

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

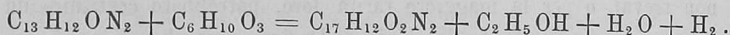
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

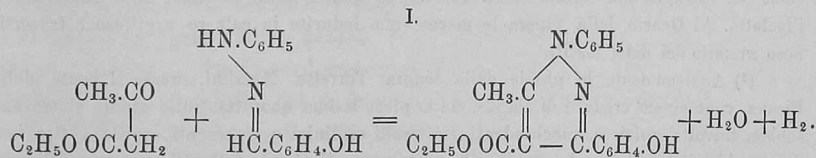
masse trachitiche in denudazione, e ghiaie che, pur essendo la immediata continuazione delle prime, per le variate condizioni geologiche più non ne riceverebbero. Per converso queste altre ghiaie si arricchirono di augite, che vi troviamo ottimamente conservata, e che, pervenuta per trasporto eolico di ceneri e lapilli, o per dilavamento di materiali augitici comunque originati, fa testimonianza di un'attività vulcanica posteriore, sia pur di poco, a quella che aveva prodotto le accennate lave trachitiche.

Chimica. — *Sull'acido 5-metil-1-fenil-3-ossifenilpirazol-4-carbonico ed il suo lattone* (1). Nota di G. MINUNNI e G. LAZZARINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

L'idrazone dell'aldeide salicilica reagisce facilmente con l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, fornendo un prodotto di condensazione $C_{17}H_{12}O_2N_2$ ben cristallizzato che per azione della potassa alcoolica si trasforma in un acido $C_{17}H_{14}O_3N_2$ e per riscaldamento o per azione dei cloruri acidi perde facilmente una molecola d'acqua rigenerando il composto primitivo. In base ai risultati delle esperienze da noi eseguite con altri idrazoni e descritte in una Nota precedente (2), il composto $C_{17}H_{14}O_3N_2$ deve considerarsi come un acido metilfenilossifenilpirazolcarbonico e la sostanza $C_{17}H_{12}O_2N_2$ come il relativo lattone formatosi dall'o-ossibenzalfenilidrazone ed etere acetoacetico secondo l'equazione:



Questa reazione procede evidentemente in due tempi. Dapprima si forma l'etere etilico dell'acido suddetto, il quale in una seconda fase perde una molecola di alcool, dando origine al lattone. Come fu fatto rilevare da uno di noi in una Nota precedente (3), la formazione del lattone dimostra che nell'acido metilfenilossifenilpirazolcarbonico il gruppo ossifenile ed il carbosile si trovano rispettivamente nelle posizioni 3 e 4. Possiamo quindi rappresentare le due fasi della reazione fra l'etere acetoacetico e l'idrazone dell'aldeide salicilica, mediante gli schemi seguenti:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

(2) Vedi fasc. precedente.

(3) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. 1905, pag. 414.

a freddo, pochissimo solubile in acqua bollente ed in ligroina: è poco solubile in alcool freddo, si scioglie bene in alcool caldo, in etere ed in benzolo; è solubilissimo in cloroformio ed in acetone. Il rendimento in prodotto puro è di circa 50 % del teorico. Dalle acque alcooliche primitive del lattone si ebbe, per distillazione dapprima a bagno maria e poi in corrente di vapore, un residuo scuro, resinoso, friabile, solubile in alcool ed in benzolo. Da queste soluzioni però non si separava nulla di cristallino. Solo estraendo a caldo con ligroina bollente sopra 100°, si ebbero piccole quantità di prodotto cristallino, che dal punto di fusione e dalle altre proprietà fu riconosciuto identico al lattone.

Per ottenere l'acido *5-metil-1-fenil-3-ossifenilpirazol-4-carbonico* libero si riscaldano a b. m. per circa mezz'ora a ricadere 10 gr. di lattone con 200 cm³ di potassa alcoolica al 10 %. Il lattone si scioglie facilmente con colorazione rosso-violetta intensa che rapidamente passa al giallo. Dopo alcuni minuti di riscaldamento si separa già a caldo una sostanza bianca, cristallizzata in lunghi aghi sottili e completamente solubile in acqua. Questa sostanza, costituita dal sale potassico dell'acido, viene filtrata alla pompa, lavata sul filtro con un po' di alcool e sciolta in acqua. Dalla soluzione acquosa per aggiunta di acido cloridrico diluito, precipita in fiocchi cristallini bianchissimi l'acido libero che fu purificato per cristallizzazione dall'alcool, da cui si separa in aghi sottili e bianchi.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

- I. gr. 0,3131 di sostanza diedero gr. 0,7978 di anidride carbonica e gr. 0,1369 di acqua;
 II. gr. 0,2272 di sostanza fornirono cm³ 19,6 di azoto misurati a 21° ed a 744 mm. di pressione.

In 100 parti:

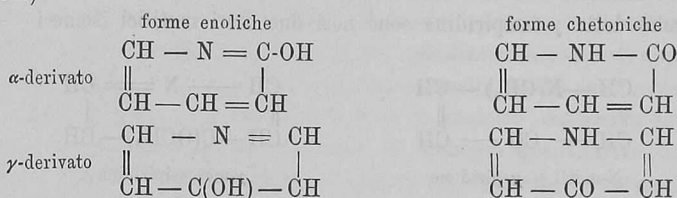
	Calcolato per C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N ₂	Trovato	
		I	II
Carbonio	69,38	69,49	—
Idrogeno	4,76	4,85	—
Azoto	9,52	—	9,60

L'acido metilfenilossifenilpirazolcarbonico fonde a circa 160° con sviluppo di gas; è insolubile in acqua ed in ligroina anche a caldo, si scioglie bene in alcool ed in benzolo caldo, è solubilissimo in cloroformio, in acetone ed in etere. A differenza di altri acidi metilfenilpirazolcarbonici, i quali riscaldati al di sopra del loro punto di fusione perdono anidride carbonica trasformandosi nei corrispondenti metildifenilpirazoli (1), l'acido metilfenilossifenilpirazolcarbonico perde per riscaldamento a circa 200° una molecola d'acqua, trasformandosi nel lattone fusibile a 182°. La stessa trasformazione ha luogo riscaldando l'acido a b. m. con cloruro di benzoile.

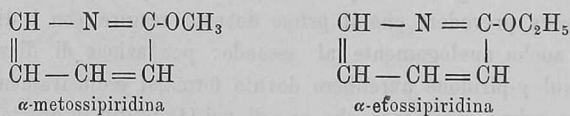
(1) Ber. 18, 932, 2257.

Chimica. — *Eterificazione del γ -piridone con diazoidrocarburi grassi* (1). Nota di A. PERATONER ed E. AZZARELLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che molte ossipiridine non reagiscono sempre da composti ossidrilici, ma anche in una forma tautomera e cioè da chetodiidropiridine (piridoni):



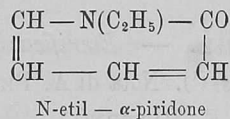
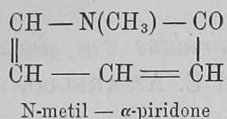
Così nella loro eterificazione, a seconda delle condizioni dell'esperienza, non si formano soltanto eteri con il radicale all'ossigeno (O-eteri), ma anche di quelli con il radicale alcoolico legato all'azoto (N-eteri); e precisamente H. v. Pechmann e Baltzer (2), per azione di ioduri alcoolici sul sale d'argento dell' α -ossipiridina, ottennero O-eteri:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo. — Le presenti esperienze erano destinate a venir pubblicate fra una serie di ricerche sopra derivati dell'ossipirone, con cui stanno strettamente connesse e di cui soltanto una parte è già comparsa per le stampe (A. Peratoner, *Ricerche sull'ossipirone ed alcuni suoi derivati*. Parte I. — *Derivati non azotati*. Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 239), mentre un'altra attende di essere completata. Però vedendo annunziato nella copertina del fascicolo di agosto dei « Monatshefte für Chemie (pubblicato il 23 settembre 1905), un lavoro del sig. H. Meyer, *Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonensäure*, riteniamo opportuno di rendere note fin da ora quelle esperienze che potrebbero forse essere analoghe, se non identiche, ad alcune del sig. H. Meyer, quantunque la priorità di questo argomento ci sia già stata precedentemente assicurata. Infatti una Nota preliminare delle esperienze attuali, per quanto non completate, fu comunicata alla Società chimica di Roma nella seduta del 10 aprile, 1904 (E. Azzarello, *Eterificazione del γ -piridone con diazometano ed-etano*) ed un cenno sui risultati definitivi ottenuti venne fatto ancora dal dott. Palazzo in una nota posta nel suo lavoro *Azione dell'idrossilamina sull'etere dimetilpirondicarbonico*, presentato nei primi del luglio 1905 a questa R. Accademia dei Lincei e pubblicato nei relativi Rendiconti vol. XIV, 2° sem. 1905, fasc. 4°, pag. 244.

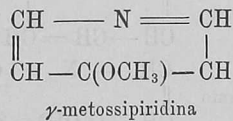
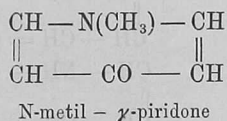
(2) Berichte 24-3147,

ed invece N-eteri per azione di ioduri alcoolici sull' α -piridone libero



La stessa α -metossipiridina potè essere in seguito ottenuta da v. Pechmann eterificando l' α -piridone con diazometano (1), ed è notevole il fatto che in questa reazione non si forma traccia di N-etero.

Anche della γ -ossipiridina sono noti due eteri metilici isomeri



però mentre il primo era già stato ottenuto da Haitinger e Lieben (2) in modo analogo nel quale poi Pechmann preparò l'N-etero dell' α -piridone, al secondo si era potuto giungere solo per via indiretta e cioè per azione di metilato sodico sulla γ -cloropiridina (3).

La grande analogia di comportamento che il γ -piridone mostra con l'isomero α , faceva prevedere che il primo dovesse reagire con i diazoidrocarburi grassi anche analogamente al secondo: per azione di diazometano e diazoetano sul γ -piridone avrebbero dovuto formarsi esclusivamente O-eteri. Ed invero le prime esperienze che uno di noi (4) istituì in questo senso sembravano di confermare tale assunto; senonchè, essendosi impiegata una quantità troppo esigua di prodotto di partenza (γ -piridone), il risultato non potè essere del tutto decisivo. È questa la ragione per cui noi abbiamo ripreso lo studio della cennata reazione, impiegando rilevanti quantità di sostanza e mettendoci in condizioni da poter esaminare tutti i prodotti della reazione. I risultati finali non hanno confermata la prima previsione, giacchè da diazometano e γ -piridone formasi bensì γ -metossipiridina, ma insieme a questa si forma anche N-metil — γ -piridone ed anzi in quantità prevalente. Anche impiegando diazoetano non è evitata del tutto la formazione di N-etero, quantunque il prodotto principale sia in questo caso l'O-etero.

(1) Berichte 28-1624.

(2) Monatshefte für Chemie, 6-307.

(3) Monatshefte für Chemie, loc. cit.

(4) E. Azzarello, Rendiconti Soc. chimica di Roma, seduta 10 aprile 1904.

AZIONE DEL DIAZOMETANO.

In una soluzione eterea di diazometano (da 3 cm³ di nitroso metilcarbammato etilico) si sospende 1 gr. di piridone (1) secco polverizzato: tosto si ha un energico sviluppo di azoto che va diminuendo poco a poco e cessa nello spazio di circa un'ora. Si forma un denso olio bruno che, separato per svaporamento dall'eccesso di soluzione di diazoidrocarburo, si dimostra solubile in acqua ed alcool, ha reazione alcalina e contiene prodotto inalterato colorando ancora il cloruro ferrico. Disseccata la massa di reazione oleosa, proveniente da diverse preparazioni, su acido solforico e paraffina, venne dapprima, senz'altra depurazione, saggiata qualitativamente nell'apparecchio per la determinazione dell'ossimetile seguita da quella dell'N-metile col metodo di Herzig e Meyer (2). Constatandosi che il prodotto conteneva tanto dell'ossimetile quanto azometile, si passò al dosaggio quantitativo di questi gruppi adoperando unica quantità di sostanza per entrambe le determinazioni. I tre prodotti analizzati provenivano da preparazioni differenti.

- I. gr. 0,3007 di sost. fornirono gr. 0,1207 di AgJ (metodo Zeisel).
 II. " 0,6231 " " " " 0,2528 + 0,5180 di AgJ (met. Herzig e Meyer)
 III. " 0,5203 " " " " 0,1380 + 0,3624 " " " "

	Trovato		
	I	II	III
— OCH ₃ %	5,3	5,3	3,2
= NCH ₃ %	—	9,9	8,5

Calcolando da questi dati la percentuale di prodotto eterificato, si viene alla conclusione che il γ -piridone si eterifica soltanto parzialmente e cioè nel rapporto di 46 % all'incirca. Questo risultato dal punto di vista quantitativo non è molto dissimile da quello ottenuto da Pechmann (3), il quale constatò che l' α -piridone neppure si eterifica completamente. Però mentre l' α -derivato reagisce col diazometano soltanto sotto la forma enolica dando esclusivamente l'etere ossimetilico, il γ -piridone in questa reazione si ha di

(1) Fu preparato svaporando ripetutamente (4-6 volte) a bagnomaria del pirone purissimo (dall'acido chelidonico) con eccesso di ammoniaca acquosa concentrata. Il prodotto che così ottenemmo era quasi puro e fu adoperato per le nostre ricerche solo dopo completa essiccazione nel vuoto su acido solforico.

(2) Berichte 27-319; Monatshefte für Chemie, 15-613 e 16-599. Gli apparecchi necessari, non riscontrandosi nei cataloghi ordinari delle fabbriche di vetreria ad uso chimico, furono da noi fatti soffiare dai sigg. C. Kob & C. (Stützerbach) e dal sig. Anastasio Carosi (Roma).

(3) Berichte 28-1625.

preferenza sotto la forma chetonica; infatti fornisce un miscuglio in cui trovansi il 16 % circa di O-etero (14 % del rendimento teorico) e il 35 % di N-etero (32 % del rendimento teorico).

Sulla separazione diretta dei due eteri isomeri formatisi, del resto conosciuti, non abbiamo insistito.

AZIONE DEL DIAZOETANO.

A porzioni di soluzioni eteree di diazoetano (proveniente ciascuna da 5 cm³ di nitroso-etilcarbammato etilico) si aggiungeva ogni volta 1 gr. di piridone secco polverizzato: la reazione procedeva con maggiore energia e molto più rapidamente di quella descritta per il diazometano, ottenendosi anche qui alla fine un olio contenente pure O-etero ed N-etero. Il vivace sviluppo di azoto osservato nella reazione, e che in generale si verifica quando i diazoidrocarburi grassi reagiscono con prodotti di natura acida spiccata, faceva supporre di già che il risultato dovesse differire da quello avutosi con il diazometano relativamente alla quantità di O-etero generatosi. Ed infatti, disseccato nel vuoto il prodotto di reazione e sottoposto direttamente ad analisi, grezzo così come si trovava, si ottennero i seguenti risultati:

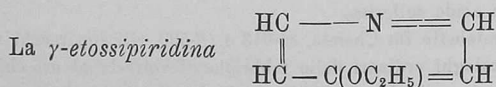
- I. gr. 0,1671 di sost. fornirono, col metodo dell'ossietile di Zeisel, gr. 0,2126 di AgJ;
 II. gr. 0,5106 di sost., sottoposti secondo Herzig e Meyer alla determinazione dell'ossietile seguita da quella dell'azoetile, fornirono gr. 0,6503 + 0,0813 di AgJ;

	Trovato	
	I	II
— OC ₂ H ₅ %	24,3	24,4
= NC ₂ H ₅ %	—	2,9

Calcolando da questi numeri le quantità di eteri contenuti nel prodotto greggio si ha:

appena 8 % di N-etero ed il 66 % di O-etero.

Da questo miscuglio inoltre fu agevole separare l'ossietilpiridina per semplice distillazione nel vuoto (a 15 mm. di pressione) essendo sostanza facilmente volatile. In tal modo si ricava quasi tutto il prodotto contenuto nel miscuglio primitivo.



è un liquido incolore di odore piridico, bollente a 96° sotto la pressione di

15 mm., miscibile con alcool, non con acqua. Col metodo Zeisel fornì la quantità teorica di ossietile:

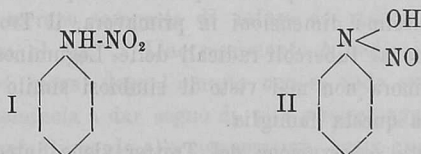
gr. 0,2100 di sost. diedero gr. 0,4010 di AgJ

	Trovato	Calcolato per C ₇ H ₉ NO
— OC ₂ H ₅ %	36,54	36,58

Per azione dell'acqua di bromo sulla soluzione alcoolica dell'etere si ha un precipitato voluminoso che, trattato con anidride solforosa, diviene quasi incolore. Cristallizzata questa sostanza dall'acqua calda, si ebbe in piccoli aghi incolori, i quali, assai probabilmente, rappresentano un bromidrato di un derivato bromosostituito. Infatti la soluzione acquosa di idrato sodico ne eliminò acido bromidrico, mettendo in libertà un olio bromurato volatile, incolore, estraibile con etere, che malauguratamente non potè essere analizzato.

Dalla presente ricerca si rileva che l'eterificazione del γ -piridone con diazometano non avviene secondo una regola generale osservata da v. Pechmann per quelle sostanze che presentano il fenomeno della tautomeria: secondo questo autore (1) si ottengono di preferenza i metilderivati di quelle forme che posseggono il carattere acido più forte. Si hanno perciò in generale gli O-teri, mentre la formazione di C- od N-eteri avviene solo di raro.

Eccezione a tale regola costituiva sinora solamente il comportamento di alcune nitramine (2), per le quali possono prendersi in considerazione le formule



Talune di queste sostanze reagiscono sotto la formula I che è certamente la meno acida. Un'ulteriore eccezione viene presentata ora dal γ -piridone il quale reagisce pure sotto la forma meno acida — la chetonica — ed anche in questa assai stentatamente con un mezzo così potente di eterificazione come il diazometano.

Non è privo d'interesse tener presente a questo riguardo che il γ -piridone non è affatto eterificabile con cloruro d'acetile o anidride acetica, che certamente sono reattivi assai più blandi (3).

(1) Pechmann e Degner. Berichte 30-646.

(2) Ibidem.

(3) Vedi Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der org. Chemie v. Brühl, ecc., V Theil 1899, pag. 154.

Il diazoetano sia in queste osservazioni, sia in altre fatte in questo laboratorio, mostra una energia di reazione superiore a quella del diazometano. Questo diazocomposto infatti è capace di eterificare il γ -piridone con un rendimento di molto superiore (53 % del teorico) a quello fornito dal diazometano, e per giunta si nota che in tale reazione il piridone si discosta di poco dalla regola del Pechmann fornendo quasi esclusivamente O-etero.

Botanica. — *Sui tubercoli radicali della Datisca cannabina L.* (1). Nota del dott. LUIGI MONTEMARTINI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In una comunicazione fatta tre anni or sono alla Società Botanica Italiana (2) il dott. A. Trotter ha rilevato l'esistenza sulle radici di *Datisca cannabina*, a Padova, di speciali tubercoli che egli così descrive:

« Sono cilindrici, arrotondati all'estremità, lunghi 3-4 mm., 2 mm. circa « grossi. Tali tubercoli, che chiamerò semplici, non sono però i più comuni, « poichè d'ordinario, da uno stesso punto della radichetta se ne sviluppano « da 2 a 4, ed in questo caso o sono saldati per la loro base, divaricando « più o meno superiormente, o sono anche fusi in un'unica massa un po' « lobata alla sua estremità libera. Talora si possono anche presentare in agglome- « merazioni assai vistose, grandi quanto una noce e più, specialmente quando « si sviluppano dalle radichette laterali di vecchie e grosse radici ».

Per il loro modo di comportarsi, poichè scompaiono durante l'inverno e raggiungono le massime dimensioni in primavera, il Trotter ritiene queste formazioni analoghe ai tubercoli radicali delle Leguminose ed ammette trattarsi di un caso finora non mai visto di simbiosi simile osservata in piante non appartenenti a questa famiglia.

La interessante osservazione del Trotter viene integralmente riportata dal Lutz (3) nel suo recente lavoro sui microorganismi fissatori di azoto, senza aggiunta di altre osservazioni.

Lo studio morfologico, anatomico e biologico da me intrapreso su questi tubercoli, mi ha condotto invece a stabilire importanti differenze tra essi e quelli delle Leguminose.

Anzitutto i tubercoli della *Datisca* sono di origine nettamente radicale e si presentano quasi come le basi ipertrofiche di radici secondarie. Inoltre mentre nelle Leguminose l'ingrossamento è dovuto ad ipertrofia del tessuto midollare, nel quale si annidano i batteri, con spostamento dei fasci libro-le-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

(2) A. Trotter, *Intorno a tubercoli radicali di Datisca cannabina L.* (Bull. d. Soc. Bot. Italiana, 1902, pagg. 50-52).

(3) L. Lutz, *Les microorganismes fixateurs d'azote* (Paris, 1904).