

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

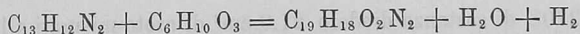
1906

Fisica terrestre. — *Risultati pireliometrici ottenuti dal 22 agosto a tutto giugno 1903 al R. Osservatorio Geofisico di Modena.* Nota di CIRO CHISTONI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Su taluni derivati del pirazolo* (1). Nota di GAETANO MINUNNI e G. LAZZARINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

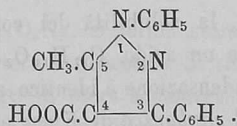
In una Nota (2) comunicata all'Accademia da uno di noi nella seduta del 5 novembre u. s., furono esposti sommariamente i risultati teorici delle ricerche da noi intraprese sull'azione dell'etere acetoacetico sui fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche in presenza di cloruro di zinco. Questa reazione ha luogo fra una molecola di etere acetoacetico ed una molecola di idrazone con eliminazione di una molecola d'acqua e di due atomi di idrogeno. Il prodotto di condensazione, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, che si ottiene dal benzalfenilidrazone secondo l'equazione:



fu riconosciuto identico all'*etere etilico dell'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico* di Knorr e Blank (3).

In modo analogo procede la reazione con gli altri idrazoni finora studiati, cioè coi fenilidrazoni delle aldeidi nitrobenzoiche (meta e para) e dell'aldeide salicilica. In questa Nota ci proponiamo di descrivere brevemente le esperienze eseguite e le proprietà dei composti pirazolici ottenuti secondo il nuovo metodo sintetico. I composti derivanti dai nitrobenzalfenilidrazoni e dall'o-ossibenzalidrazone erano finora sconosciuti.

I. — *Acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico,*



L'*etere etilico* di questo acido, ottenuto per la prima volta da L. Knorr ed A. Blank (4) per azione della fenilidrazina sull'etere acetbenzalacetico,

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

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

(3) Berichte 18, 932.

(4) Loc. cit.

si può preparare in modo più semplice per azione dell'etere acetoacetico sul benzalfenilidrazone. In un palloncino munito di canna ascendente si riscalda un miscuglio di 10 gr. di idrazone, 10 gr. di etere acetoacetico ed alcuni pezzetti di cloruro di zinco, per circa due ore a 125-130° in bagno di paraffina. Verso 110° l'idrazone incomincia a sciogliersi; contemporaneamente si inizia uno sviluppo di gas che diviene verso i 125° assai vivo. La reazione si mantiene intensa per circa mezz'ora, poi diminuisce rapidamente. Dopo il raffreddamento si ottiene una massa rossastra, semisolida, limpida ed amorfa, che a contatto dell'alcool si trasforma lentamente in una poltiglia di cristalli. Per la purificazione del prodotto conviene aggiungere alla massa ancora calda e fluida un egual volume di alcool e riscaldare fino ad avere una massa uniforme, la quale dopo circa 24 ore si trasforma in una densa poltiglia di cristalli. Si filtra, si lava ripetutamente alla pompa con alcool e si cristallizza dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

La composizione della sostanza corrisponde a quella dell'etere etilico di un acido metildifenilpirazolcarbonico. Infatti:

- I. gr. 0.2430 di sostanza fornirono gr. 0.1325 di acqua e gr. 0.6672 di anidride carbonica;
- II. gr. 0.2297 di sostanza fornirono gr. 0.1257 di acqua e gr. 0.6304 di anidride carbonica;
- III. gr. 0.2708 di sostanza diedero 21.9 cm³ di azoto misurati alla pressione di 736.0 mm. ed alla temperatura di 14.5°;
- IV. gr. 0.2442 di sostanza diedero 19.7 cm³ di azoto misurati a 14.5° ed a 734 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per C ₁₉ H ₁₈ O ₂ N ₂	Trovato			
		I	II	III	IV
Carbonio	74.51	74.88	74.84	—	—
Idrogeno	5.88	6.06	6.08	—	—
Azoto	9.12	—	—	9.18	9.14

I risultati delle analisi, la solubilità del composto e la sua proprietà di fornire per saponificazione un acido, C₁₇H₁₄O₂N₂, fusibile a 194° dimostrano che il prodotto di condensazione è identico all'etere etilico dell'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico di Knorr e Blank. Una lieve discordanza fu osservata soltanto per il punto di fusione che fu trovato 110° da Knorr e Blank, mentre noi osservammo 105°. La temperatura non ha influenza sull'andamento della reazione sopra descritta; infatti, riscaldando il miscuglio di idrazone ed etere acetoacetico a 200-205° si ebbe lo stesso prodotto, ma con minore rendimento. In assenza del cloruro di zinco non avviene alcuna reazione nemmeno a temperature superiori ai 200°.

Per ottenere l'acido libero si riscalda l'etere a b. m. con potassa alcoolica al 10% fino a tanto che la soluzione alcoolica non precipita più per aggiunta di acqua; impiegando 1 gr. di etere la reazione è completa dopo circa due ore di riscaldamento. Si diluisce con acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito, si filtra, si lava il precipitato con acqua e si cristallizza dall'alcool a 50%. La sostanza fondeva dopo ripetute cristallizzazioni a 193-194° con sviluppo di gas e presentava tutti i caratteri di solubilità descritti da Knorr e Blank per l'acido 5-metil-1.3-difenilpirazol-4-carbonico. I risultati dell'analisi confermarono l'identità.

I. gr. 0.2297 di sostanza diedero gr. 0.6192 di anidride carbonica e gr. 0.1047 di acqua;

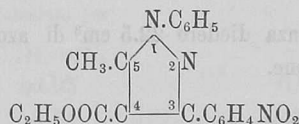
II. gr. 0.1720 di sostanza diedero 15,2 cm³ di azoto misurati a 15,5° ed a 744 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂	Trovato	
		I	II
Carbonio	73.38	73.51	—
Idrogeno	5.04	5.06	—
Azoto	10.07	—	10.10

La saponificazione ha luogo anche per azione del sodio metallico sulla soluzione alcoolica bollente dell'etere; il prodotto della reazione fondeva esattamente a 193-194° con sviluppo di gas ed aveva tutte le proprietà dell'acido.

II. — *Acido 5-metil-1-fenil-3-(m-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.*



L'etere etilico, C₁₅H₁₇O₄N₃, si forma nella condensazione del m-nitrobenzalfenilidrazone con l'etere acetoacetico. Si riscalda un miscuglio di 10 gr. di m-nitroidrazone e 10 gr. di etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco per due ore a 130-135°, si diluisce la massa ancora calda con un egual volume di alcool e si versa in un bicchiere. Dopo alcune ore il tutto si rapprende in una poltiglia di cristalli. Si filtra alla pompa e si lava sul filtro ripetutamente con alcool fino ad avere una massa colorata leggermente in giallo; il prolungato lavaggio facilita molto la purificazione del prodotto, che venne ripetutamente cristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante:

I. gr. 0.2373 di sostanza diedero gr. 0.5643 di anidride carbonica e gr. 0.1015 di acqua;

II. gr. 0.1621 di sostanza fornirono 17.1 cm³ di azoto misurati a 15° ed a 739 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per C ₁₉ H ₁₇ O ₄ N ₃	Trovato	
		I	II
Carbonio	64.95	64.85	—
Idrogeno	4.84	4.75	—
Azoto	11.96	—	12.0

L'etere fonde a 105.5-106.5°. È insolubile in acqua, poco solubile in ligroina, solubile in alcool, etere, alcool amilico, solubilissimo in benzolo, etere acetico e cloroformio; dall'alcool si separa in aghi sottili ed incolori; si scioglie a freddo negli acidi solforico e cloridrico concentrati e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua. Riscaldato a b. m. con acido solforico concentrato, si saponifica; la saponificazione è completa, quando per aggiunta di acqua alla soluzione acida si ottiene un precipitato completamente solubile in potassa caustica. Per separare l'acido si diluisce la soluzione solforica con molta acqua, si filtra, si lava alla pompa con acqua e si cristallizza il prodotto prima dall'alcool e poi da molto benzolo bollente, in cui l'acido è pochissimo solubile. Per raffreddamento si separano degli aghi bianchi, sottilissimi, riuniti in grandi rosette. Questi cristalli contengono benzolo di cristallizzazione, come dimostrano i seguenti risultati dell'analisi:

I. gr. 0.2319 di sostanza diedero gr. 0.5524 di anidride carbonica e gr. 0.0927 di acqua;

II. gr. 0.2167 di sostanza diedero gr. 0.5165 di anidride carbonica e gr. 0.0867 di acqua;

III. gr. 0.2014 di sostanza diedero 22.5 cm³ di azoto misurati a 18° ed a 745 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per 3 C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N ₃ + C ₆ H ₆	Trovato		
		I	II	III
Carbonio	65.3	64.8	65.0	—
Idrogeno	4.2	4.4	4.4	—
Azoto	12.0	—	—	12.6

Il prodotto cristallizzato dal benzolo diede all'analisi dopo una ricristallizzazione dall'alcool numeri normali:

I. gr. 0.2015 di sostanza diedero gr. 0.4669 di anidride carbonica e gr. 0.0742 di acqua;

II. gr. 0.1270 di sostanza diedero 15 cm³ di azoto misurati a 20° ed a 738 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{17}H_{18}O_4N_3$	Trovato	
		I	II
Carbonio	63.15	63.19	—
Idrogeno	4.02	4.09	—
Azoto	13.0	—	13.11

L'acido 5-metil-1-fenil-3-(*m*-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico fonde a 207-208° con sviluppo di gas; è insolubile in acqua ed in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è quasi insolubile a freddo in benzolo, pochissimo solubile a caldo, si scioglie abbastanza bene a caldo in alcool, è poco solubile in etere, si scioglie bene in cloroformio anche a freddo.

III. — Acido 5-metil-1-fenil-3-(*p*-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.

Per la preparazione e per la purificazione dell'etere etilico di questo acido si segue lo stesso metodo indicato nel capitolo precedente; però si è trovato necessario riscaldare il miscuglio di 10 gr. di *p*-nitroidrazone e di 10 gr. di etere acetoacetico per tre ore a 130-135°; riscaldando soltanto per due ore rimaneva dell'idrazone inalterato. L'etere cristallizzato ripetutamente dall'alcool fino a punto di fusione costante, diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0.3020 di sostanza diedero gr. 0.7184 di anidride carbonica e gr. 0.1339 di acqua;
- II. gr. 0.2328 di sostanza diedero 24.5 cm³ di azoto misurati a 17.5° ed a 744.5 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per $C_{18}H_{17}O_4N_3$	Trovato	
		I	II
Carbonio	64.95	64.87	—
Idrogeno	4.84	4.92	—
Azoto	11.96	—	11.93

L'etere cristallizza dall'alcool in piccoli aghi gialli fusibili a 107-108°, è insolubile in acqua ed in ligroina a freddo, è poco solubile in alcool freddo ed in etere, si scioglie bene in alcool caldo, in acetone ed in cloroformio anche a freddo.

Per saponificazione con acido solforico concentrato a b. m. si ebbe l'acido libero che fu purificato come il *m*-derivato, ricristallizzandolo dapprima dall'alcool e poi dal benzolo bollente, in cui anch'esso è pochissimo solubile anche a caldo. Il prodotto si separava dal benzolo in aghi bianchi, sottili, riuniti a ciuffi che fondevano dopo due cristallizzazioni a 209.5-210°

con sviluppo di gas. Anche questi cristalli contenevano benzolo di cristallizzazione; all'analisi si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0.1656 di sostanza diedero gr. 0.3952 di anidride carbonica e gr. 0.0663 di acqua;

II. gr. 0.1121 di sostanza diedero 12.4 cm³ di azoto misurati a 21° ed a 740 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per	Trovato	
		I	II
	$3C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$		
Carbonio	65.3	65.08	—
Idrogeno	4.2	4.44	—
Azoto	12.0	—	12.2

A differenza del m-nitroacido questo p-derivato non perde completamente il benzolo di cristallizzazione, quando viene ricristallizzato dall'alcool. Il p-acido è insolubile in acqua a freddo, pochissimo solubile a caldo, è quasi insolubile in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è poco solubile in etere, in alcool ed in benzolo a freddo, si scioglie bene a caldo nell'alcool ed è molto solubile in acetone.

In una prossima Nota descriveremo i prodotti della reazione fra l'etere acetoacetico e l'o-ossibenzalifenilidrazone.

Chimica. — *L'equivalente elettrochimico dell'Iodio* (1). Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un mio precedente lavoro (2) sul Tellurio, mi sono proposto di arrivare al peso atomico di tale elemento, fondandomi sulla legge dell'elettrolisi di Faraday. Incoraggiato dai risultati soddisfacenti ottenuti con tale metodo, credetti opportuno di applicarlo anche per la determinazione del peso atomico dell'Iodio, sempre in considerazione della strana anomalia che i pesi atomici di questi due elementi presentano in rapporto alla classificazione del Mendeleeff. La prima determinazione del peso atomico dell'Iodio fu realizzata da Gay-Lussac (3) nel 1814 mediante la sintesi dell'ioduro di zinco. Egli trovò per l'I il p. a. 125. Nel 1815 Prout (4) con un processo analogo ottenne per risultato 126. Berzelius (5) fece nel 1828 una nuova determinazione basata sull'azione del cloro sull'ioduro di argento; che gli fornì un peso

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della R. Scuola degl'Ingegneri di Roma.

(2) Gazz. Chim. Ital., t. XXXV, parte II, 1905 e Rendic. R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem. 1905.

(3) Gay-Lussac, 418, Ann. Chim. 91, 5, 1814.

(4) Prout, Ann. of Phys., 6, 323, 1815.

(5) Berzelius, Ann. Ph. Chem., Pagg. 14, 558, 1828.