

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

• 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  $69^\circ$ , 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  $180^\circ$  ed in ultimo sino a  $220^\circ$ . 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.

trattamento. Finalmente si completa la depurazione mettendo in libertà la base col trattare il solfato con soda caustica a caldo, filtrando il precipitato e lavando con acqua. La base libera sciolta nell'etere venne trasformata in cloridrato facendovi gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso. Il precipitato cristallino venne sciolto nell'alcoole e precipitato con etere, e così alternando queste operazioni si arriva ad ottenere il cloridrato della base ben puro. La base libera si ottenne nel modo sopra descritto facendola in fine cristallizzare dall'alcoole.

« Questa base è lievemente giallognola, si altera facilmente a contatto di vapori acidi che la fanno rapidamente ingiallire, inoltre è anche alterabile alla luce.

« Da una soluzione calda di alcoole diluito cristallizza in aghi lunghi e sottili, che formano una massa giallo-pallida, e per lenta evaporazione della stessa soluzione si deposita in lamine cristalline. È insolubile nell'acqua, solubile in tutti gli altri solventi ordinari; le sue soluzioni diluite hanno fluorescenza azzurra; quelle dei suoi sali hanno fluorescenza verde; l'acqua decompone i sali. Fonde a 69°-70°.

« All'analisi:

I. gr. 0,2128 di sostanza seccata nel vuoto sopra il cloruro di calcio diedero gr. 0,2070 di acqua e gr. 0,6730 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2140 di sostanza seccata nel vuoto diedero c.c. 6,8 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione di 759,8 mm.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{43}N$
C =	86,25	86,33
H =	10,80	10,33
N =	3,62	3,35

« Il cloridrato della base fu preparato direttamente da una soluzione alcoolica della base con acido cloridrico, precipitando con etere e ricristallizzando dall'alcoole. È solubile nell'alcoole e nel benzolo dai quali solventi cristallizza in aghi finissimi raggruppati gialli. Dall'alcool si ebbe in cristalli d'un certo sviluppo che però non si prestano alle misure perchè formati di più individui sovrapposti.

« All'analisi:

gr. 0,2290 di cloridrato essiccato nel vuoto e bruciato secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0730 di Ag Cl.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{43}N.HCl$
Cl =	7,87	7,82

« Il cloroplatinato fu ottenuto per precipitazione della soluzione alcoolica del cloridrato con cloruro di platino e ricristallizzato dall'alcoole; si presenta in cristalli giallo-aranciati; fonde a 190°.

• All'analisi:

I. gr. 0,2038 di cloroplatinato essiccato nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,032 di platino.

II. gr. 0,1208 di cloroplatinato essiccato nel vuoto diedero gr. 0,0190 di platino.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_{20}H_{43}N.HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt =	15,70	15,72	15,62

• Il solfato acido di questa base si ha versando nella soluzione eterea della base alcune gocce di acido solforico, le quali determinano la separazione del solfato, oppure precipitando la soluzione del cloridrato con acido solforico.

• Il prodotto fu ricristallizzato dall'alcoole, i cristalli fondono a  $149^\circ$ ; sono insolubili nell'acqua, dalla quale vengono decomposti specialmente a caldo; all'incontro si disciolgono facilmente nell'alcoole ed anche nel benzolo.

• All'analisi eseguita secondo il metodo di Carius:

gr. 0,1156 di sostanza diedero gr. 0,0528 di  $SO_4Ba$

• In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{43}N.H_2SO_4$
S =	6,27	6,21

• Visto che il punto di fusione di questa acridina è poco distante da quello dell'acridina ottenuta dall'acido palmitico, che fonde a  $65^\circ$ , e le stesse piccole differenze si osservano inoltre anche per i sali delle due basi, come del resto poco distanti sono i punti di fusione degli acidi che le originano, così sarà necessario uno studio più esteso tanto delle basi che dei rispettivi sali sinora esaminati.

• L'analisi non è sufficiente per la loro identificazione, stando le differenze percentuali dell'analisi comprese nei limiti degli errori di osservazione.

• Perciò mi riservo un accurato esame di confronto, specialmente delle proprietà fisiche delle due acridine e dei loro derivati.

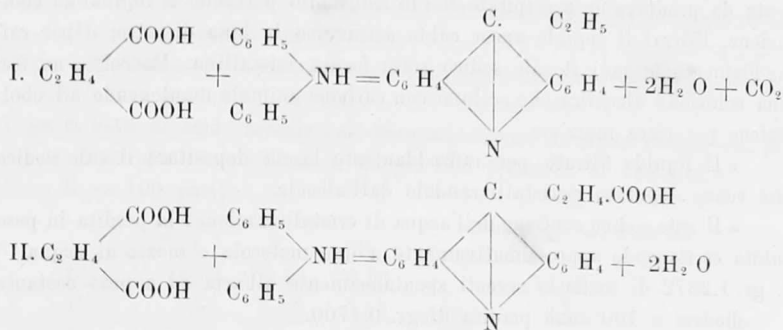
#### Acido acridilpropionico $(C_{13}H_9N)C_2H_4COOH$ .

• Avendo già osservato la formazione di un composto acridinico come prodotto di condensazione dell'acido succinico colla difenilamina volli studiarne la reazione per vedere di qual natura esso fosse. Sino ad ora degli acidi bibasici, due soli furono cimentati colla difenilamina, cioè l'acido ossalico e l'acido ftalico. Bernthsen <sup>(1)</sup> coll'acido ossalico e la difenilamina ottenne l'acridina ordinaria  $C_{13}H_9N$ ; Bernthsen e Traube <sup>(2)</sup> coll'acido ftalico ebbero l'acido acridilbenzoico.

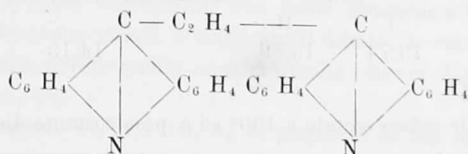
<sup>(1)</sup> Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 6.

<sup>(2)</sup> Berl. Berichte, t. XVII, pag. 1508 e Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 46.

« Ora si trattava di vedere in qual senso sarebbe andata la reazione data la formazione d'una acridina, e se l'acido succinico si sarebbe comportato come l'acido ossalico oppure come l'acido ftalico. Adunque diverso era l'indirizzo che poteva prendere la reazione, come dalle due equazioni



nel primo caso si avrebbe avuto la formazione dell'acridina etilica, nel secondo la sintesi d'un acido acridilpropionico; un'altra ipotesi sarebbe stata quella della possibilità di ottenere una etilenacridina



che però non aveva l'appoggio di esperienze precedenti.

« Di queste sostanze ottenni quella che corrisponde alla seconda equazione e precisamente nel modo seguente:

« Gr. 36 di acido succinico, 80 gr. di difenilamina e 90 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando la temperatura sino ai 200°, oppure mantenendo per circa 7 ore la temperatura dai 180-205°. La massa risultante triturrata, la feci bollire in capsula di porcellana con soda caustica diluita, dopo acidificai con acido cloridrico, il quale determina la separazione d'una sostanza verde oscura e fioccosa. Questo modo di estrazione venne rinnovato per diverse volte sino a che un saggio del liquido alcalino convenientemente diluito non dava più fluorescenza azzurra. I singoli liquidi d'estrazione furono riuniti portati a secco; il residuo lo ripresi con alcoole eliminando in tal modo la massima parte del cloruro sodico formatosi.

« La soluzione alcoolica la trattai con acido solforico per eliminare lo zinco sotto forma di solfato insolubile nell'alcoole, distillai l'alcoole riprendendo il residuo con acque. La soluzione così ottenuta fu neutralizzata esattamente con soda caustica con che si precipita l'acido ancor impuro. Dopo varî tentativi il miglior mezzo che io trovai onde arrivare ad un prodotto

puro, si fu quello di trasformare l'acido in sale sodico. A questo scopo sospesi l'acido nell'acqua ed aggiunsi tanto di idrato sodico da ottenere soluzione completa, che fu poi portata ad ebollizione.

• Tolta la soluzione del fuoco aggiunsi tanto di soda caustica concentrata da produrre un precipitato che fu ridisciolto portando il liquido ad ebollizione. Filtrai il liquido ancor caldo attraverso la lana di vetro, e per raffreddamento ottenni il sale sodico sotto forma cristallina. Raccolto, ne feci una soluzione alcoolica che scolorai con carbone animale mantenendo ad ebollizione per circa mezz'ora.

• Il liquido filtrato per raffreddamento lascia depositare il sale sodico che venne depurato ricristallizzandolo dall'alcoole.

• Il sale sodico contiene dell'acqua di cristallizzazione; la perdita in peso subita corrisponde approssimativamente a due molecole e mezzo di acqua.

I. gr. 1,2372 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante diedero a 100° una perdita di gr. 0,1700.

II. gr. 0,7542 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante perdettero a 100° gr. 0,1048.

• Da cui in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{12}NO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
$H_2O =$	13,74	13,89	14,15

• All'analisi:

gr. 0,3050 di sale sodico seccato a 100° ed a peso costante diedero gr. 0,0810 di  $SO_4Na_2$ .

• In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}NO_2Na$
$Na =$	8,59	8,42

• Questo sale è molto solubile nell'acqua; la sua soluzione se concentrata è giallo-chiara, se molto diluita dà una bella fluorescenza azzurra; è poco solubile nell'alcool assoluto, si scioglie all'incontro nell'alcool diluito dal quale cristallizza facilmente in aghi lunghi sottili e raggruppati di color giallo chiaro, è insolubile nell'etere e nel benzolo; si decompone verso i 260° senza fondere.

• Una soluzione acquosa del sale sodico trattata con cloruro mercurico dà un precipitato giallo fioccoso solubile a caldo; con nitrato mercurioso dà un precipitato giallo solubile in eccesso; con nitrato d'argento dà un precipitato giallo solubile; con cloruro di bario non dà precipitato; con solfato di rame dà un precipitato verdognolo; con acido picrico dà un precipitato giallo solubile a caldo che col raffreddamento si deposita cristallino.

• L'acido acridilpropionico  $C_{16}H_{13}NO_2$  l'ottenni libero decomponendo una soluzione acquosa del sale sodico mediante l'acido carbonico, dal quale viene precipitato completamente sotto forma di una polvere cristallina giallognola

che osservata al microscopio si presenta formata di minutissimi aghi. Fu raccolto su filtro, lavato con alcoole ed acqua bollente ed analizzato:

I. gr. 0,1232 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0620 di  $H_2O$  e gr. 0,3448 di  $CO_2$ .

II. gr. 0,1772 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0904 di  $H_2O$  e gr. 0,4968 di  $CO_2$ .

III. gr. 0,1756 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0870 di  $H_2O$  e gr. 0,4902 di  $CO_2$ .

IV. gr. 0,3046 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero c.e. 15 di azoto alla temperatura di  $25^\circ$  ed alla pressione di 763 mm.

\* E su 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_{16}H_{13}NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C =	76,32	76,46	76,13	—	76,49
H =	5,58	5,56	5,50	—	5,18
N =	—	—	—	5,66	5,57

\* Quest'acido è insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo; nell'alcoole è insolubile a freddo e quasi insolubile a caldo; è insolubile nel benzolo, nell'etere e nel cloroformio. Non fonde nemmeno a  $300^\circ$ . È solubile negli acidi diluiti anche deboli e negli alcali diluiti; le soluzioni acide possiedono fluorescenza verde, quelle alcaline molto diluite danno fluorescenza azzurra.

\* Il sale d'argento  $C_{16}H_{12}NO_2Ag$  fu preparato da una soluzione acquosa del sale sodico aggiungendo dapprima alcune gocce di soluzione di nitrato d'argento, filtrando la soluzione e precipitando poi interamente con nitrato d'argento; si deposita in fiocchi di color giallo chiaro. Il precipitato venne lavato con acqua calda, dove è poco solubile.

\* All'analisi:

gr. 0,2632 di sale di argento seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,0792 di argento.

\* In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}NO_2Ag$
Ag =	30,09	30,10

\* Il cloridrato  $C_{16}H_{13}NO_2.HCl$ , fu preparato da una soluzione concentrata del sale sodico per l'aggiunta di acido cloridrico e fu ricristallizzato dall'alcoole.

\* All'analisi:

gr. 0,2018 di sostanza seccata nel vuoto sul cloruro di calcio e bruciati secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0950 di  $AgCl$ .

\* In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{13}NO_2.HCl$
Cl =	11,64	12,34

• Il cloridrato è giallo; i cristalli sono abbastanza grandi, ma non misurabili; a 240° imbruniscono e fondono a 268° con decomposizione.

• Il cloroplatinato  $(C_{15}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$  si ottiene tanto da una soluzione acquosa che da una alcoolica per l'aggiunta di cloruro platinico.

• Si precipita in cristalli microscopici giallo aranciati: a 259° si decompone. Il cloroplatinato probabilmente contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde a 115°-120°, come sembra lo dimostrino le seguenti analisi, e che non ho potuto determinare direttamente.

I. gr. 0,1418 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,0288 di platino.

II. gr. 0,2026 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,0416 di platino.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	20,37	20,53	21,29

gr. 0,1032 di sostanza seccata a 120° sino a peso costante diedero gr. 0,0214 di platino.

• In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{15}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt =	20,73	20,88.

Chimica — *Ricerche sui composti pirazolici* (1). Nota di O. SEVERINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

• I derivati del pirazolo hanno caratteri che li riavvicinano da una parte ai derivati del pirrolo, come la sostituzione dell'idrogeno metinico coi radicali acidi (2), dall'altra posseggono pure una somma di caratteri che li riannoda alla piridina. Basta citare la facilità colla quale danno cloroplatinati, e come questi abbiano la proprietà di perdere acido cloridrico, dando composti platino-pirazolici insolubili e stabilissimi che, a parte la minor quantità di cloro contenuta, possono paragonarsi al composto di Anderson, derivante dalla piridina (3).

• Per accrescere le nostre cognizioni sul comportamento di questo nucleo carboazotato ho intrapreso, per consiglio del prof. Balbiano, lo studio dell'azione degli ipocloriti alcalini sul 1-fenilpirazolo, e sul 1-fenil-4 bromo-pirazolo.

• Le belle ricerche di G. Ciamician e Silber (4) hanno stabilito che

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

(2) Gazz. Chim. T. XIX, pag. 134.

(3) Rend. Acc. Lincei vol. VII, 2° sem., pag. 26.

(4) Gazz. Chim. T. XVI, pag. 19.