

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



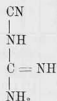
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

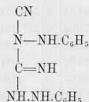
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

• Se per essa vogliamo ammettere la formula data da Bamberger, Rathke, Smolka e Friedreich ed Emich i quali la considerano come una cianguanidina



allora la costituzione più probabile della nostra diciandiamide sostituita sarebbe la seguente :



inquantochè provenendo dalla condensazione di due molecole di anilcianamide ogni atomo di carbonio deve essere collegato ad un residuo idrazinico. — Questa diciandiamide sostituita è per ora l'unico esempio che conosciamo, giacchè tutte le altre cianamidi sostituite si triplicano dando delle melamine (1).

• È nostra intenzione di estendere l'azione del cloruro di cianogeno sopra altre idrazine •.

**Chimica.** — *Sulla conducibilità elettrica di alcuni acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici* (2). Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

• Nella presente Nota comunico brevemente le misure della conducibilità elettrica di alcuni acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici, riserbandomi di pubblicare altrove la descrizione dettagliata delle mie esperienze.

• Mi limiterò a riportare, per ogni acido, il valore di  $K = 100k$ , calcolato mediante la formula di Ostwald (3).

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^v}$$

(1) Baumann, Berichte 6, 1872.

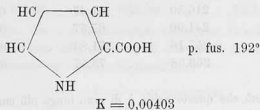
(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Zeit. für Phys. Chemie II, 36 e 270.

Le misure vennero eseguite secondo il metodo di Kohlrausch-Arrhenius, seguendo le indicazioni date da Ostwald (1).

# I. Acidi pirrolcarbonici.

## Acido $\alpha$ -carbopirrolico.



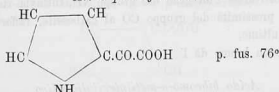
• Quest'acido, come si vede, è molto debole. È istruttivo comparare la costante di questo acido con quella degli acidi piromucico,  $\alpha$ -tiofenico e benzoico, giacchè i nuclei di tutte queste sostanze hanno in comune la catena di atomi di carbonio



	<i>k</i>	
Acido piromucico	0,0707	(Ostwald)
• $\alpha$ -tiofenico	0,0329	(Bader)
• benzoico	0,0060	(Ostwald)
• $\alpha$ -carbopirrolico	0,00403	(Angeli)

• L'acido  $\alpha$ -carbopirrolico è il meno energico fra tutti e ciò è dovuto alla natura del gruppo NH, che si trova in prossimità dell'atomo di carbonio cui è legato il carbossile. La vicinanza invece dell'ossigeno, come nell'acido piromucico, rafforza notevolmente il gruppo carbossilico, talchè quest'acido è il più energico di tutti.

## Acido pirrilgliossilico.



• Il composto venne preparato ossidando l' $\alpha$ -acetilpirrolo, secondo le indicazioni di Ciamician e Dennstedt (2), e purificato facendolo cristallizzare dal benzolo. In causa della grande alterabilità di questa sostanza, specialmente in soluzione acquosa, il valore di K diminuisce grandemente coll'au-

(1) Zeit. f. Phys. Chemie II, 561.

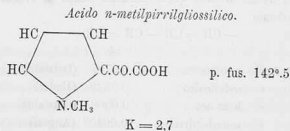
(2) Gazzetta Chimica XIII, 455.

mentare della diluizione, talchè non ne ho potuto dedurre una costante, come si scorge dalle seguenti cifre:

$\nu$	$\mu$	100 $m$	100 $k$
60	187,97	52,50	0,967
120	216,50	61,47	0,791
240	241,90	67,57	0,586
480	257,16	71,83	0,381
960	263,38	73,57	0,213

• Si vede però che questo acido è di gran lunga più energico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrollico e la sua costante è senza dubbio maggiore del primo valore trovato.

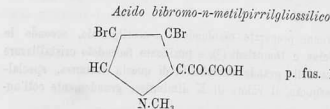
• Seguendo le indicazioni di De Varda <sup>(1)</sup> ho preparato poi l'



L'ottenni allo stato di grande purezza per successive ricristallizzazioni dal benzolo. È un acido più stabile del precedente, e perciò meglio si presta alla misura.

• Quantunque quest'acido non si possa esattamente comparare all'acido  $\alpha$ -carbopirrollico, perchè ancora non si sa quale influenza eserciti il radicale  $\text{CH}_3$ , quando sostituisce l'idrogeno del gruppo  $\text{NH}$ , tuttavia riesce molto evidente, come la prossimità del gruppo  $\text{CO}$  al carbossile, rafforzi straordinariamente quest'ultimo.

• Trattato con bromo dà l'



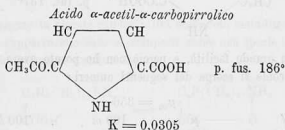
<sup>(1)</sup> Gazzetta Chimica XVIII, 451.

che venne purificato dal benzolo. Quest'acido è talmente forte che non se ne può calcolare la costante K.

$$\mu_{\infty} = 357$$

$\nu$	$\mu$	100 m
294,84	334,48	93,69
589,68	348,85	97,71
1179,36	355,40	99,54

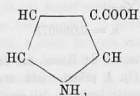
e già verso i 1200 litri è completamente dissociato. Si vede quindi la notevole influenza esercitata dalla presenza di due atomi di bromo sull'energia di quest'acido. Isomero al metilpirrilgliossilico è l'



che ottenni, secondo le prescrizioni di Ciamician e Silber (<sup>1</sup>), decomponendo l'etere corrispondente, che si ottiene per azione dell'anidride acetica sull'etere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbopirrollico.

La sostituzione di un atomo d'idrogeno in posizione  $\alpha$ , col residuo negativo  $\text{CH}_3\text{CO}$  —, ha aumentata la costante dell'acido  $\alpha$ -carbopirrollico di 7 volte e mezza. È però assai più debole dell'acido metilpirrilgliossilico, in causa della maggior lontananza del carbossile dal gruppo negativo CO. Senza dubbio dovrebbe condurre molto meglio l'acido  $\alpha$ -acetil- $\beta$ -carbopirrollico, che ancora non è stato ottenuto.

Per determinare l'influenza della posizione del carbossile rispetto all'immino negli acidi pirrolcarbonici, ho studiato alcuni acidi della serie  $\beta$ . Siccome ancora non è ben conosciuto l'acido  $\beta$ -carbopirrollico:



ho dovuto limitarmi a misurare la conducibilità di alcuni suoi omologhi. Si vedrà poi come, con una certa approssimazione, si possa calcolare anche la costante di questo acido.

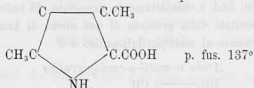
Gli omologhi degli acidi  $\alpha$  e  $\beta$ -carbopirrollico sono stati ottenuti da

(<sup>1</sup>) Gazzetta Chimica XIV, 162.

Knorr (1) e da Magnanini (2), le norme dei quali io ho seguito per preparare questi composti dagli eteri acetacetico e diacetilsuccinico. E siccome in queste reazioni si ottengono contemporaneamente anche gli acidi bicarbosilici, così ho misurata la conducibilità anche di questi ultimi.

\* Gli eteri acidi corrispondenti non si possono misurare in causa della loro insolubilità nell'acqua a temperatura ordinaria. Le soluzioni dell'

*Acido metadimetil- $\alpha$ -carbopirrolico*



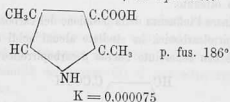
si alterano con grande facilità, e perciò non ho potuto avere per K un valore costante, come si scorge dai seguenti numeri:

$\mu_{\infty} = 356$			
V	$\mu$	100 m	100 k
790	14,33	4,04	0,000215
1580	17,03	4,78	0,000150

Anche facendo le diluizioni successive fuori del vaso di misura non ho potuto avere numeri migliori. Per considerazioni che farò in seguito, si può ammettere che il valore di K per questo acido sia poco differente di 0,0010.

\* Dopo ripetute cristallizzazioni del benzolo ottenni allo stato di perfetta purezza l'

*Acido metadimetil- $\beta$ -carbopirrolico.*



\* Quest'acido venne ottenuto da Knorr, ma la sua costituzione è stata determinata da Magnanini (3). A prima vista era da aspettarsi che quest'acido, in causa della maggior lontananza del gruppo NH dal carbossile, dovesse condurre molto meglio del corrispondente acido  $\alpha$ -pirrolcarbonico. Come mostra la costante, invece conduce pochissimo, anzi è uno degli acidi car-

(1) L. Annalen 236, 290 e 317; Berl. Berichte XVIII, 299 e 1558.

(2) Gazzetta Chimica XVIII, 548; XIX, 80.

(3) Gazzetta Chimica XIX, 80.

bossilici più deboli che finora sieno stati misurati. Nella serie piridica l'acido più debole è il picolinico, che ha il carbossile vicino all'azoto:

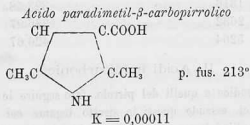
Acido isonicotinico	0,00109 (Ostwald)
• nicotinico	0,00137 •
• picolinico	0,0003 •

Nel caso degli acidi pirrolicarbonici succede quindi ad un dipresso l'inverso. A questo riguardo però è da notarsi la differente funzione che l'azoto ha negli anelli pirrolico e piridico; nei primi ha un comportamento alquanto indifferente, mentre i secondi sono contraddistinti per le loro spiccate proprietà basiche.

• Per spiegare la piccola conducibilità dell'acido metadimetil- $\beta$ -carbopirrolico, si può supporre che esso si comporti come una specie di betaina, cioè che possieda la seguente costituzione:



• Qualcosa di analogo è stato notato da Walden riguardo all'asparagina<sup>(1)</sup>. Ugualmente si comporta anche l'



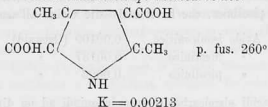
• Anche quest'acido appartiene ai più deboli che si conoscano. È però un poco più forte del suo isomero precedentemente studiato, e ciò, come si vedrà, è dovuto al fatto che il primo contiene il carbossile fra due gruppi CH<sub>3</sub>, che ne diminuiscono notevolmente la forza.

• Nella serie pirrolica, e come dirò più avanti, anche in quella indolica, gli acidi  $\beta$ -carbossilici sono quindi debolissimi; se la spiegazione che ho tentato di dare di questo fatto è esatta, soltanto il carbossile in posizione  $\beta$  sarebbe in grado di formare coll'immino un legame betainico. Comunque sieno da interpretarsi i valori della conducibilità elettrica degli acidi accennati, questa può servire molto bene per determinare la posizione del carbossile.

• Sulla costante degli acidi pirroldicarbonici ha grandissima influenza la posizione relativa dei due carbossili.

<sup>(1)</sup> Zeit. f. Phys.Chemie VIII, 483.

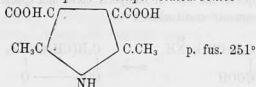
*Acido metadimetilpirroldicarbonico.*



• È un acido piuttosto debole. Si può ammettere che l'azione del carbossile in posizione  $\beta$  sia paralizzata dal gruppo NH, come negli acidi  $\beta$ -carbopirrolici e che il carbossile in  $\alpha$  rimanga indebolito dalla vicinanza di un gruppo  $\text{CH}_3$ .

• Quando invece i due carbossili sono vicini si ha un acido molto energico. L'

*Acido paradimetilpirroldicarbonico*



è tanto forte che non si può calcolare il valore della costante

V	$\mu$
1316	323,58
2632	386,97
5264	426,67

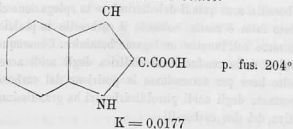
II. Acidi indolcarbonici.

• Come appendice a quelli del pirrolo, farò seguire le misure di alcuni acidi indolcarbonici, essendo questi in stretto legame coi primi, potendosi infatti considerare l'indolo come un derivato bisostituito dal pirrolo.

• Gli acidi della serie dell'indolo si alterano meno facilmente di quelli pirrolici e perciò si prestano assai meglio alle misure elettriche.

• Seguendo il metodo di Ciamician e Zatti <sup>(1)</sup> fondendo cioè l' $\alpha$ -metil-indolo con potassa e purificando il prodotto dal benzolo, ho preparato l'

*Acido  $\alpha$ -indolcarbonico.*

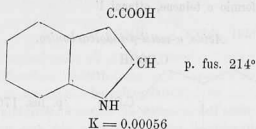


<sup>(1)</sup> Gazzetta Chimica XVIII, 386.



La sostituzione dei due atomi d'idrogeno  $\alpha$ ,  $\beta$ , col residuo negativo  $C_6H_5$  ha aumentata la costante dell'acido  $\alpha$ -carbopirrollico di oltre quattro volte. In modo analogo, per fusione dello scatolo con potassa, ho ottenuto l'

Acido  $\beta$ -indolcarbonico.



che, come si vede, è debolissimo. Anche per questo acido si osserva dunque il fatto precedentemente trovato riguardo agli acidi pirrol- $\beta$ -carbossilici. È però un po' più forte di questi ultimi per la presenza del gruppo fenilico, negativo.

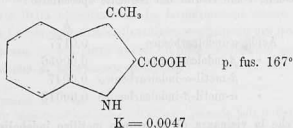
Le cifre ora ottenute si possono utilizzare per calcolare, con una certa approssimazione, la costante dell'acido  $\beta$ -pirrolcarbonico, ancora non ben noto. Ammettendo che la presenza del residuo  $C_6H_5$  rafforzi in modo proporzionale i carbossili tanto nella posizione  $\alpha$  che nella  $\beta$ , nei due acidi indolcarbonici, dalle costanti dell'acido  $\alpha$ -carbopirrollico (0,00403),  $\alpha$ -indolcarbonico (0,0177) e  $\beta$ -indolcarbonico (0,00056), risulterebbe per la costante dell'acido  $\beta$ -carbopirrollico il valore

$$K = \frac{0,00403 \times 0,00056}{0,0177} = 0,00012.$$

L'influenza esercitata dal metile, di indebolire il carbossile, negli acidi pirrol ed indolcarbonici, si osserva molto bene nei due acidi metilindolcarbonici.

Facendo reagire l'anidride carbonica, in presenza di sodio, sullo scatolo (1) e purificando il prodotto dal benzolo, ottenni l'

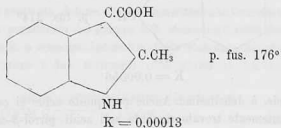
Acido  $\beta$ -metil- $\alpha$ -indolcarbonico.



(1) Ciancian e Magnanini, Gazzetta Chimica XVIII, 380.

• La presenza del gruppo  $\text{CH}_3$  vicino al carbossile, ha indebolito di quasi quattro volte l'acido  $\alpha$ -indolcarbonico, talchè quest'acido è di poco più forte dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico, la di cui costante ha il valore  $K = 0.00403$ . In modo perfettamente analogo, partendo dall' $\alpha$ -metilindolo, e purificando il prodotto da cloroformio e toluene, ottenni l'

Acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -indolcarbonico.



• In armonia a quanto prima si è trovato anche quest'acido è debolissimo ed anche la sua costante è di poco superiore a quella precedentemente calcolata per l'acido  $\beta$ -carbopirrolico, che sarebbe eguale a circa  $K = 0.00012$ . Come si vede la coincidenza dei due valori, dedotti per differenti vie, è soddisfacente.

• Si può giovare dei risultati ottenuti finora per calcolare la costante dell'acido metadimetil- $\alpha$ -carbopirrolico, che, come s'è visto, in causa della alterabilità delle sue soluzioni acquose non si è potuta dedurre dalle misure. Si può infatti, con una certa approssimazione, supporre che le costanti degli acidi  $\alpha$ -indolcarbonico e  $\alpha$ -carbopirrolico, sieno proporzionali a quelle degli acidi  $\beta$ -metil- $\alpha$ -indolcarbonico e  $\alpha'$ - $\beta$ -dimetil- $\alpha$ -carbopirrolico. Allora per quest'ultimo si ricava

$$K = 0.0010$$

• È interessante poi considerare la relazione che esiste fra le costanti trovate per i due acidi  $\alpha$ - e  $\beta$ -indolcarbonici e quella dei corrispondenti composti metilati; si osserva cioè che le due prime sono ad un dipresso proporzionali alle seconde, come risulta dal seguente specchietto:

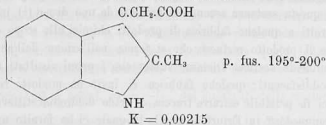
	$h$
Acido $\alpha$ -indolcarbonico	0,0177
• $\beta$ -indolcarbonico	0,00056
• $\beta$ -metil- $\alpha$ -indolcarbonico	0,0047
• $\alpha$ -metil- $\beta$ -indolcarbonico	0,00013

Ciò vuol dire che la vicinanza di un gruppo metilico indebolisce quasi in egual grado la forza del carbossile, tanto che questi si trovi in  $\alpha$  che in  $\beta$ .

• Allo scopo infine di meglio conoscere l'influenza dell'immino sulla po-

sizione del carbossile, seguendo le indicazioni di E. Fischer <sup>(1)</sup>, partendo dall'idrazione dell'etere levulinico, ho preparato l'

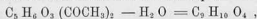
*Acido metilindolacetico.*



Quest'acido, come si vede, è molto più energico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -indol-carbonico. Ciò non deve fare meraviglia perchè il carbossile è contenuto nel residuo dell'acido acetico. — Questi studi saranno continuati.

**Chimica.** — *Sul comportamento dell'acido deidrodiacetillevulinico rispetto alla fenilidrazina ed alla idrossilamina.* Nota di G. MAGNANINI e M. SCHEIDT <sup>(2)</sup>, presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

« Col nome di acido deidrodiacetillevulinico venne, alcuni anni or sono, da uno di noi <sup>(3)</sup>, descritta una sostanza la quale si forma allorchando l'acido levulinico viene riscaldato con cinque volte il proprio peso di anidride acetica, in tubi chiusi, alla temperatura di 200-210°. Questa sostanza, solida, fusibile a 151°.5-152°, corrisponde per la sua composizione a quella di un acido diacetillevulinico meno una molecola di acqua



ed è un acido monobasico, il quale, se venga riscaldato con un eccesso di ammoniacale, in tubi chiusi, a 100° e per qualche ora, si trasforma quantitativamente <sup>(4)</sup>, con eliminazione di anidride carbonica, in un prodotto neutro, azotato, della formola  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ , e di costituzione, come l'acido deidrodiacetillevulinico dal quale deriva, non ancora conosciuto.

« Nella presente Nota noi descriviamo alcuni derivati dell'acido deidrodiacetillevulinico i quali si ottengono, in opportune condizioni, per l'azione della fenilidrazina e della idrossilamina. La formazione di queste nuove sostanze dimostra che l'acido deidrodiacetillevulinico contiene un gruppo chetonico nella molecola; questa ricerca porta quindi un primo contributo per la conoscenza della costituzione di interessante composto.

<sup>(1)</sup> L. Annalen 236, 149.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Messina.

<sup>(3)</sup> Vedi G. Magnanini in questi Rendiconti, vol. IV, 477, 1° sem.

<sup>(4)</sup> Vedi G. Magnanini, *Azione della ammoniacale sopra l'acido deidrodiacetillevulinico* in questi Rendiconti, vol. V, 553.