

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. — *Sull'azione delle diammine sulla cantaridina* (1).

Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

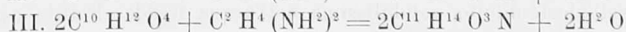
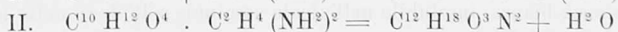
« Il modo di comportarsi della cantaridina come funzione chimica è quello di un'anidride di un acido bibasico, rispetto a vari metalli ed alcoli. Da ciò se ne inferì che questo corpo avesse a contenere due carbonili, peraltro senza altre esperienze dirette ad una dimostrazione della cosa.

« Ammettendo pure giusta l'ipotesi soprariferita, si può anche ammettere che uno dei quattro atomi di ossigeno formi il gruppo anidridico collegando i due carbonili; resterebbe ancora a vedersi in quali condizioni si trova il

quarto atomo di ossigeno. In ogni modo era possibile che due gruppi $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \end{array}$ oppure $\begin{array}{c} || \\ \text{COH} \end{array}$ e $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \end{array}$ si trovassero vicini, in tal caso poteva avvenire condensazione della cantaridina colle ortodiammine con eliminazione di $2\text{H}^2\text{O}$. Le ortodiammine aromatiche da me cimentate danno realmente luogo ad una reazione in questo senso, mentre del tutto diverso è il comportamento della etilen diammina.

I. Azione dell'etilendiammina.

« La reazione che interviene fra la cantaridina e l'etilendiammina, varia d'indirizzo col variare di certe condizioni, quali lo stato di divisione della cantaridina e della temperatura, e si possono seguire le diverse fasi della reazione che vengono interpretate colle equazioni seguenti:



« La equazione I esprime la formazione di un prodotto di semplice addizione, la seconda di una base energica, e la terza di un corpo neutro, probabilmente di natura imidica, isomero col derivato metilico della cantaridinimide.

« Il prodotto di addizione si ottiene mettendo a contatto la cantaridina coll'etilendiammina alla temperatura ordinaria. A tale uopo si introducono in apparato a ricadere, o in un tubo da chiudere, quantità equimolecolari delle due sostanze con quattro o cinque volte il loro peso di alcole assoluto. La cantaridina deve essere in uno stato di grande divisione, quale si ottiene sciogli-

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

gliandola nell'acido nitrico concentrato e versando tale soluzione nell'acqua mentre si agita vivamente.

• La temperatura del miscuglio si eleva sensibilmente dopo qualche minuto di contatto e la cantaridina tende a formare una massa compatta; per ciò è necessario agitare il miscuglio energicamente fin dal primo momento che si forma. Quando la temperatura incomincia a diminuire, allora si scalda non al di là di 50° per 3-4 ore agitando di frequente.

• La polvere bianchissima che per tal modo si forma, si raccoglie su di un filtro, si lava con alcole assoluto e con etere. Così ottenuto, questo corpo fonde a 190° con decomposizione ed è facilmente e completamente solubile nell'acqua fredda. Il rendimento è esattamente quantitativo, rappresentando la somma delle sostanze poste a reagire.

• Per farne l'analisi, conviene sciogliere questo composto nella minima quantità di acqua fredda e poi precipitare con molti volumi di alcole assoluto ed un po' di etere. Ripetendo tale trattamento, il punto di fusione e decomposizione rimane costante a 195°.

• Le analisi diedero numeri che concordano sufficientemente colla formula $C^{10}H^{12}O^4 \cdot C^2H^4(NH^2)^2$.

• Seccata nel vuoto sull'acido solforico

I. 0,1399 gr. di sostanza diedero 0,2870 gr. di CO^2 e 0,1042 gr. di H^2O .
 II. 0,1699 " " " c. e. 16,2 di N misurato a 24° e 760 m.m.

• In 100 parti:

| | trovato | | calcolato per $C^{10}H^{12}O^4 \cdot C^2H^4(NH^2)^2$ |
|---|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | 55,94 | — | 56,25 |
| H | 8,27 | — | 7,81 |
| N | — | 10,91 | 10,93 |

• Sostanza bianca, insolubile nell'alcole assoluto, nell'etere, nella benzina, solubile nell'alcole diluito, solubilissima nell'acqua fredda. Bollita con acido cloridrico lascia separare della cantaridina.

• Allorquando si scalda a 100° in tubo chiuso la cantaridina coll'etilendiamina nelle proporzioni e col solvente sopraindicati, il prodotto di addizione, ora descritto, scompare totalmente dopo circa 2 ore e si ottiene una completa soluzione che contiene due sostanze in proporzioni variabili a seconda delle condizioni in cui si effettua la reazione.

• Se si impiega la cantaridina in cristalli piuttosto grossi e si scalda il miscuglio appena fatto a 100°, si formano due sostanze, come sopra è detto, una delle quali neutra ed è la prevalente per la quantità sopra l'altra, energicamente basica, che discende così ad un rendimento minimo. Se invece si impiega cantaridina nello stato di divisione, ottenuta nel modo sopra descritto,

si agita il miscuglio vivamente con frequenza e si indugia qualche ora prima di procedere al riscaldamento, ed anche durante questo, agitando tratto tratto, la soluzione della massa bianca si effettua in poco più di mezz'ora, il rendimento delle due sostanze varia in senso inverso a quello sopraindicato e il prodotto basico ha la prevalenza.

« È probabile quindi che nel primo caso, l'azione dell'etilendiamina si limiti in sulle prime ad uno strato poco profondo dei cristalli di cantaridina formando il prodotto di addizione già descritto, e nella seconda fase della reazione si formi il corpo neutro per azione della cantaridina rimasta inalterata sul prodotto di addizione sopradetto. L'equazione III verrebbe quindi a modificarsi nel modo seguente:



« La separazione dei due composti si effettua agevolmente allontanando prima l'alcole mediante la distillazione, ed il residuo, che rimane sirroppo fin che non lo si rimescola con un bastoncino di vetro, ed allora soltanto si consolida, si tratta con acqua fredda. Ciò che rimane indisciolto è il corpo neutro, mentre passa in soluzione la base.

« Si raccoglie su di un filtro la sostanza rimasta indisciolta e si depura sciogliendola nell'acqua bollente; pel raffreddamento cristallizza in belle squamette bianche, madreperlacee. Dopo qualche ricristallizzazione dall'acqua e dall'alcole diluito, si ottiene col punto di fusione costante a 219°-220°. Le analisi di questo corpo seccato a 100° diedero numeri concordanti colla formula $C^{11} H^{14} O^3 N$.

I. 0,1382 gr. di sostanza diedero 0,3202 gr. di CO_2 e 0,0924 gr. di $H^2 O$.

II. 0,1282 gr. " " c. c. 8,2 di N misurato a 30° e 762 m.m.

« In 100 parti:

| | trovato | | calcolato per $C^{11} H^{14} O^3 N$ |
|---|---------|------|-------------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 63,19 | — | 63,15 |
| H | 7,41 | — | 7,17 |
| N | — | 6,94 | 6,69 |

« Il prof. G. B. Negri mi comunicò cortesemente i dati cristallografici da lui trovati.

Sistema cristallino monoclinico.

$$a:b:c = 2.2811:1:1.7906$$

$$\beta = 75^\circ.58'$$

Forme osservate: (100), (110), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}03$).

• I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

| angoli | misurati limiti | | medie | n | calcolati |
|-----------------------------------|--------------------|---------|-----------------------|----|----------------------|
| 100:110 | 65°,28' | 65°,52' | 65°,41' | 12 | * |
| $\bar{1}00:\bar{1}11$ | 74, 29 | 74, 56 | 74, 45 | 12 | * |
| $\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ | 114, 42 | 114, 49 | 111, 46 $\frac{1}{2}$ | 3 | * |
| 110: $\bar{1}10$ | 48, 23 | 48, 46 | 48, 36 | 8 | 48°,38' |
| $\bar{1}10:\bar{1}11$ | 28, 37 | 28, 57 | 28, 47 | 7 | 28, 51 |
| 110: $\bar{1}11$ | 48, 29 | 48, 56 | 48, 45 | 7 | 48, 45 |
| $\bar{1}11:\bar{1}03$ | 61, 27 | 61, 43 | 61, 32 | 8 | 61, 36 $\frac{1}{2}$ |
| 110: $\bar{1}03$ | | | 90, 31 | 1 | 90, 28 |
| $\bar{1}00:\bar{1}03$ | 82, 48 | 88, 54 | 88, 51 | 4 | 88, 52. |

• Cristalli incolori, trasparenti, allungati secondo z con abito prismatico, nella maggior parte dei casi, talvolta laminari secondo (100). Le facce di tutte le forme splendono immagini nette e regolari. La ($\bar{1}03$) presenta facce secondarie.

• Un piano di massima estinzione su $\bar{1}10$ forma a luce bianca con z verso l'angolo piano [$\bar{1}10:\bar{1}00$]:[$\bar{1}10:\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] un angolo di 34 circa.

• Attraverso (100) esce un'asse ottico.

• Poco solubile nell'acqua calda, si deposita da questa in belle squamette bianche, e madreperlacee pel raffreddamento, dall'alcole invece in cristalli incolori. Solubile negli altri solventi.

• Scaldata a lungo con potassa o barite non si decompone, non si combina cogli acidi e non dà reazioni apparenti coi reattivi metallici.

• La base rimasta in soluzione nell'acqua che servì alla separazione del corpo precedente, resta sotto forma di una massa vischiosa, colorata leggermente in bruno, che si consolida, rimestandola con bastone di vetro, in una massa cristallina. L'eccessiva solubilità di questo corpo in tutti i veicoli, rende malagevole la sua depurazione; per cui ho preferito di trasformarla in cloridrato, il quale essendo poco solubile nell'alcole concentrato a freddo, si può ottenere puro con alcune cristallizzazioni dall'alcole bollente. Raggiunto il punto di fusione costante a 253°, sciolto il cloridrato in piccolissimo volume di acqua e mescolai, in un imbuto a spartimento, questa soluzione con una, in eccesso, concentrata di potassa caustica, allo scopo, oltre che di mettere in libertà la base, di renderla anche meno solubile. In fatti, benchè estremamente solubile nell'acqua, soprannuota al liquido alcalino, formando uno strato che si toglie agitando ripetutamente con etere. Conviene seccare la soluzione eterea diluita con alcuni bastoncini di potassa fusa, essendo la base organica molto meno solubile nell'etere anidro che in quello saturo di acqua. Alcune ricristallizzazioni dell'etere anidro caldo bastarono per una completa depurazione e raggiungere il punto di fusione costante 94°-95°.

• Questa base è solida, cristallizza dall'acqua soltanto quando la soluzione diventa siruposa. È solubile nell'etere dal quale si deposita, per lenta

evaporazione in cristalli bene sviluppati incolori, ma che all'aria effloriscono e diventano opachi. I cristalli appena tratti dall'etere fondono fra 50°-53°, ciò che rende probabile la congettura contengano dell'etere di cristallizzazione. Reagisce energicamente basica coi reattivi colorati, si combina agli acidi sviluppando calore e dando sali ben definiti e cristallizzati. Reagisce e dà precipitato:

col cloruro mercurio bianco;

coll'ioduro di potassio iodurato bruno, chiaro;

coll'ioduro di cadmio e potassio " " sol. in eccesso di reattivo;

coll'acido fosfomolibdico giallo pallido;

coll'acido picrico giallo-vivo cristallino;

col tannino bianco.

Cloridrato. — Si ottiene direttamente trattando la base con acido cloridrico. Sale che cristallizza in cristalli scolorati e regolari da una soluzione acquosa molto concentrata, essendo assai solubile anche a freddo nell'acqua. È solubile nell'alcole concentrato a caldo, molto meno a freddo. Si porta difficilmente in soluzione in questo veicolo quando è in cristalli voluminosi ed è necessario allora bollire a lungo. Da una soluzione acquosa avendo potuto ottenerlo in cristalli regolari, questi furono esaminati dal prof. G. B. Negri il quale cortesemente mi fornì i dati seguenti:

Sistema cristallino: triclino.

$$a:b:c = 1.26395:1:0.55147$$

$$A = 105^{\circ},02' \quad \alpha = 75^{\circ},27'$$

$$B = 101,55 \quad \beta = 78,42$$

$$C = 86,04 \quad \gamma = 90,55.$$

Forme osservate: (100), (110), (010), (001), (111), (111)

* I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

| angoli | misurati limiti | medie | n | calcolati |
|---------|--------------------|---------|----|-----------|
| 100:110 | 52°30' — 52°40' | 52°35' | 7 | * |
| 110:010 | 38, 15 — 38, 25 | 38, 20 | 9 | * |
| 100:001 | 78, 23 — 78, 53 | 78, 42 | 10 | * |
| 110:111 | 43, 11 — 43, 36 | 43, 23 | 4 | * |
| 111:001 | 27, 51 — 28, 00 | 27, 53 | 6 | * |
| 010:100 | 89, 05 — 89, 13 | 89, 09 | 8 | 89°05' |
| 010:001 | 75, 27 — 75, 28 | 75, 27½ | 2 | 75, 27 |
| 110:001 | 71, 05 — 71, 27 | 71, 17 | 4 | 71, 16 |
| 100:111 | | 63, 41 | 1 | 63, 45 |
| 111:010 | | 55, 23 | 1 | 55, 16½ |
| 100:111 | 57, 36 — 57, 52 | 57, 40 | 6 | 57, 38 |
| 010:111 | 75, 14 — 75, 26 | 75, 20 | 4 | 75, 21 |
| 001:111 | 35, 55 — 36, 19 | 36, 07 | 6 | 36, 04 |
| 111:110 | | 97, 28 | 1 | 97, 32 |
| 111:111 | | 49, 16 | 1 | 49, 23. |

• Cristalli incolori, trasparenti, laminari secondo (100). Eccettuata la (100), le altre pinacoidi presentano facce poco estese, specialmente le (111), (110); però le facce di tutte le forme splendono bene e danno al goniometro immagini nette e semplici. Sopra la faccia 100, a luce bianca, un piano di massima estensione forma con lo spigolo [100:110] nell'angolo piano [100:110]:[100:111] un angolo di $72^{\circ}\frac{1}{2}$.

• Attraverso (100) esce un'asse ottico.

• *Cloroplatinato*. — Questo composto si deposita sotto forma di un precipitato giallo-carico mescolando le soluzioni concentrate di cloridrato della base e di cloruro platinico. Il cloroplatinato così ottenuto è solubile nell'acqua bollente e si deposita in cristalli giallo-ranciati, brillanti, laminari. Da una soluzione acquosa per lenta evaporazione a freddo si separa in cristalli che affettano la forma prismatica colle facce striate longitudinalmente, forse perchè formati di più individui sovrapposti. In tubo capillare a 250° imbrunisce fortemente e a 257° si decompone rammollendosi ma senza liquefare.

• Le analisi della base libera hanno dato numeri che concordano colla formola $C^{12}H^{18}O^3N^2$ più che colla formola $C^{12}H^{20}O^3N^2$. Per i due sali i numeri teorici sono così vicini per le due formole rispettive, che l'analisi nulla può decidere. La base libera analizzata venne seccata a peso costante nel vuoto sull'acido solforico, i due sali invece furono seccati a 100° .

I. 0,1778 gr. di base, diedero: 0,3936 gr. di CO^2 e 0,1258 gr. di H^2O .
 II. 0,1392 " " " 0,3080 gr. di CO^2 e 0,0984 gr. di H^2O .
 III. 0,1485 " " " 15,4 c. c. di N misurato a 25° e 759 m. m.

• In 100 parti:

| | trovato | | | calcolato | |
|---|---------|-------|-------|--------------------------|--------------------------|
| | I. | II. | III. | per $C^{12}H^{18}O^3N^2$ | per $C^{12}H^{20}O^3N^2$ |
| C | 60,37 | 60,34 | — | 60,50 | 60,00 |
| H | 7,86 | 7,85 | — | 7,56 | 8,33 |
| N | — | — | 11,90 | 11,76 | 11,66 |

0,1568 gr. di cloridrato, diedero 0,0818 di A — g Cl.

• In 100 parti:

| | trovato | | calcolato | |
|------|---|----|------------------------------------|------------------------------|
| | | | per $C^{12}H^{18}O^3N^2 \cdot HCl$ | per $C^{12}H^{20}O^3N^2 HCl$ |
| Cl | 12,87 | | 12,90 | 12,80 |
| I. | 0,1570 gr. di cloroplatinato lasciò residuo | Pt | 0,0351 gr. | |
| II. | 0,2092 gr. | " | " | 0,4666 gr. |
| III. | 0,1192 gr. | " | " | 0,0262 gr. |
| IV. | 0,2750 gr. | " | " | 0,0602 gr. |

• In 100 parti:

| | trovato | | | | calcolato per | |
|----|---------|-------|-------|-------|--|--------------------------------------|
| | I. | II. | III. | IV. | $(C^{12}H^{18}O^3N^2)^2 HCl \cdot Pt Cl^4$ | $(C^{12}H^{20}O^3N^2)^2 HCl Pt Cl^4$ |
| Pt | 22,34 | 22,27 | 21,97 | 21,89 | 21,96 | 21,92 |

« Le analisi del cloroplatinato I e II furono eseguite sul sale ricristallizzato dall'acqua acidulata con acido cloridrico, quelle ai numeri III e IV sul sale precipitato, lavato con alcole ed etere. Le porzioni di sale al n. I e III e quelle al n. II e IV provengono da due diverse preparazioni.

« La cantaridina reagisce colla o-fenilendiammina e colla o-toluilendiammina in modo analogo ai polichetoni. Questa reazione studiata da Netzki e Kermann (1) e da quest'ultimo più tardi sviluppata (2) ed in lavori successivi estesa a varî composti chetonici, potendo portare qualche luce sulla disposizione dei gruppi che fanno parte della molecola della cantaridina, ho ritenuto opera non inutile studiare l'azione di tutte e due le diammine.

II. Azione della fenilendiammina.

« La cantaridina e la fenilendiammina non reagiscono bene che in soluzione acetica e perciò ho preceduto come segue.

« In un pallone con refrigerante a riflusso ho introdotto 1,96 gr. di cantaridina con 1,08 gr. di fenilendiammina e 10 c. c. di acido acetico glaciale; portai all'ebullizione che protrassi per cinque ore, tempo necessario per una completa trasformazione. Il contenuto del pallone versai in una capsula e feci evaporare tutto l'acido acetico a b. m. Rimase un residuo vischioso fortemente colorato in bruno, che per aggiunta di un po' di alcole e rimestato con un bastone di vetro si consolidò in una massa cristallina. Sciolta questa nell'alcole concentrato, vi mescolai tanta acqua in modo da ottenere un liquido lattiginoso che, abbandonato al riposo, lasciò separare e raccogliersi sul fondo del recipiente, una sostanza oleosa, bruna, che allontanai decantando il liquido, divenuto limpido, ma ancora colorato. Una nuova aggiunta di acqua determinò un nuovo intorbidamento e dopo qualche tempo la formazione di cristalli. Dopo alcune ricristallizzazioni dall'alcole e scolorando con carbone animale, ottenni un prodotto con punto di fusione costante a 163°.

« I numeri dell'analisi della sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico concordano colla formola $C^{16}H^{16}O^2N^2$.

I. 0,1392 gr. di sostanza hanno dato 0,3656 gr. di CO^2 e 0,0764 gr. H^2O .

II. 0,1774 gr. " " 0,4644 gr. di CO^2 e 0,0958 gr. H^2O .

III. 0,1335 gr. " " 12 c. c. di N misurato a 14° e 758,3 m. m.

« In 100 parti:

| | trovato | | | calcolato per $C^{16}H^{16}O^2N^2$ |
|---|---------|-------|-------|------------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 71,62 | 71,39 | — | 71,64 |
| H | 6,09 | 6,00 | — | 5,97 |
| N | — | — | 10,61 | 10,44 |

(1) Ber. d. d. ch. Ges. XX, 322.

(2) Kermann, Ber. XXIII, 2446.

• Sostanza neutra ai reattivi colorati, insolubile negli acidi diluiti. Si scioglie nei solventi ordinari ad eccezione dell'acqua in cui è quasi insolubile anche a caldo. Da una soluzione alcolica si ottiene in cristalli in colori inalterabili all'aria.

III. Azione della o-toluidiammina.

• Coll'o-toluidiammina ho proceduto in modo identico come colla fenilendiammina, salvo che l'ebullizione fu protratta per 7 ore prima che la trasformazione fosse completa. Anche in questo caso il residuo della evaporazione dell'acido acetico, nel cui seno si compì la reazione, è una massa bruna che si consolida col rimestamento e qualche goccia di alcoole.

• La depurazione del prodotto della reazione riescì però più laboriosa che con quello precedentemente descritto. Del resto fu effettuata nell'identico modo. Il punto di fusione costante è situato a 180-181°.

• I numeri ottenuti coll'analisi corrispondono sufficientemente a quelli richiesti per la formula $C^{17}H^{17}O^2N^2$.

I. 0,1384 gr. di sostanza diedero 0,3646 gr. di CO^2 e 0,0834 gr. di H^2O .
 II. 0,1158 gr. " " " 0,3074 gr. di CO^2 e 0,0702 gr. di H^2O .
 III. 0,1716 gr. " " " 14,6 c. c. di N misurato a 14° e 758,3 m. m.

• In 100 parti:

| | trovato | | | calcolato per $C^{17}H^{17}O^2N^2$ |
|---|---------|-------|------|------------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 71,84 | 72,16 | — | 72,34 |
| H | 6,63 | 6,73 | — | 6,38 |
| N | — | — | 10,1 | 9,92 |

• L'aspetto e le proprietà di questo composto sono del tutto simili a quelle del derivato della fenilendiammina. Presenta la stessa solubilità ed insolubilità negli stessi solventi ed in fine è neutra ai reattivi colorati.

Chimica. — *Sulla scissione delle ftalidi per azione degli alcali caustici.* Nota di PIETRO GUCCI (1), presentata dal Socio CANNIZZARO.

• In un lavoro eseguito in comune dal prof. Cannizzaro e da me (2), fu ottenuto un acido monobasico della formula $C_{11}H_{10}O_4$.

• A quest'acido, per la sua origine, per il suo comportamento generale

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio del R. Istituto chimico di Roma.

(2) V. questi Rendiconti pag. 149.