cc. di acqua, eliminai il permanganato residuo con alcool metilico. Separai quindi per filtrazione l'ossido di manganese, lo spremetti bene e lo lavai con poca acqua e con dell'etere, che unii poi a quello che mi servi ulteriormente per l'estrazione. Saturai il filtrato con solfato ammonico badando che conservasse reazione acida e lo sbattei più volte con etere. Il primo estratto consisteva in un olio leggermente colorato (probabilmente furazano inalterato) e dette pochi cristalli: le estrazioni successive dettero residui cristallini incolori. Purificai tutte le porzioni cristalline sciogliendole in etere ed aggiungendo benzolo alla soluzione eterea filtrata: cacciando l'etere a b. m. e concentrando il liquido cominciano a deporsi già a caldo dei piccoli cristalli prismatici e tabulari, incolori che fondono con decomposizione e sviluppo gassoso a

176°-177° rammollendosi diversi gradi avanti (1). Le acque madri benzoliche dettero un altro poco di prodotto meno puro. I cristalli sono assai igroscopici: i loro caratteri di solubilità coincidono con quelli descritti da Wolff.

Ne preparai il caratteristico sale d'argento disciogliendone una piccola quantità in acqua: la soluzione limpida resa lievemente ammoniacale dette con soluzione di nitrato d'argento un precipitato bianco di fiocchetti cristallini, che vennero raccolti lavati con acqua e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante.

Sciolsi la quantità di sale pesata, sospesa in acqua, con acido nitrico e nella soluzione dosai l'argento come cloruro col procedimento consueto. gr. 0,2953 di sostanza dettero gr. 0,2261 di AgCl

per $C_4O_5N_2Ag_2$ Ag calcolato 58,04 trovato 57,63

Il sale scaldato su lamina di platino esplose violentemente.

Azione dell'acido nitrico sull'acetonilacetone. — Trattai successivamente con acido nitrico della densità indicata gr. 5 d'acetonilacetone attenendomi alle norme date da A. Angeli. Terminata la reazione diluivo il liquido con eccesso d'acqua onde si separasse subito tutto il prodotto: lo lavai bene con acqua su filtro alla pompa e lo purificai infine dal benzolo. Ottenni così le grosse tavole incolori e brillanti, che fondevano a 126°, per ulteriore riscaldamento la massa fusa svolgeva gas ed imbruniva: tutto ciò esattamente come descrive l'autore nominato.

Ripetei due volte anche l'esperienza così minutamente descritta da Schmidt con le quantità da lui indicate e seguendo esattamente le sue indicazioni. Il prodotto cristallino, che si separava per diluizione con la quantità voluta d'acqua ed in realtà aveva aderente solo pochissimo olio, lo asciugai senz'altro alla pompa, lavai con acqua e successivamente con etere: infine venne ripetutamente cristallizzato da benzolo.

I cristalli, identici ai già descritti fondevano pure a 126°: li seccai nel vuoto su acido solforico fino a peso costante ed uniformandomi a quanto raccomanda Schmidt condussi le analisi con tutta cautela, facendo passare i prodotti della combustione, nella determinazione di carbonio ed idrogeno, sopra due spirali di rame ridotte tenute ben roventi.

I gr. 0,1939 di sostanza dettero gr. 0,3376 di CO_2 e gr. 0,0505 di H_2O .
gr. 0,1510 di sostanza dettero cc. 23,3 di azoto a 12°,5 e 762 mm. di pressione

II gr. 0,1938 di sostanza dettero gr. 0,3365 di CO_2 e gr. 0,0495 di H_2O

	per $C_6H_4N_2O_3$	calcolati C	47,37	H	2,63	N	18,42
I		trovati	" 47,48	"	2,92	"	18,50
II		"	" 47,36	"	2,86	"	—

(1) L. Wolff scrive che l'acido da lui preparato a 174° si contrae e fonde con sviluppo gassoso a 178°.

La mescolanza del prodotto analizzato con quello preparato secondo Angeli fondeva ancora esattamente a 126°.

La sostanza non è stabile al permanganato, ma non assorbe i vapori di bromo nè a contatto d'esso entra in reazione almeno a temperatura ordinaria.

Azione dell'idrossilammina sul composto p:f: 126°. — Gr. 1 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato sciolti in cc 3 d'acqua vennero aggiunti a gr. 1 del prodotto, sospeso in 5 cc. d'alcool. Scaldai a b. m. fino all'ebullizione dell'alcool e tutto passò in soluzione: lasciando poi a sè a temperatura ordinaria diverse ore e neppure cacciando tutto l'alcool non depose cristalli. Per la solubilità in acqua del prodotto della reazione convenne evaporare in capsula nel vuoto su acido solforico la soluzione primitiva e quindi estrarre ripetutamente la massa cristallina bollendo a ricadere con etere solforico. Riprendendo con acqua i residui degli estratti eteri, quasi tutto il prodotto passa facilmente in soluzione: rimane indietro una polvere cristallina leggermente colorata in giallo, pochissimo solubile anche in alcool: lavata ancora con acqua e con alcool a 191° si decompone assai violentemente con sviluppo gassoso (1).

La soluzione acquosa del prodotto principale della reazione concentrata fortemente nel vuoto su acido solforico dette infine bei cristalli incolori, che asciugati su piastra porosa furono purificati per analisi dallo xilolo, seccati a 100° e fino a peso costante nel vuoto su acido solforico. Fondono a 153° con sviluppo di gas

gr. 0,0740 di sostanza dettero gr. 0,1223 di CO₂ e gr. 0,0322 di H²O
 gr. 0,0939 di sostanza dettero cc. 15,9 d'azoto a 12° e 750 mm.
 per C₈H₉N₃O₄ calcolati C 45,49 H 4,26 N 19,90
 trovati " 45,08 " 4,88 " 20,01

I risultati della determinazione d'azoto ed anche quelli della determinazione di carbonio ed idrogeno, che risultò meno precisa perchè eseguita sulla troppo piccola quantità di sostanza pura che m'era rimasta, concordano assai bene con le percentuali calcolate per il derivato acetilico della monosima del prodotto diidrogenato. Per la scarsità del prodotto non ho potuto per ora confermar tale ipotesi con altre esperienze.

Aggiungerò infine che la diacetilgliossima trattata con acido nitrico concentrato in diverse condizioni di temperatura e di concentrazione non fornì del prodotto p:f: 126°, ma altri composti ben diversi; alcuni liquidi, altri cristallini in piccola quantità, che sarà interessante di studiare.

(1) Corrisponde bene per le sue proprietà al prodotto, che si decompone a 197°, analizzato da Schmidt, ed al quale egli attribuisce la costituzione della diossima del derivato p:f: 126°. Nelle condizioni sopra descritte formandosene soltanto pochissimo non potei farne l'analisi.