

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

• 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 alcole.

• 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.

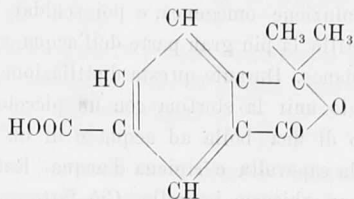
• In un lavoro eseguito in comune dal prof. Cannizzaro e da me (2), fu ottenuto un acido monobasico della formula $C_{11}H_{10}O_4$.

• 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.

e, più di tutto, per essersi scisso nettamente coll'azione della potassa e della soda caustica in acido isoftalico ed acetone, fu assegnata la formula di struttura



considerandolo come una dimetilftalide carbossilica, o acido dimetil-ftalid-carbonico.

« Si sa dalle ricerche di Baeyer e Burkhardt (1) che la fenolftaleina fusa con potassa si scinde in diossibenzofenone ed acido benzoico; e dalle ricerche di Hemilian (2) che l'acido difenilftalidcarbonico, pure fuso colla potassa, si scinde in benzofenone ed acido isoftalico.

« Io mi sono proposto pertanto di studiare se anche le ftalidi sostituite da radicali alcoolici si comportino realmente in modo analogo, come dal prof. Cannizzaro e da me è stato supposto attribuendo al citato acido $C_{11}H_{10}O_4$ la formula sopra indicata.

« La dimetilftalide, essendo per la sua costituzione il composto più vicino a tale acido, è stato l'oggetto delle mie prime ricerche.

« Preparai la dimetilftalide col processo iniziato da Wislicenus (3) e applicato poi da Kothe (4). A tale scopo ridussi l'anidride ftalica (gr. 65) pura dal p. fus. 128-129°, in polvere impalpabile e la mischiai intimamente con polvere di zinco liberata il meglio possibile dall'ossido di zinco e dall'umidità.

« Misi tale miscuglio in un pallone e vi aggiunsi gr. 130 di joduro di metile seccato col cloruro di calcio di recente fusione. Unii il pallone con un refrigerante a ricadere munito di chiusura a mercurio (la colonna del mercurio era cm. 65) e scaldai a bagnomaria per una settimana, fino a tanto cioè, come Kothe suggerisce, non rifluisca più joduro di metile. A quel punto venne rotto il pallone ed il prodotto della reazione triturato e distillato con acqua finchè passavano gocce oleose. Dal distillato potei ricavare estraendo con etere, oltre 6 grammi di dimetilftalide purissima in grossi cristalli affatto scolorati, con tutti i caratteri descritti dal Kothe e col punto di fus. a 68°; mentre il Kothe stesso dice di avere ottenuto solo 12 grammi di prodotto puro da 200 gr. di anidride ftalica.

(1) Ber. XI, 1299.

(2) Ber. XIX, 3068.

(3) Ber. XVII, 2178.

(4) Ann. 248, 56-59.

- Introdussi la dimetilftalide così preparata (gr. 2) e seccata nel vuoto, in una stortina con circa 5 gr. di soda caustica pura e un poco d'acqua, tanto da avere una soluzione omogenea, e poi scaldai lentamente a bagno d'olio fino a 200°. Distillò la più gran parte dell'acqua, rimanendo un residuo solido, perfettamente bianco. Durante questa distillazione non si avvertì odore di sorta. A questo punto unii la stortina con un piccolo collettore tubulato, comunicante per mezzo di una bolla ad acqua e di un tubo a sviluppo di gas, con una campanella capovolta e ripiena d'acqua. Raffreddai con ghiaccio e sale il collettore e con ghiaccio la bolla. Ciò fatto sostituii al bagno ad olio uno di lega di stagno e piombo e gradatamente andai aumentando il riscaldamento. Intanto continuava a distillare dell'acqua e quando la temperatura del bagno fu verso i 250°, comparvero lungo il collo della storta strie di liquido con minutissime gocce oleose; quando la temperatura del bagno fu verso i 300°, cessò ogni segno di reazione e rimase nella stortina un residuo gialliccio di aspetto omogeneo. Non si svolse mai gas.

- Il liquido del collettore mandava spiccatissimo l'odore dell'acetone e ridistillato in presenza di carbonato potassico secco, mostrò il punto di ebollizione fra 57-59°, si combinò col bisolfito di sodio svolgendo forte calore e riottenuto dalla combinazione bisolfitica per distillazione con acqua e carbonato sodico, dette coll'aldeide ortonitrobenzoica e soda caustica diluitissima l'indaco azzurro (1).

- Non resta dunque dubbio che tale prodotto fosse acetone.

- La materia oleosa era in quantità piccolissima ed aveva l'odore di quella materia oleosa che si forma sempre quando si prepara l'acetone anche cogli acetati purissimi.

- Il residuo della storta fu ripreso con acqua, in cui si sciolse completamente, ed il soluto fu acidulato con acido cloridrico che dette luogo ad un abbondante precipitato bianco. Estrassi con etere e disciolsi il residuo etereo nell'acqua bollente; decolorai con carbone animale e feci raffreddare. Si separò una materia bianchissima voluminosa in lamelle cristalline che raccolsi su filtro, lavai con acqua fredda e seccai nel vuoto. Fondeva a 121-121,5° come l'acido benzoico purissimo e come questo sublimava in lamelle e prismi lucenti ed untuosi al tatto. I vapori possedevano quell'odore proprio dei vapori di acido benzoico, odore irritante che provocava la tosse. Scaldato con calce dette benzina.

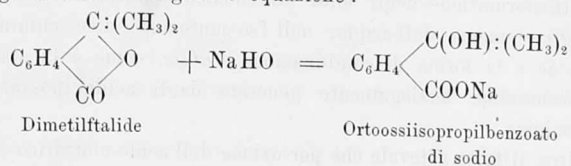
- Pesava gr. 1,01. Dalle acque madri, estraendo con etere, potei ricavare altro acido benzoico che in tutto arrivò a formare gr. 1,21 (quant. teor. per gr. 2 di dimetilftalide gr. 1,50).

- Mi sembra dunque dimostrato che la dimetilftalide nelle condizioni descritte si scinde nettamente in acetone ed acido benzoico. Questa maniera di

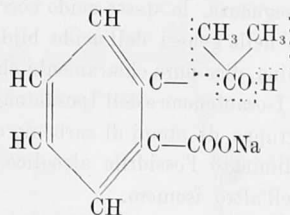
(1) Penzoldt Fr. 24, 149.

scissione, conferma la formula di struttura data dal prof. Cannizzaro e da me al surricordato acido $C_{11}H_{10}O_4$, corrispondendo perfettamente alla costituzione già assegnata alle ftalidi.

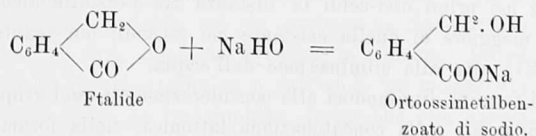
« Il Kothe facendo agire la potassa concentrata sulla dimetilftalide alla temperatura del bagnomaria (1), ottenne il sale potassico dell'acido ortoossipropilbenzoico $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH):(CH_3)_2 \\ \swarrow \\ COOK \end{matrix}$ la cui formazione servì a dimostrarli la natura lattonica e con ciò la costituzione asimmetrica della dimetilftalide: quindi si può ammettere che anche colla soda si formi dapprima il sale analogo secondo la seguente equazione:



e che questo si scinda poi in acetone e benzoato alcalino secondo lo schema



« Trattai la ftalide semplice con idrato sodico in modo eguale a quello sopra descritto; ma non ottenni l'acido benzoico e l'aldeide formica come avrebbe dovuto avvenire se la scissione si facesse come nella dimetilftalide: ottenni bensì acido ftalico in quantità, si può dire, teorica e idrogeno puro. In questo caso dunque è avvenuto che il gruppo alcoolico primario formatosi nella prima fase della reazione



in luogo di distaccarsi, è diventato gruppo carbossilico.

« L'acido ftalico lo riconobbi perchè scaldato si scisse in acqua e nella sua anidride la quale fondeva esattamente a 128° e colla resorcina dava la resoreinftaleina.

« Continuerò l'esperienze colle altre ftalidi alchiliche, sperimentando anche l'azione dell'idrato di potassio ».

(1) Ann. 248, 59-60.