

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della cantaridina* ⁽¹⁾. Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

* Nel desiderio di aumentare le mie cognizioni intorno alle proprietà della cantaridina ho studiato alcune reazioni, riferite nel presente scritto, che sono la continuazione di lavori antecedenti ⁽²⁾. Benchè le presenti esperienze lascino nell'incertezza o nell'oscurità alcuni tratti, tuttavia mi sembra che portino un gruppo di fatti non privi di interesse per una futura discussione intorno alla costituzione della cantaridina.

* In altra occasione ⁽³⁾ ho fatto notare che gli ossidanti non fanno presa sulla cantaridina o danno prodotti vari ed incerti; ora devo qui aggiungere che altrettanto può dirsi degli alogeni, sia liberi che nelle combinazioni appropriate per farli entrare in reazioni. È bensì vero che ho sempre impiegato nei vari tentativi da me fatti, delle quantità di materia prima molto limitata e non è impossibile mi sia sfuggito qualche prodotto, formatosi in piccole quantità, forse molto interessante.

* In vista delle difficoltà di far reagire sulla cantaridina sostanze di carattere negativo, per giungere ad uno scopo scelsi altre vie delineate in parte dal presente lavoro.

* Finora l'azione dei riducenti sulla cantaridina non è stata studiata, se tutto al più si fa eccezione per l'acido iodidrico, il quale del resto non determina che l'isomerizzazione di tal corpo ⁽⁴⁾ comportandosi in ciò come altri acidi minerali energici, quali l'acido cloridrico, nitrico, solforico ⁽⁵⁾ e la sua cloridrina ⁽⁶⁾.

* Io volli tentare l'azione dell'idrogeno nascente sulla cantaridina stessa e sopra qualcuno dei suoi derivati, e qui ora darò la descrizione delle esperienze eseguite.

* Come era da prevedersi la cantaridina non viene attaccata dall'idrogeno nascente, nei liquidi acquosi, in nessuna condizione in causa della sua poca solubilità e resistenza agli agenti chimici. Anche in soluzione acetica rimane inalterata per quanto sieno stati variati i metalli fatti reagire. Nè a migliori risultati giunsi tentando le soluzioni alcaline, nelle quali la cantaridina è solubile, cimentando il zinco, il magnesio e l'amalgama di sodio

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Padova.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital. XXI 1^a e 2^a Nota.

⁽³⁾ Ivi.

⁽⁴⁾ Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. X, 1504.

⁽⁵⁾ Esperienze inedite.

⁽⁶⁾ Anderlini e Ghira, Gaz. chim. it. XXI.

anche esagerando le proporzioni. Favorevole riesci invece il risultato coll'applicazione del metodo di Ladenburg procedendo come segue.

• In un apparato a riflusso si introducono 2 gram. di cantaridina con 40 c. c. di alcoole assoluto e del sodio in pezzi fino a raggiungere rapidamente la condizione di viscosità tale del liquido che il metallo non reagisca che a 150°-160°, condizione che si cerca di mantenere alternando le aggiunte di sodio ed alcoole fino ad impiegare circa 10 gram. di metallo e 80-90 cc. di alcoole. Dalle esperienze che fino ad ora ho eseguite mi sembra che aumentando i due agenti il rendimento non sia migliore; esso si limita da 0,3 gram. a 0,4 gram. per le proporzioni sopra indicate.

• Allorquando tutto il sodio è scomparso, si lascia raffreddare la massa, si tratta con acqua, si distilla tutto l'alcoole e la soluzione fortemente alcalina si tratta con acido cloridrico fino a reazione acida. La cantaridina, che non venne ridotta, si separa in minuti cristallini il cui peso con quello del prodotto della reazione è presso a poco il complemento del peso primitivo di quella impiegata. Il liquido separato per filtrazione si agita ripetutamente con etere, il quale lascia per la distillazione un residuo che è formato dal prodotto della reazione con un po' di cantaridina inalterata. La completa depurazione del nuovo corpo si raggiunge ripigliando con benzina il residuo della soluzione eterea, aggiungendo alla soluzione benzinica un po' di ligroino bollente fra 50°-80° fino a produrre un intorbidamento ed abbandonando al riposo il miscuglio. Dopo un certo tempo il liquido, che pel ligroino era divenuto torbido, si chiarifica e sul fondo del recipiente si raccoglie una sostanza oleosa, un po' colorata in bruno, che si allontana decantando il liquido limpido. Tale liquido si distilla fino a piccolo volume, si mescola con un eccesso dello stesso ligroino e si abbandona nuovamente al riposo; dal liquido lattiginoso si separano dei cristalli scolorati che si raccolgono su di un filtro, si lavano con ligroino e si fanno ricristallizzare dall'acqua bollente fino a raggiungere il punto di fusione costante a 129°.

• I numeri delle analisi concordano colla formola $C^{10}H^{14}O^3$

I 0,1551 gr. di sostanza diedero 0,3738 gr. di CO^2 e 0,1078 gr. di H^2O
 II 0,1287 " " " 0,3110 " di CO^2 e 0,0880 " di H^2O
 III 0,1312 " " " 0,3172 " di CO^2 e 0,0910 " di H^2O

• In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C^{10}H^{14}O^3$
	I	II	III	
C	65,72	65,90	65,93	65,93
H	7,72	7,59	7,70	7,69

• Questa sostanza è solubile nell'acqua molto più a caldo che a freddo; solubilissima a freddo nell'alcoole e benzina. Coi reagenti metallici non dà reazioni apparenti, solo col nitrato d'argento in soluzione ammoniacale a caldo dà luogo ad imbrunimento e precipitazione senza specchio.

Dinitroidrazone e sue riduzioni.

« L'idrazone cantaridina (1) non viene attaccata dall'idrogeno nascente nemmeno nelle condizioni in cui reagisce colla cantaridina. Questo composto partecipa del resto della resistenza all'azione dei reattivi della cantaridina stessa. Nella speranza di rendere più facile l'azione dei riducenti cercai di trasformarlo in nitro derivato.

« A tale uopo si introduce per piccole porzioni 2 gr. di idrazone in 20 gr. di acido nitrico (d. 1,48) evitando l'innalzamento della temperatura. La soluzione si effettua rapidamente e si forma un liquido bruno intensamente in sulle prime, ma poi la tinta diventa più chiara. Si versa allora in molta acqua agitando vivamente; si separa un precipitato giallo fioccoso, che si raccoglie su di un filtro, si lava con acqua e poi si fa seccare. Per depurarlo si scioglie nell'acido acetico assoluto bollente, dal quale si separa pel raffreddamento in minuti cristallini di un color giallo carico, ma che diventa di un giallo puro dopo averlo ridisciolto nell'acido acetico bollente e scolorando con carbone animale. Non fonde a 320°.

« Dall'analisi risulta che esso contiene due gruppi NO² e perciò ad esso spetta la formola C¹⁶H¹⁶(NO²)²NO³.

I 0,1910 gr. di sostanza diedero 0,3556 gr. di CO² e 0,0818 gr. di H²O

II 0,2074 " " " 0,3858 " di CO² e 0,0846 " di H²O

III 0,1518 " svolsero c. c. 18,9 di N a 9° e 770^{mm}

IV 0,1892 " " c. c. 23,6 di N a 7° e 776^{mm}

« In 100 parti:

	trovato				calcolato per C ¹⁶ H ¹⁶ (NO ²) ² NO ³
	I	II	III	IV	
C	50,77	50,73	—	—	51,06
H	4,75	4,53	—	—	4,25
N	—	—	15,12	15,11	14,89

« Il dinitroidrazone cantaridina è una sostanza di un giallo vivo, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nella maggior parte degli altri solventi; solubile nell'acido acetico glaciale caldo, dal quale si deposita in minuti cristallini. A contatto degli alcali assume una tinta scarlatta.

« La soluzione acetica gialla diventa di una bella tinta rosso-violacea introducendovi una lamina di zinco.

« Questo composto può essere ridotto, ma con esito diverso a seconda del metodo che si segue.

(1) Anderlini, Gazz. chim. it. XXI.

• 1° Riduzione con zinco ed acido acetico.

• In un pallone munito di refrigerante a ricadere si introducono 2 gr. di dinitroidrazone, 10 gr. di polvere di zinco gr. 100 c. c. di acido acetico a 25 per % e si porta il miscuglio all'ebullizione. Il liquido dopo un po' di tempo assume la tinta rossa sopra indicata ed il nitro idrazone entra lentamente in soluzione. A questo punto si aggiungono altri 5 gr. di zinco e si continua l'ebullizione fin che la tinta rossa dia luogo ad una gialla. Si sospende allora l'ebullizione e si distilla l'acido acetico eccedente a pressione ridotta fino a secchezza. Il residuo rimasto nel pallone, che si colora in parte in rosso appena viene a contatto dell'aria, si esaurisce con acqua bollente, la quale lascia indietro del zinco rimasto inattaccato misto a sostanza bruna, mentre la soluzione acquosa è fortemente colorata in rosso. Saporata tale soluzione a b. m. fino a piccolo volume, si separa una sostanza cristallina fortemente colorata in bruno al pari del liquido. I cristalli raccolti su di un filtro, ridisciolti nell'acqua bollente e scolorando con carbone animale, si depositano incolori.

• Il punto di fusione 201° e la forma cristallina fecero riconoscere il prodotto della riduzione per cantaridinimide altrove da me descritto (1).

• Oltre a questo corpo non riuscii ad isolarne altri.

• 2° Riduzione con sodio ed alcole.

• Gr. 2 di nitroidrazone con 25 c. c. di alcole assoluto vennero introdotti in apparato a ricadere, si aggiunsero rapidamente 4 gr. di sodio in pezzi, scaldando solo quando il metallo non reagiva quasi più.

• Per l'aggiunta dei primi pezzetti di sodio i cristallini di nitroidrazone assumono una tinta scarlatta e poi entrano lentamente in soluzione; il liquido pure assume una tinta rossa che man mano va verso il rosso-bruno.

• Si lascia raffreddare la massa, dopo scomparso tutto il sodio, si tratta con acqua che tutto scioglie, e si distilla l'alcole a pressione ridotta. Il liquido fortemente alcalino agitato ripetutamente con etere cede a questo una piccolissima quantità di sostanza colorata in giallo, che rimane come residuo dopo aver distillato il solvente, ma che non ho potuto studiare perchè in troppo piccola quantità. Il liquido alcalino venne soprassaturato con acido cloridrico che determinò la separazione di un precipitato bruno, il quale raccolto su di un filtro venne bollito con alcole concentrato ripetutamente. Dalla soluzione alcolica si separarono pel raffreddamento dei cristalli ancora colorati ma che ridisciolti nell'alcole, scolorando con carbone animale si ottennero bianchi. Il punto di fusione 214°, la forma dei cristalli, e la sua quasi insolubilità nell'acqua e la poca nell'alcole permisero di riconoscere questa sostanza per cantaridina.

(1) Anderlini, Gazz. chim. XXI.

* Anche dal liquido acquoso separato dal precipitato per agitazione coll'etere non ottenni che delle piccole quantità di cantaridina.

Disidratazione della cantaridinimide.

* Fra i derivati della cantaridina più semplici vi ha la cantaridinimide, $C^{10}H^{13}O^3N$, in cui trovasi già un atomo di ossigeno in meno del corpo generatore. Avendone in qualche occasione sperimentata la stabilità essa poteva offrire il destro per tentare reazioni limitate e quindi in opportune condizioni la possibilità di nuove eliminazioni di ossigeno. L'esito dei tentativi corrispose all'aspettativa, come verrà or ora dimostrato.

* Gr. 4 di cantaridinimide con 14 gr. di ossicloruro di fosforo vennero introdotti in un matraccio a lungo collo e scaldati in bagno ad olio in modo da mantenere una moderata ebullizione. Dopo circa una mezz'ora si ottiene una soluzione perfetta, dalla quale, progredendo nel riscaldamento, si separa una sostanza solida che si deposita sulle pareti del recipiente, mentre il liquido si fa bruno. Dopo circa due ore a due ore e mezza di ebullizione si versa il contenuto del matraccio in una capsula e si elimina l'ossicloruro di fosforo a b. m. Si introduce intanto nel matraccio un po' di acqua per togliere la sostanza rimasta aderente alle pareti e si versa sul residuo rimasto nella capsula. Tale residuo forma una massa vischiosa, bruna che si consolida aggiungendovi qualche goccia di acqua e rimuovendo con un bastoncino di vetro. Si stempera la massa consolidata nell'acqua si raccoglie su un filtro, si lava con un po' di acqua, e si fa sciogliere nell'acqua bollente. Dalla soluzione si deposita pel raffreddamento un'olio che rende il liquido lattiginoso; col riposo si formano dei cristalli brillanti, ancora colorati in bruno, ma che però si ottengono bianchi ripetendo le cristallizzazioni dall'acqua, scolorando con carbone animale ed in fine cristallizzando dall'alcole bollente e diluito fino a raggiungere il punto di fusione costante a 137° .

* Il composto così ottenuto analizzato diede numeri che conducono alla formola $C^{10}H^{11}O^2N$

I 0,1571 gr. di sostanze diedero: 0,3886 gr. di CO^2 e 0,0924 gr. di H^2O
 II 0,1662 " " " 0,4110 " di CO^2 e 0,0958 " di H^2O
 III 0,1759 " " " c. e. 12,2 di N a 14° e 754^{mm} .

* In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C^{10}H^{11}O^2N$
	I	II	III	
C	67,46	67,44		67,79
H	6,53	6,40		6,21
N	—	—	8,20	7,90

• Cristallizzato dall'acqua bollente questo corpo si deposita in cristalli aggruppati in forma di squame bianche assai brillanti di aspetto madreperlaceo; dall'alcole invece, per lenta evaporazione, in bei cristalli incolori, di aspetto vitreo. Quando contiene ancora anche piccolissime quantità delle sostanze che la rendono impura si fonde sotto l'acqua bollente, pel raffreddamento si separa oleosa e tale rimane qualche tempo, mentre quando è pura si scioglie senza fondere e cristallizza senza divenire oleosa •.

Chimica — Sopra una nuova acridina e su di un acido acridilpropionico (1). Nota di A. VOLPI, presentata dal Corrispondente NASINI.

• In altra Nota pubblicata nella Gazzetta chimica italiana (2) ho descritto l'acridina pentadecilica ottenuta come prodotto di condensazione dell'acido palmitico colla difenilamina in presenza di cloruro di zinco.

• Già allora faceva noto che la reazione colla difenilamina, avviene anche coll'acido stearico, e che se vi è un limite di reazione esso è al di là di questo termine, e ciò per quanto riguarda la serie degli acidi grassi $C_nH_{2n}O_2$.

• Nello stesso tempo accennava al fatto che reazioni analoghe avvengono con acidi d'altre serie, fra i quali l'acido succinico. In questa Nota esporrò i risultati ottenuti per l'azione della difenilamina sull'acido stearico e sull'acido succinico in presenza di cloruro di zinco.

Azione dell'acido stearico sulla difenilamina.

• Facendo reagire l'acido stearico con la difenilamina e cloruro di zinco si ottiene un'acridina che fu preparata nel seguente modo: gr. 44 di acido stearico, avente il punto di fusione a 69°, uniti a gr. 34 di difenilamina ed a 80 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando lentamente la temperatura sino a 180° ed in ultimo sino a 220°. La massa risultante d'un verde cupo fu estratta con alcole ordinario, e dopo d'aver distillato l'eccesso di alcole il residuo fu trattato con soda caustica in eccesso; il precipitato che si forma, costituito in gran parte della base libera e della difenilamina rimasta inalterata, venne raccolto su filtro e sciolto di bel nuovo nell'alcole concentrato: per l'aggiunta di quantità sufficiente di acido solforico, e successivamente di etere, si separa un prodotto cristallino fortemente colorato in bruno. La depurazione è lenta per la difficoltà di eliminare una resina rosso bruna che accompagna il prodotto; si riesce nell'intento col sciogliere il solfato ottenuto nell'alcole precipitando con etere e ripetendo più volte questo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Gazz. chim. il XXI, 228.