

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

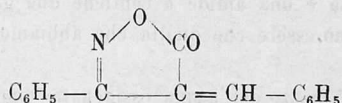
1923

Sarà in ogni caso opportuno ed interessante ripetere la determinazione nelle condizioni identiche e ad alcuni anni di intervallo. Insieme sarà cosa opportunissima rideterminare le posizioni delle stelle che servirono di base ai lavori di Calandrelli, Respighi e Di Legge.

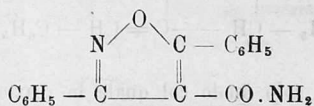
Chimica. — *Sull'ossidazione dei composti iso-ossazolonici* ⁽¹⁾.

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

Il fenil-benzal-isossazolone:



sottoposto al processo di ossidazione per mezzo dell'ossigeno atmosferico in presenza di aldeide benzoica e di ammoniaca, dà risultati del tutto corrispondenti a quelli che si hanno col metil-benzal-isossazolone, come fu a suo tempo mostrato da uno di noi ⁽²⁾; conduce cioè alla formazione di una amide alla quale spetta la struttura seguente:

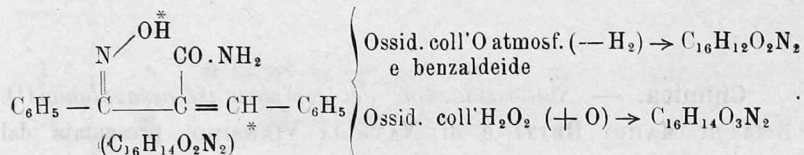


Sottoposto invece, in soluzione alcoolica ammoniacale, ad ossidazione con acqua ossigenata, dà pure risultati soltanto di poco diversi da quelli che si hanno col metil-benzal-isossazolone. Infatti mentre con questo (come fu esposto nella Nota che precede la presente), si forma un sale ammonico, col fenil-benzal-isossazolone si ottiene invece la amide ad esso rispettivamente corrispondente. Il processo è quindi sostanzialmente identico in ambedue in casi, poichè tanto l'un composto che l'altro viene a subire la introduzione di un atomo di ossigeno nella molecola.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Genova.

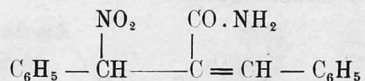
⁽²⁾ Cfr. Gazz. chim. ital., 45, I, 362, 462.

Con questo derivato fenilico possiamo anzi istituire un più stretto confronto fra l'ossidazione effettuata per mezzo dell'acqua ossigenata e quella dovuta all'ossigeno atmosferico in presenza di benzaldeide, poichè in ambedue i casi si giunge direttamente ad una amide:



L'ossidazione effettuata dall'ossigeno atmosferico non può avere per effetto che il distacco dei due atomi di idrogeno segnati con asterisco, poichè il composto che risulta è una amide e contiene due gruppi fenilici. Quindi la sua formula non può essere che quella che abbiamo riportata nelle prime righe di questa Nota.

L'ossidazione per mezzo dell'acqua ossigenata conducendo ad una amide contenente pure due gruppi fenilici e, per saponificazione di questa, ad un acido che già per ebullizione con acqua svolge facilmente benzaldeide (v. Nota precedente), farebbe concludere che è nel gruppo = NOH che va a fissarsi l'atomo di ossigeno che viene assunto dal composto e potremmo quindi assegnare alla amide in parola la seguente struttura:



Ma non è questo il solo modo col quale la reazione si può interpretare ed intendiamo quindi di ritornare sull'argomento con ulteriori indagini.

Il risultato di questi esperimenti non ci sembra privo di un certo interesse, specialmente in quanto chiarisce e mette a confronto due processi di ossidazione blanda che avvengono verosimilmente ambedue coll'intervento di composti del tipo dei perossidi; ed è nostro intendimento di estendere le presenti ricerche e sopra tutto di esaminare come si comportino questi composti ossazolomici di fronte a processi di ossidazione diversi ed in particolar modo a quelli mediante i perossidi organici.

*
*
*

Amide. — Gr. 5 di fenil-benzal-isossazolone, puro, fusibile a 190°, si sciogliono in circa 30 cm³. di alcool ammoniacale saturo, si trattano con 15 cc. di acqua ossigenata al 3% e si lascia tutto in riposo per un paio di giorni.

Già dopo ventiquattro ore incominciano a separarsi dei minuti cristallini lucenti, che vanno gradatamente aumentando. Il prodotto si filtra alla pompa; le acque madri concentrate a b. m. danno ulteriori frazioni di composto, che è bianco, cristallino e di ottimo aspetto.

A differenza del composto ottenuto in modo analogo dal metil-benzal-isossazolone, questo è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente e con soda caustica a freddo non svolge ammoniacca, ma la svolge soltanto per prolungato riscaldamento. Fatto bollire con acido cloridrico diluito vi si scioglie alquanto e per raffreddamento cristallizza inalterato. Si purifica dall'alcool bollente, dal quale si ottiene in cristalli aghiformi bianchi, lucenti, fusibili a 232°, poco solubili nell'etere acetico anche bollente e nell'acido acetico, quasi insolubili nel benzene e nel cloroformio.

Il prodotto essiccato nel vuoto, in presenza di cloruro di calcio, si analizza:

Sostanza: gr. 0,3440; CO₂ gr. 0,8616; H₂O gr. 0,1596
" gr. 0,1690; azoto secco a 11° e 763^{mm}; cc. 14,3
trovato %: C 68,31; H 5,15; N 10,21
per C₁₆H₁₄O₃N₂ calcolato %: C 68,09; H 4,96; N 9,93.

Acido libero. — Il prodotto fatto bollire a lungo con soda caustica all'8 % vi si scioglie svolgendo ammoniacca. Il liquido, dopo raffreddamento, acidificato con acido cloridrico, dà un precipitato voluminoso, bianco che filtrato, lavato e quindi cristallizzato dall'alcool caldo, si presenta in cristalli aghiformi, bianchi, fusibili a 118°, che corrispondono all'acido libero.

Analisi:

Sostanza: gr. 0,3213; azoto secco a 19°,6 e 764^{mm}; cc. 14,5
trovato %: N 5,29
per C₆H₁₃O₄N calcolato %: N 4,95.
Peso molecolare, per crioscopia in benzene (k = 50).
Sostanza gr. 0,2073; solvente gr. 13,8; $\Delta = 0^{\circ},30$.
P. m trovato: 250
per C₁₆H₁₃O₄N calcolato: 283.