

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



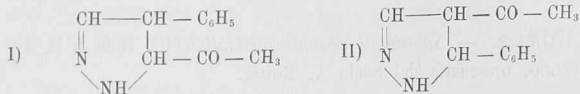
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

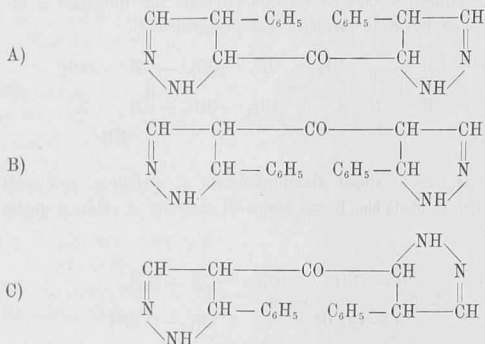
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Così il monobenzalacetone potrebbe fornire due chetoni



e il dibenzalacetone tre chetoni a due nuclei pirazolinici il cui comportamento meritava speciale interesse

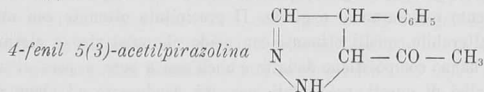


Però, per analogia a quanto ho sopra esposto per il modo in cui generalmente si saldano gli atomi di carbonio, ai prodotti delle reazioni avrebbero dovuto spettare le formule I) e A).

Dal monobenzalacetone in effetti, e come attendevo, un solo derivato pirazolinico fu ottenuto, ma da dibenzalacetone e diazometano sembra invece che si formino almeno due degli isomeri sopra cennati e con molta probabilità quello della formula A) e quello B), giacchè la genesi del terzo per ragioni di simmetria si rende assai inverosimile. Infatti mentre il prodotto di reazione grezzo, che fonde fra 170-200°, contiene una percentuale in azoto che conduce alla composizione $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ corrispondente al prodotto atteso, da questa sostanza grezza per lavaggi con cloroformio caldo ho ricavato come residuo insolubile poca quantità di una sostanza fusibile a 214-216° cui spetta la stessa composizione; una piccolissima quantità di un altro prodotto fondente a 174-176°, che mostra reazioni uguali ha quella fusibile a 214-216°, l'ho ottenuta ancora dal cloroformio di lavaggio.

Le grandi difficoltà incontrate nella purificazione di questo prodotto non mi invogliarono a continuarne lo studio, e mi estesi quindi principal-

mente in quello della sostanza ottenuta dal monobenzalacetone che ha tutti i caratteri di un corpo unico. Ad essa per tutte le ragioni di analogia spetta la formula I), che è quella di una 4-fenil 5(3)-acetilpirazolina, formula che viene avvalorata dalla ossidazione del prodotto, il quale si trasforma, sebbene con misero rendimento, nell'acido 4-fenilpirazol 5(3)-carbonico di Knorr ⁽¹⁾ e Pechmann ⁽²⁾.



Ad una soluzione eterea di diazometano (da 8 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico) si aggiungono 4 gr. di benzalacetone sciolto in poco etere; dopo circa 12 ore, svaporando il solvente si ottiene una sostanza bianca cristallina che può depurarsi bene per ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Dalla quantità suddetta di benzalacetone si ottiene all'incirca 3 grammi di prodotto di addizione puro.

L'analisi conduce alla formula di una fenilacetilpirazolina:

- I. Gr 0,2011 di sostanza diedero gr. 0,5160 di CO₂ e gr. 0,1168 di H₂O
 II. Gr 0,2666 " " " cc. 34,3 di azoto a 20° e 763 mm.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O
	I	II	
Carbonio	69,97	—	70,21
Idrogeno	6,45	—	6,38
Azoto	—	14,76	14,89

La fenilacetilpirazolina cristallizza dall'alcool in aghi bianchi che all'aria si colorano leggermente in rosa; è solubile in cloroformio, alcool, etere, acetone e benzolo, poco solubile in ligroina ed acqua. Fonde a 105-106° ed a più elevata temperatura si decompone con sviluppo di gas. Ha reazione neutra, riduce istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e con gli acidi concentrati dà delle colorazioni rosse molto simili a quelle che i derivati non ossigenati dell'1-fenilpirazolina ed eccezionalmente qualche pirazolone danno con i mezzi di ossidazione ⁽³⁾. Sciogliendo una traccia di sostanza in una goccia di acido solforico concentrato, dopo un poco comparisce una colorazione rosso fucsina che passa al violetto mentre i bordi si colorano in rosso con frangie gialle ed infine passa a rosso intenso

⁽¹⁾ Berichte 28-700.

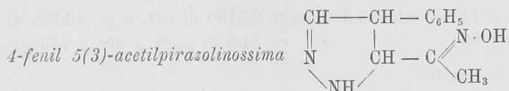
⁽²⁾ Berichte 33-3596.

⁽³⁾ Knorr, Berichte 26-100; Silberstein, C. Bl. 1900, 2, 654; Trener, C. Bl. 1901, 1, 557.

con bordi gialli. Con acido cloridrico o nitrico concentrati dà colorazione rosso-arancio e con acido acetico glaciale colorazione giallo-verdina. Con acido picro in soluzione alcoolica si resinifica completamente.

In soluzione alcoolica in presenza di poca acqua dà con acido cloroplantinico precipitato rosso-arancio, con cloromericuro e soluzione ammoniacale di nitrato di argento precipitati gialli. Escludendo l'acqua si ha colorazione rispettivamente rosso-arancio e gialla. Il precipitato ottenuto con nitrato di argento è alterabile, quelli ottenuti con acido cloroplatinico e cloruro mercurico non hanno composizione definita e anch'essi a poco a poco si alterano. Diverse analisi di questi precipitati non mi condussero ad alcun risultato e sono anzi da esse indotto a ritenere che la fenilacetilpirazolina, mentre dà dei composti con i sali metallici, contemporaneamente subisce una ossidazione più o meno profonda. Un campione di sale ottenuto con l'acido cloroplatinico quando era appena preparato, fondeva poco nettamente intorno a 195°. Dopo un paio di giorni divenne bruno ed il punto di fusione s'innalzò a circa 215°.

Per dimostrare la natura acetonica del prodotto ne ho preparato l'ossima.



Una soluzione alcoolica di fenilacetilpirazolina (1 mol.) e di cloridrato d'idrossilamina (1 mol.) si fa bollire a ricadere per 3-4 ore, previa neutralizzazione con la quantità richiesta di carbonato sodico sciolto in poca acqua. Per aggiunta di acqua quindi si separa l'ossima in cristallini bianchi lucenti allo stato di purezza.

Gr. 0,1287 di sostanza diedero cc. 23,2 di azoto a 20° e 761 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O
Azoto %	20,64	20,68

La fenilacetilpirazolinossima si presenta in minutissimi cristalli splendenti, fusibili a 181-182°, e che a più elevata temperatura si decompongono con sviluppo di gas. È solubile in alcool, etere ed acetone, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato dà colorazione violetto-rosa con bordi gialli che poi passa al rosso-arancio.

Fatta bollire con acido cloridrico diluito, neutralizzando il liquido resinoso formatosi e distillando nel vuoto, si ottiene un liquido contenente idrossilamina che si riconosce alla riduzione del liquido di Fehling a freddo ed alla colorazione rosso fucsina che dà con nitroprussiato sodico (1).

(1) Gazzetta, 23, 2, 102.

Ossidazione della 4-fenil 5(3)acetilpirazolina.

Gr. 4 di sostanza sciolta in 50 cc. di cloroformio venne dapprima trasformata in derivato pirazolico versandovi poco a poco gr. 3-4 di bromo pure sciolto in cloroformio. Dopo evaporazione spontanea del solvente restò una sostanza vischiosa bruna che lavai con soda e che ossidai ulteriormente riscaldandola in corrente di anidride carbonica con 500 cc. di soluzione al 10 % di permanganato potassico sino a scomparsa del colore di quest'ultimo. Quindi filtrai, evaporai il liquido sino a ridurlo a 30 cc. circa e precipitai con 2 cc. di acido cloridrico concentrato. Il precipitato dopo due cristallizzazioni da acido cloridrico diluito, si ridusse a qualche centigrammo e si presentava in squamette bianche fusibili nettamente a 252-254° con decomposizione e che riscaldate un po' al disopra del punto di fusione diedero un liquido giallognolo che per raffreddamento solidificava per ritornare a fondere a 222-225°. Questi caratteri sono quelli descritti da Knorr (1) e Pechmann (2) per l'acido 4-fenilpirazol-5(3)-carbonico con la quale sostanza il prodotto da me ottenuto è da ritenersi identico.



Gr. 4 di dibenzalacetone, sciolto nella quantità necessaria di etere assoluto, si mescola ad una soluzione eterea di diazometano (da 12 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico). Dopo 24 ore circa la reazione è finita ed il prodotto di reazione si è completamente depositato sotto forma di cristalli gialli che, separati dal liquido etereo contenente eccesso di diazoidrocarburo, si fanno bollire prolungatamente con etere per liberarli da tracce di dibenzalacetone che possono contenere. Il rendimento in prodotto grezzo è teorico. È solubile in acido acetico, poco solubile in cloroformio, alcool ed acetone, difficilmente solubile in etere, ligroina, benzolo ed acqua.

Non fonde nettamente osservandosi un principio di fusione a 170° circa e terminando la liquefazione a 200°. Mi fu impossibile cristallizzarlo; fatto bollire con cloroformio, in massima parte si sciolse: il residuo colorato in giallo fondeva a 214-216°, dal cloroformio si separò dopo tempo una piccolissima quantità di una sostanza gialla cristallina fusibile a 174-176°. Ciò mi fece sospettare che il prodotto di reazione fosse un miscuglio d'isomeri; infatti avendo sottoposto ad analisi tanto quello grezzo fondente fra 170-200° quanto la porzione fusibile a 214-216°, ottenuta per lavaggi con cloroformio, ebbi gli stessi risultati:

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

I. Gr. 0,1410 di sost. grezza diedero cc. 21,5 di azoto a 22° e 760 mm.
 II. Gr. 0,1121 di sost. PF 214-116° diedero cc. 17,1 di azoto a 21° e 758 mm.

	Trovato		
Azoto %	I	II	
	17,27	17,31	Calcolato per $C_{12}H_{13}N_4O$
			17,61

Ogni tentativo per arrivare ad isolare una quantità di sostanza pura bastevole per espletarne lo studio riuscì vano.

Tanto il prodotto grezzo che le porzioni fusibili a 174-176° e 214-216° hanno reazione neutra, con acido solforico concentrato danno colorazione gialla che passa a rosso-aranciato, riducono istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e danno precipitati giallo-rossastri con acido cloroplatinico, cloruro mercurico e soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Però per analogia con quanto ho osservato sopra per il monobenzalacetone, mi sembra essere fuori dubbio che la reazione descritta sia avvenuta nel modo indicato al principio di questa Nota e che il prodotto grezzo costituito da due isomeri sia da considerarsi come un chetone con due nuclei pirazolinici.

Chimica. — *Sull'ossido superiore del Nichelio* (1). Nota di I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nulla di preciso risulta dalla letteratura chimica in riguardo all'ossido superiore del nichelio. La generalità dei trattati ammette che esso sia rappresentato dall'ossido Ni^2O^3 , nel mentre talora accenna molto vagamente alla possibile esistenza di un ossido o di ossidi ancor più elevati. Manca invero un lavoro sistematico, coordinatore delle cognizioni esistenti e specialmente diretto a risolvere tale questione che si affaccia doppiamente importante, perchè dalla esatta conoscenza della forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, può possibilmente dedursene qualche criterio in pro od in contra alla nuova posizione che oggidì si vuol fare occupare a questo elemento nell'ottavo gruppo del sistema periodico.

Non è d'uopo qui certamente che noi ci fermiamo a considerare tale posizione controversa del nichelio: essa senza dubbio costituisce per il sistema periodico un grave problema da risolversi. Quasi tutti i chimici che si sono recentemente occupati delle determinazioni dei pesi atomici del nichelio e del cobalto, si sono trovati concordi nell'attribuire al nichelio un peso atomico inferiore a quello del cobalto e l'ultimo Berichte della Commissione tedesca dei pesi atomici dà per il cobalto 59,0 e per il nichelio 58,7. Da ciò l'inversione nella posizione relativa occupata fin qui nell'VIII gruppo da questi due metalli, con turbamento di tutta quella mi-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.