

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

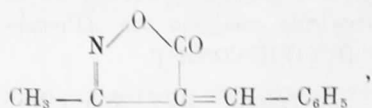
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

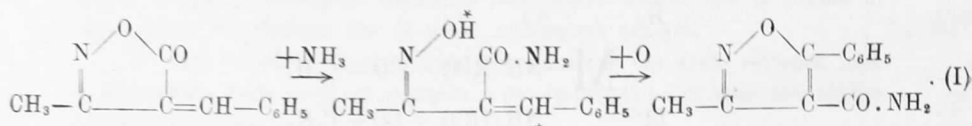
Chimica. — *Sull'ossidazione del metil-benzal-isossazolone* ⁽¹⁾.

Nota di MARIO BETTI e di NATALIA VIANSINO, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO.

Il metil-benzal-isossazolone:



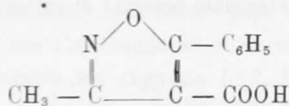
sciolto nell'alcool ammoniacale ed in presenza di benzaldeide subisce, per azione dell'ossigeno atmosferico, una ossidazione che da uno di noi fu interpretata ⁽²⁾ secondo lo schema seguente:



Dall'amide metil-fenil-isossazolcarbonica (I) che in tal modo si origina si possono ottenere due acidi isomerici, secondo che per la saponificazione si impiega alcali diluito (acido instabile, p. f. 157°) o alcali concentrato (acido stabile, p. f. 189°) ⁽³⁾. Il primo di questi acidi si può facilmente trasformare nel secondo, mentre la trasformazione inversa non si è finora raggiunta.

D'altra parte, preparando per altra via i detti acidi e cioè per mezzo di idrossilamina ed etere benzil-acetil-acetico, si ottiene invece esclusivamente l'isomero stabile.

Sulla natura della isomeria di questi acidi non si hanno ancora indicazioni definitive, perchè ambedue sono rappresentabili colla formula seguente:

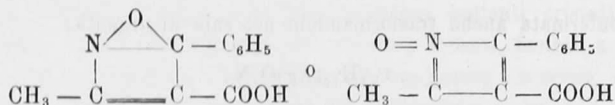


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Cfr. M. Betti e collaboratori, *Gazz. chim. ital.*, 45, I, 362, 462; II, 44, 151, 377; 51, II, 229.

⁽³⁾ Cfr. *Gazz. chim. ital.*, 51, II, 230.

la quale non fa prevedere possibilità, nè di isomerie tautomeriche, nè di diversa distribuzione dei doppi legami, a meno che non si vogliano prendere in considerazione le formule seguenti:



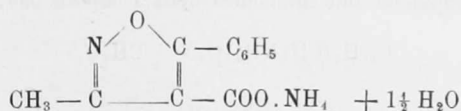
che sembrano però assai poco probabili.

Comunque ciò sia, sta il fatto che per ossidazione coll'ossigeno atmosferico in presenza di benzaldeide il metil-benzal-isossazolone dà luogo all'amide di un acido che chiameremo instabile, che si può poi trasformare in un isomero stabile, identico con quello che si ha dall'idrossilamina fatta reagire col corrispondente etere diacilil-acetico.

* * *

Era interessante esaminare quali risultati si ottenessero sottoponendo il metil-benzal-isossazolone ad un processo di ossidazione diverso dalla ossidazione coll'ossigeno atmosferico favorito dalla benzaldeide, la quale verosimilmente agisce come catalizzatore, formando forse intermediariamente del perossido di benzaldeide.

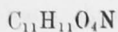
Nella presente Nota sono esposti i risultati ottenuti ossidando *con perossido di idrogeno* il metil-benzal-isossazolone sciolto nell'alcool ammoniacale. Si ottiene in tal modo un derivato, che per la sua composizione potrebbe anche corrispondere al sale ammonico dell'acido fenil-metil-isossazolcarbonico, della seguente composizione:



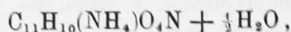
Ma se dal detto sale ammonico si libera l'acido, si ottiene un prodotto che non corrisponde, nè all'acido isossazolcarbonico stabile (f. 189°), nè a quello instabile (f. 157°), ambedue della composizione:



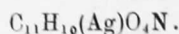
e che si formano, come già dicemmo, col processo dell'ossidazione atmosferica. L'acido che si ottiene fonde invece a 131° e pei suoi caratteri e per quelli dei suoi sali e per la proprietà di svolgere facilmente benzaldeide quando venga scaldato cogli acidi diluiti ed anche semplicemente fatto bollire un po' a lungo con acqua, si manifesta completamente differente da quelli. Esso ha inoltre la composizione:



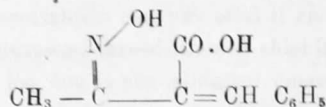
ed al sale ammonico sopra ricordato spetta perciò la seguente formula:



che fu confermata anche trasformandolo nel sale di argento:

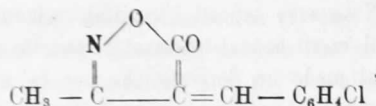


Il metil-benzal-isossazolone, che nella sua forma idratata (non lattonica):

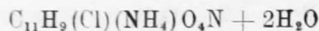


ha la composizione $C_{11}H_{11}O_3N$ si è dunque bensì ossidato anche coll'acqua ossigenata, ma invece di avere subito la sottrazione di due atomi di idrogeno, come nel processo di ossidazione atmosferica che conduce al composto $C_{11}H_9O_3N$, ha assunto invece un atomo di ossigeno dando origine all'acido $C_{11}H_{11}O_4N$.

A maggior conferma di questi risultati fu sottoposto ad analogo processo di ossidazione anche il metil-p. clorobenzal-isossazolone:



dal quale fu ottenuto un sale ammonico della composizione:



corrispondente ad un acido $C_{11}H_{10}(\text{Cl})O_4N$, originatosi dal detto ossazolone (forma idratata: $C_{11}H_{10}(\text{Cl})O_3N$) per assunzione di un atomo di ossigeno.

* * *

Ossidazione con perossido di idrogeno del metil-benzal-isossazolone in soluzione alcoolica ammoniacale. — Gr. 5 di metil-benzal-isossazolone si sciogliono nella minima quantità possibile di alcool ammoniacale (circa 30 cc.), ed al liquido si aggiungono circa 15 cc. di soluzione acquosa di acqua ossigenata al 3 % e si lascia a sè. Il liquido, dapprima giallo, si colora un po' in aranciato ma rimane limpido; qualche volta si separano pochi fiocchi biancastri. Dopo due giorni di riposo si concentra a bagno maria fino a metà del volume primitivo, e allora col riposo si forma in seno al liquido fattosi giallo-bruno una crosta compatta di rosette cristalline, quasi incolore, che

si separano filtrando. Per ulteriore concentrazione delle acque madri si ottengono ancora frazioni più impure.

Il prodotto è solubilissimo nell'acqua anche fredda; si scioglie invece assai poco nell'alcool ordinario e dalle soluzioni bollenti cristallizza per raffreddamento in bei cristalli massicci, incolori, lucenti, fusibili a 157° con decomposizione. La soluzione acquosa ha reazione neutra e trattata con soluzione di soda caustica svolge ammoniacca già a temperatura ordinaria. Si tratta dunque di un

Sale ammonico. — Per riscaldamento si decompone piuttosto vivacemente e bisogna perciò analizzarlo con molta cautela.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,2481; CO₂ gr. 0,4915; H₂O gr. 0,1440
" gr. 0,2812; azoto secco a 15°,1 e 747^{mm}; cc. 26,8
trovato %: C 54,03; H 6,45; N 11,10
per C₁₁H₁₀(NH₄)O₄N + $\frac{1}{2}$ H₂O calcolato %: C 53,44; H 6,07; N 11,34.

Altri sali. — La soluzione acquosa del sale ammonico dà colle soluzioni di:

Nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso che per riscaldamento del liquido si scioglie con svolgimento di odore di benzaldeide e separazione di argento ridotto;

Solfato di rame una colorazione verdastra senza precipitato;

Cloruro di bario un precipitato di cristalletti aghiformi che si sciogliono all'ebollizione e cristallizzano di nuovo col raffreddamento;

Cloruro mercurico a freddo nessun precipitato, scaldando un precipitato bianco polverulento;

Acetato di piombo un precipitato bianco fioccoso solubile all'ebollizione;

Cloruro ferrico nessun precipitato, nè a freddo, nè a caldo;

Nitrato di cobalto " " " ;

Solfato di nichel " " " .

I sali degli acidi isossazolcarbonici (fusibili a 157° e a 189°), provenienti dalla ossidazione del metil-benzal-isossazolone per mezzo dell'ossigeno atmosferico, sono notevolmente diversi da quelli qui ricordati (cfr. Gazz. chim. ital., 45, II, pag. 384).

Analisi del sale di argento.

Sostanza: gr. 0,1226; Ag gr. 0,0403
" gr. 0,1278; Ag gr. 0,0422
trovato % Ag: 32,87; 33,02
per C₁₁H₁₀(Ag)O₄N calcolato % Ag: 32,93.

Acido libero. — La soluzione acquosa del sale ammonico si tratta a freddo con acido cloridrico diluito ed in eccesso. Si forma un voluminoso precipitato bianco che lavato ed essiccato fonde a 131° decomponendosi. Fatto bollire con acqua lentamente vi si scioglie, ma svolgendo odore di aldeide benzoica che col raffreddamento rende opalescente e anche lattiginoso il liquido. È insolubile nell'etere etilico. Si purifica sciogliendolo in poco alcool appena tiepido e diluendo quindi cautamente la soluzione in soluzione con acqua: si separano allora dei cristalletti minuti, lucenti che per riscaldamento si decompongono assai vivamente.

Analisi:

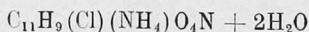
Sostanza: gr. 0,3886; CO₂ gr. 0,8556; H₂O gr. 0,1866
" gr. 0,3259; azoto secco a 15°,7 e 761^{mm}; cc. 16,7.
trovato %: C 60,05; H 5,33; N 6,07
per C₁₁H₁₁O₄N calcolato %: C 59,73; H 4,98; N 6,33.

Facendo agire l'acqua ossigenata sul metil-benzal-isossazolone sciolto nell'ammoniaca acquosa (invece che in quella alcoolica) non si ottiene, come potrebbe pensarsi, un risultato analogo a quello ora descritto, ma sibbene un prodotto fusibile a 120°, che sarà ulteriormente esaminato.

Lasciando a sè il metil-benzal-isossazolone sciolto nell'alcool ammoniacale e trattato con un volume di acqua distillata eguale a quello dell'acqua ossigenata impiegata nella precedente preparazione, si forma dell'idrobenzamide, che lentamente si separa.

Ossidazione del metil-p.clorobenzal-isossazolone. — Gr. 3 di questo composto sciolto nell'alcool ammoniacale e trattati con 15 cc. di acqua ossigenata (3%), in capo a qualche giorno danno luogo alla separazione di grossi cristalli assai colorati in giallo, che si purificano per cristallizzazione dall'acqua tiepida. Si ottengono così dei piccoli cristalletti bianchi, fusibili a 165°, insolubili nell'alcool e nell'etere. Con potassa caustica anche diluita svolgono ammoniaca già a freddo.

Analizzati corrispondono al *sale ammonico* della seguente composizione:



Sostanza: gr. 0,1303; cloro gr. 0,0147
" gr. 0,1823; cloro gr. 0,02127
trovato %; cloro 11,28; 11,67
per C₁₁H₁₇O₆N₂Cl calcolato %: cloro 11,49.