

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

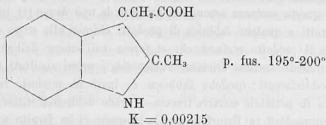
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

sizione del carbossile, seguendo le indicazioni di E. Fischer (1), 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 (2), presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

• Col nome di acido deidrodiacetillevulinico venne, alcuni anni or sono, da uno di noi (3), 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 ammoniaca, in tubi chiusi, a 100° e per qualche ora, si trasforma quantitativamente (4), con eliminazione di anidride carbonica, in un prodotto neutro, azotato, della formola C<sub>5</sub> H<sub>11</sub> NO, e di costituzione, come l'acido deidrodiacetillevulinico dal quale deriva, non ancora conosciuta.

• 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.

(1) L. Annalen 236, 149.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Messina.

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

(4) Vedi G. Magnanini, *Azione della ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico* in questi Rendiconti, vol. V, 553.

*Acido deidrodiacetillevulinico.*

• A cagione delle difficoltà le quali si incontrano nel preparare notevoli quantità di questa sostanza secondo il processo da uno di noi <sup>(1)</sup> indicato, noi ci siamo rivolti a qualche fabbrica di prodotti chimici allo scopo di ottenere direttamente il prodotto resinoso che si forma nell'azione dell'acido levulinico colla anidride acetica. Diciamo subito che i primi risultati non furono per nulla soddisfacenti; qualche fabbrica ci inviò un prodotto resinoso dal quale non ci fu possibile estrarre traccia di acido deidrodiacetillevulinico. La fabbrica Trommsdorff in Erfurt, è quella la quale ci ha fornito una discreta quantità di materiale, preparato in varie porzioni e con rendimenti, se non sempre costanti, tuttavia discretamente buoni.

• Il riscaldamento dell'acido levulinico (cristallizzabile) con cinque volte il proprio peso di anidride acetica, venne fatto <sup>(2)</sup> introducendo la mescolanza, ogni volta in ragione di 200 gr. di acido levulinico, in una autoclave di ferro, smaltata internamente, e provvoluta di manometro; il liquido riempiva così circa la metà di tutto lo spazio disponibile. Il vaso ben chiuso col mezzo di un coperchio di ferro ed adattato ermeticamente mediante un disco di piombo e forti viti a pressione, venne immerso in un bagno di paraffina la cui temperatura si manteneva costante a circa 200° col mezzo di un termoregolatore, ed evitando di sorpassare la temperatura di 205°. Durante questo riscaldamento protratto per 10 ore consecutive, la temperatura veniva letta collocando il termometro in un tubo di ferro ripieno di mercurio ed immerso direttamente nel bagno riscaldato, accanto alla autoclave. La pressione osservata durante il riscaldamento nell'interno dell'apparecchio fu di circa 35 atmosfere.

• Dal prodotto della reazione, inviatoci dalla fabbrica, dopo distillata l'anidride acetica e l'acido acetico nel vuoto, noi abbiamo estratto l'acido deidrodiacetillevulinico col mezzo dell'acqua bollente, purificando poi la sostanza, ottenuta, per cristallizzazioni dall'alcool diluito. Nelle preparazioni bene riuscite il rendimento ascese anche al 10 % dell'acido levulinico impiegato.

• Nelle seguenti righe si trovano alcune misure della conducibilità elettrica di soluzioni acquose dell'acido deidrodiacetillevulinico; come si vede il comportamento di questa sostanza rispetto a quella proprietà fisica è quello di un vero acido, il cui coefficiente di affinità è, per ordine di grandezza, comparabile a quello dell'acido succinico <sup>(3)</sup>.

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

<sup>(2)</sup> Devo queste notizie alla cortesia dell'egregio sig. dott. A. Ehrenberg, chimico presso la fabbrica Trommsdorff.

G. M.

<sup>(3)</sup> Vedi Zeitschrift f. Phys. Chem. III, 282.

• Le determinazioni vennero fatte col noto metodo, servendoci del telefono e colla disposizione di apparecchio consigliata dall'Ostwald.

• Sotto V si trovano in litri i volumi contenenti la grammolecola dell'acido deidrodiacetillevulinico; la soluzione V = 265 corrisponde ad una soluzione satura a freddo, e la cui concentrazione venne determinata titolando con acqua di barite e servendoci della fenolftaleina quale indicatore. Sotto  $\mu_v$  si trovano le conducibilità elettriche molecolari trovate, e sotto 100 m., moltiplicati per 100, i valori,  $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ , dei quozienti delle conducibilità elettriche molecolari  $\mu_v$ , corrispondenti ai volumi V, per la conducibilità  $\mu_\infty = 352$  corrispondente ad un volume V =  $\infty$ . Sotto 100 k si trovano finalmente, moltiplicati per 100, i valori del coefficiente k, calcolati in base alla formula

$$k = \frac{m^2}{(1-m)V}$$

V	$\mu_v$	100 m	100 k
265	44,0	12,5	0,00672
530	60,9	17,3	0,00682
1060	84,2	23,9	0,00707
2120	111	31,5	0,00682

$$100 k = 0,00682.$$

• La conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido deidrodiacetillevulinico non si conserva costante, ma diminuisce rapidamente; basta un riposo di 24 ore per determinare già una diminuzione del 10 % nel valore della conducibilità. Questo fatto proviene dalla decomposizione che l'acido subisce anche a temperatura ordinaria per effetto dell'acqua; questa decomposizione, più che a freddo, è molto maggiore alla temperatura di ebullizione; però essa non raggiunge un grado tale da impedire che non si possa convenientemente cristallizzare l'acido deidrodiacetillevulinico dall'acqua bollente.

*Azione della idrossilamina sopra l'acido deidrodiacetillevulinico.*

• Vennero sciolti gr. 1 di acido deidrodiacetillevulinico con gr. 0,70 di cloridrato di idrossilamina e gr. 1,50 di carbonato sodico secco in 28 gr. di acqua, abbandonando poi a sè la soluzione per lo spazio di 24 ore, alla temperatura dell'ambiente. Al liquido venne in seguito aggiunto un eccesso di acido cloridrico il quale precipitò una nuova sostanza acida, che venne ripetutamente cristallizzata dall'alcool assoluto bollente. Si ottennero così degli aghetti bianchissimi i quali fondevano costantemente, decomponendosi, a 198°-199°, e che, seccati nel vuoto, diedero all'analisi numeri concordanti colla composizione chimica di una ossima dell'acido deidrodiacetillevulinico.

I. gr. 0,1773 di sostanza dettero gr. 0,3587 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0945 di H<sub>2</sub>O.

II. - 0,1462 di sostanza svolsero c.c. 9,2 di azoto misurati alla pressione di 754 mm. di mercurio ed alla temperatura di 14°.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{11}NO_4$
	I.	II.	
C	55,17	—	54,82
H	5,92	—	5,58
N	—	7,34	7,11

• La nuova sostanza ha funzione acida, ed è solubile a freddo nel carbonato sodico; trattandone una soluzione ammoniacale neutra con nitrato di argento si ottiene un precipitato bianco abbastanza stabile del sale argenteo, ed il quale contiene un solo atomo di argento nella molecola. L'ossima dell'acido deidrodiacetillevulinico è insolubile nell'acqua, da cui viene facilmente decomposta per ebullizione; è molto solubile nell'alcool bollente e poco a freddo, e per la ebullizione con alcool acquoso viene decomposta; è questa la ragione per la quale è mestieri cristallizzare la sostanza dall'alcool assoluto. È inoltre solubile nell'etere e poco solubile nel cloroformio a freddo; difficilmente solubile nel benzolo anche a caldo e nell'acido acetico.

*Idrazione dell'acido deidrodiacetillevulinico.*

• L'idrazione dell'acido deidrodiacetillevulinico si forma immediatamente, e si separa sotto forma di precipitato, allorchè si mescolano soluzioni acetiche di fenilidrazina e di acido deidrodiacetillevulinico, a freddo. La reazione però in queste condizioni non è completa, ed occorre il riscaldamento.

• Noi abbiamo riscaldato ogni volta per circa un quarto d'ora a b. m. una mescolanza formata da 1 gr. di acido deidrodiacetillevulinico, con gr. 1,5 di fenilidrazina rettificata e 50 gr. di acido acetico acquoso, contenente il 30 % di acido acetico cristallizzabile. Si ottenne così un liquido rosso, nel quale nuotavano dei fiocchi gialli che vennero raccolti sul filtro. La nuova sostanza venne purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool assoluto bollente. Si ottennero così degli aghetti filiformi molto leggeri e quasi perfettamente bianchi, i quali si decompongono costantemente a 185°-187° e dettero all'analisi il seguente risultato:

I. gr. 0,2279 di sostanza dettero gr. 0,5504 di  $CO_2$  e gr. 0,1243 di  $H_2O$ .  
 II. • 0,1435 di sostanza svolsero c.c. 13,0 di azoto misurato alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 14°.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_3$
	I.	II.	
C	65,86	—	66,18
H	6,05	—	5,88
N	—	10,64	10,29

• L'idrazione dell'acido deidrodiacetillevulinico è una sostanza insolubile nell'acqua, dalla quale viene decomposta per ebullizione, poco solubile nel ben-

zolo, più solubile nell'etere e molto solubile nell'alcool bollente. Si scioglie anche a freddo nelle soluzioni acquose di carbonato sodico con sviluppo di anidride carbonica. Come l'ossima corrispondente viene decomposta per ebullizione con alcool acquoso, motivo per cui l'idrazone dell'acido deidrodiacetillevulinico deve venire cristallizzato dall'alcool assoluto bollente, dove è poco solubile a freddo.

• Noi abbiamo seguito il processo di decomposizione di questo idrazone, riscaldandone 1 gr. in tubo chiuso con 25 gr. di acqua, per lo spazio di 3-4 ore alla temperatura di 150°-160°. La massa solida formata da aghi gialli, venne ripetutamente cristallizzata dall'alcool diluito bollente. Si ottennero così degli aghetti costantemente colorati in giallo, fusibili alla temperatura di 137°, insolubili nel carbonato di soda, ed i quali dettero all'analisi il seguente risultato:

gr. 0.1263 di sostanza svolsero c.c. 13,5 di azoto misurati alla pressione di 747 mm. ed alla temperatura di 14°.

• In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}N_2O$
N	12,36	12,28

• Questo risultato dimostra dunque che, per azione dell'acqua, ha avuto luogo una eliminazione di anidride carbonica.

• Tanto di questa nuova sostanza come dell'idrazone da cui essa deriva, noi abbiamo determinato il peso molecolare col metodo di Raoult, servendoci dell'acido acetico come solvente ed usando dell'apparecchio di Beckmann.

• I risultati ottenuti furono i seguenti:

I. Per l'idrazone dell'acido deidrodiacetillevulinico: gr. 0,0943, sciolti in gr. 24,7 di acido acetico glaciale (soluzione satura), dettero un abbassamento di 0°,05 nel punto di congelamento del solvente; da cui si calcola il peso molecolare di 298, corrispondentemente alla formola



che richiede un peso molecolare di 272.

II. gr. 0,1071 della sostanza  $C_{14}H_{16}N_2O$  sciolti in 22,06 gr. di acido acetico glaciale, dettero un abbassamento di 0°,08, da cui si calcola il peso molecolare di 236; in una seconda determinazione gr. 0,2151 della medesima sostanza sciolta, nella stessa quantità di acido acetico, dettero un abbassamento di 0°,16, da cui risulta il peso molecolare di 238. Il peso molecolare corrispondente alla formola  $C_{14}H_{16}N_2O$  è di 228.

*Azione della fenilidrazina sopra l'acido deidrodiacetillevulinico a temperatura di 150°-160°.*

• La seguente esperienza venne fatta per tentare di introdurre, nel secondo residuo di fenilidrazina nella molecola dell'acido deidrodiacetillevulinico. Sembra che questo non sia possibile, giacchè anche riscal-

dando a temperature più elevate (200°), non si ottiene che il composto  $C_{14}H_{18}N_2O$ .

• Si riscaldarono gr. 1 di acido deidrodiacetillevulinico con gr. 1,5 di fenilidrazina, 2 gr. di acido acetico e 10 gr. di acqua, per 3-4 ore, in tubo chiuso ed alla temperatura di 150-160°. La massa solida nerastra risultante si purificò, sciogliendola ripetutamente nell'acido acetico e precipitandola con acqua; finalmente venne cristallizzata ripetutamente dall'alcool diluito. Si ottennero così dei cristalli colorati costantemente in giallo, fusibili a 137° senza decomposizione ed i quali hanno dato all'analisi il seguente risultato:

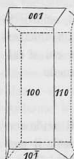
I. gr. 0,1367 di sostanza dettero gr. 0,3678 di  $CO_2$  e gr. 0,0862 di  $H_2O$ .  
 II. gr. 0,1127 di sostanza svolsero c.c. 11,8 di azoto misurati alla pressione di 764 mm. ed alla temperatura di 13°.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{14}H_{18}N_2O$
	I.	II.	
C	73,46	—	73,69
H	7,00	—	7,01
N	—	12,44	12,28

• Questa sostanza è evidentemente identica a quella ottenuta dall'idrazione dell'acido deidrodiacetillevulinico per eliminazione di anidride carbonica col mezzo dell'acqua. Abbandonandone soluzioni idroalcoliche alla evaporazione spontanea, abbiamo ottenuto dei cristalli bene sviluppati, i quali vennero studiati cristallograficamente dal prof. La-Valle di questa Università.

• Ecco quanto l'egregio prof. ci ha comunicato.



*Sistema cristallino: Monoclinico.*

$$a : b : c = 3,4969 : 1 : 3,8391$$

$$\beta = 52^{\circ}, 11'$$

*Forme osservate costantemente.*

$$100\{ \cdot \} 110\{ \cdot \} 001\{ \cdot \} I01\{ \cdot \}$$

angoli	Osservati		calcolati	n.
	limiti	medie		
100 : 001	52°, 9' : 52°, 14'	52°, 11'	*	4
100 : 110	70, 2 : 70, 10	70, 6	*	6
100 : 101	58, 25 : 58, 32	58, 28	*	2
110 : 101	79, 43 : 79, 45	79, 44	79°, 44'	4
110 : 101	—	77, 59	77, 57	1

• I cristallini hanno colorazione giallo-zolfo, e si presentano allungati secondo l'asse  $z$ , e tabulari secondo (100). Per la loro piccolezza non è stato possibile sottoporli alle osservazioni ottiche •.