

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



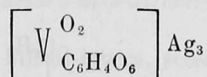
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Citrovanadato di argento.



gr. 5 di citrovanadato di potassio vengono introdotti nella soluzione di gr. 10 di nitrato di argento in 150 cc. di acqua, e vi si lasciano digerire per 12 ore.

Polvere bianca microcristallina, insolubile in acqua.

Dopo essiccazione in stufa ad acqua fino a peso costante, diedo all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato	Trovato
V	8,57	8,31
Ag	54,43	54,27
C	12,11	11,98
H	0,67	0,78

Chimica. — *Prodotti di disidratazione dell'acido β -difencilattico* (1). Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2), descrivendo alcune ricerche fatte sull'acido β -trifenil-lattico che Paternò e Chieffi avevano ottenuto per azione della luce su una mescolanza di benzofenone ed acido fenil-acetico, ho dimostrato che, per azione dell'anidride fosforica, questo acido si trasforma in α - β -difencilindone, identico a quello descritto da Heyl e Meyer (3).

Ho ora intrapreso lo studio dell'acido β -difencilattico, per vedere se, sottoposto all'azione dell'anidride fosforica, dava origine al β -fenilindone. Ma l'anidride fosforica con questo acido, nelle stesse condizioni nelle quali l'acido β -trifenil-lattico fornisce l' α - β -difencilindone, dà luogo ad una reazione diversa.

Il β -fenilindone però ho potuto averlo per altra via, come esporrò in una prossima Nota.

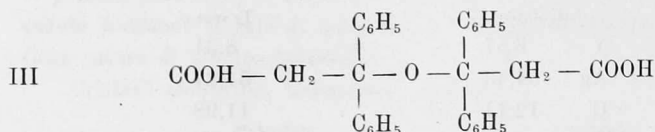
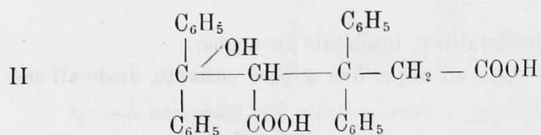
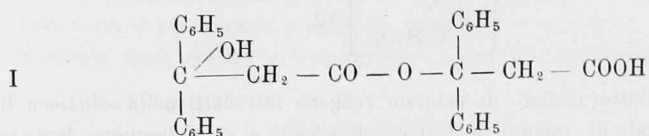
L'anidride fosforica, reagendo con l'acido β -difencilattico, dà un acido della formula $\text{C}_{30} \text{H}_{26} \text{O}_5$, per condensazione di due molecole di acido β -difencilattico, meno una molecola di acqua.

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

(2) Questi Rend. 24, (1), 439 (1915).

(3) Heyl e Meyer, Ber. 28, 2787 (1895).

Questa eliminazione poteva essere avvenuta in vario modo; e, tra le formule più probabili, quelle da prendere in maggior considerazione erano le seguenti:



Però l'analisi del sale d'argento di questo acido, e la titolazione con Na OH N/10, hanno escluso la formazione di un etere del tipo della formula I; questa esclusione è confermata anche dal fatto che ho potuto ottenere, per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido β -difenil-lattico, l'etere etilico, che saponificato con KOH alcoolica, dà lo stesso acido. E poichè con l'anidride acetica non reagisce, resta esclusa la presenza di un ossidrile, è resa quindi probabile la formula III. Chiamerò perciò questo acido *deidro-di- β -difenil-lattico*.

Siccome in questa reazione si poteva prevedere anche la formazione dell'acido β -difenil-acrilico, ho voluto confrontare l'acido deidro-di- β -difenil-lattico con l'acido β -difenil-acrilico, che preparai seguendo le indicazioni di Rupe e Busolt (¹), cioè per azione dell'anidride acetica e acetato sodico sull'acido β -difenil-lattico. Mi accorsi, allora, che, variando di poco le condizioni di esperienza, si forma, insieme coll'acido β -difenil-acrilico, un'altra sostanza la quale dà all'analisi risultati concordanti per la formula C₃₀H₂₂O₃, cioè per la formula dell'anidride dell'acido β -difenil-acrilico. Infatti ho potuto trasformarla nell'acido β -difenil-acrilico; e facendo agire su questo acido l'anidride acetica e l'acetato sodico, ho ottenuto egualmente l'anidride dell'acido β -difenil-acrilico.

Continuerò lo studio degli acidi fenil-lattici, con l'acido β -fenil-lattico.

(¹) Rupe e Busolt, Ber. 40, 4537 (1907).

*Azione dell'anidride fosforica sull'acido β -difenil-lattico.
Acido deidro-di- β -difenil-lattico.*

Ho preparato l'acido β -difenil-lattico, secondo le indicazioni di Rupe e Busolt (¹). Facendo agire il bromo acetato di etile sul benzofenone, in soluzione nel benzolo, in presenza di zinco granulato, si ottiene l'etere etilico dell'acido β -difenil-lattico, il quale saponificato, dà l'acido.

A 3 gr. di acido β -difenil-lattico, disciolto ed in parte sospeso in 300 cc. di cloroformio anidro, a freddo, ho aggiunto a poco a poco, circa 10 gr. di anidride fosforica. La soluzione, da incolore diviene prima gialla, poi di un brl colore verde erba. Riscaldando a b. m., la colorazione verde, dopo circa 1 ora, passa al giallo arancio, poi al colore rosso, mentre tutto l'acido va in soluzione. Nel fondo del recipiente si raccoglie l'anidride fosforica colorata in rosso bruno. Dopo 6 ore di riscaldamento, decanto il cloroformio e lo distillo. Rimane un olio rosso, che poco dopo si rapprende in una massa di aghi, colorati in giallo arancio, che così impuri fondono a 154-156°. La cristallizzo da una mescolanza a parti eguali di acqua ed alcool etilico. Si ha così una sostanza in ciuffi di aghi di color giallo crema, fusibili a 155-158°. Cristallizza molto bene dall'acqua: si presenta allora in lunghissimi e fini aghi bianchi lucenti.

Si dissecca a 100° e si analizza:

I sostanza gr. 0,2092; CO₂ gr. 0,5942; H₂O gr. 0,1022

II " " 0,2593; CO₂ " 0,7327; H₂O " 0,1286

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C ₂₀ H ₁₆ O ₅
C	77,47-77,07	77,20
H	5,46-5,55	5,60

Ho titolato questo acido con una soluzione di Na OH N/40:

I sostanza gr. 0,3526 Na OH adoperata gr. 0,0651

per l'acido monobasico si calcola Na OH . . . " 0,0301

per l'acido bibasico si calcola Na OH . . . " 0,0603

II sostanza gr. 0,0987 Na OH adoperata " 0,0184

per l'acido bibasico si calcola Na OH . . . " 0,0170

Ho preparato il sale d'argento di questo acido deidro-di- β -difenil-lattico nel seguente modo:

A gr. 0,50 del sale d'ammonio di questo composto ho aggiunto una soluzione di nitrato d'argento (la quantità teorica di nitrato d'argento): pre-

(¹) Rupe e Busolt, loc. cit.

cipita così una sostanza bianca, fioccosa. In istufa a 100°, dopo 2 ore, sembra si alteri.

Se ne determina l'argento:

I sostanza tenuta in essicatore, su anidride fosforica, gr. 0,1915 :
Ag gr. 0,0608.

II sostanza gr. 0,1941: Ag gr. 0,0611.

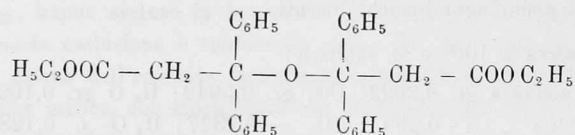
Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{30}H_{24}O_5Ag_3$
Ag	31,74-31,46	31,76

Su 1 gr. di acido deidro-di- β -difetil-lattico ho fatto agire, a caldo, per 2 ore l'anidride acetica e l'acetato sodico, ma ho ottenuto il prodotto inalterato.

L'acido deidro-di- β -difetil-lattico è molto solubile in alcool etilico, metilico, in benzolo, in acetone e in cloroformio. Con H_2SO_4 conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso.

Azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido β -difetil-lattico.
Etere etilico dell'acido deidro-di- β -difetil-lattico.



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido β -difetil-lattico, in 200 cc. di cloroformio anidro, e poi si aggiungono circa 10 gr. di anidride fosforica. Si fa bollire a b. m. per 8 ore. La soluzione, da incolore, diviene di color giallo pallido, poi giallo verdastro, passa quindi al colore arancio e al rosso intenso.

Distillato il cloroformio, rimane un olio denso, di colore rosso, che si dissecca con $CaCl_2$, per due giorni; poi si distilla nel vuoto:

a 8 cm. si raccolgono i prodotti tra 210-215°; e si analizzano:

Sostanza gr. 0,3345: CO_2 gr. 0,9703; H_2O gr. 0,1929.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{34}H_{34}O_5$
C	79,10	78,16
H	6,45	6,51

Questa quantità in più di carbonio e in meno di idrogeno non deve meravigliare, poichè è dovuta alla presenza di tracce di etere etilico dell'acido β -difetil-acrilico, che si formano durante la distillazione.

Ho voluto provare se per saponificazione di questo etere potevo ottenere l'acido deidro-di- β -difetil-lattico.

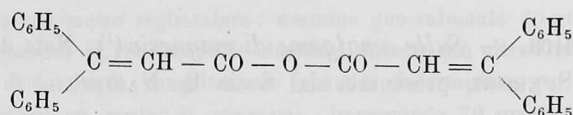
Ho disciolto questo etere in una soluzione di KOH alcoolica al 30 %, e ho fatto bollire per 2 ore. Poi ho distillato l'alcool, e, dopo aver aggiunto acqua ed estratto con etere, ho acidificato la soluzione con HCl diluito. Precipita una sostanza in fiocchi, di colore bianco sporco, che così impura fonde a 154-156°. Cristallizzata da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1), si ha l'acido deidro-di- β -difetil-lattico, in lunghi aghi, incolori, trasparenti e lucenti, che fondono a 156-158°.

Da 3 gr. di etere etilico dell'acido deidro-di- β -difetil-lattico si ottengono circa gr. 2 di acido. Convienne quindi prepararlo saponificando l'etere etilico.

Anche questo, con H₂ SO₄ conc. si colora in verde smeraldo; per aggiunta di acqua, raffreddando la soluzione, precipita una sostanza in fiocchi, che fonde a 156-155° ed è acido deidro-di- β -difetil-lattico impuro.

Azione dell'anidride acetica sull'acido β -difetil-lattico.

Anidride dell'acido β -difetil-acrilico.



Rupe e Busolt (1), facendo agire l'anidride acetica sull'acido β -difetil-lattico, ottennero l'acido β -difetil-acrilico.

Avendo voluto preparare di nuovo questo acido, come ho già detto, ho notato che si formano due sostanze, una è l'acido β -difetil-acrilico descritto da Rupe e Busolt; l'altra è l'anidride dell'acido β -difetil-acrilico.

Ho fatto agire per 3 ore, a caldo, gr. 10 di anidride acetica e gr. 10 di acetato sodico, su gr. 3 di acido β -difetil-lattico. Poi ho aggiunto acqua e riscaldato a b. m. per mandare via l'eccesso di anidride acetica. Per raffreddamento, solidifica la sostanza oleosa formatasi, che si era raccolta in fondo al recipiente; mentre nel liquido rimane sospesa una sostanza bianca, in piccole foglie lucenti. Si filtra e si discioglie poi tutto, in poco alcool bollente. Per raffreddamento si depositano dei piccoli aghi bianchi, che fondono a 120° circa.

Se alle acque madri si aggiunge un po' d'acqua e si fa bollire, quando la soluzione è fredda si depositano delle foglioline trasparenti, setacee, lucenti, fusibili a 158-160°, che sono acido β -difetil-acrilico.

(1) Rupe e Busolt, loc. cit.

La sostanza, fusibile a 120° circa, si ricristallizza dall'alcool. Si hanno così ciuffi di aghi bianchi, che fondono a 118-120°. Si disseccano a 100° e si analizzano:

Sostanza gr. 0,2015: CO₂ gr. 0,6171; H₂O gr. 0,0939.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C ₃₀ H ₂₂ O ₃
C	83,53	83,82
H	5,21	5,11

I risultati dell'analisi concordano dunque con la formula dell'anidride dell'acido β -difetil-acrilico. Infatti la sostanza si discioglie a caldo negli idrati alcalini.

Aggiungendo H₂SO₄ diluito alla soluzione, e estraendo con etere, si può avere l'acido β -difetil-acrilico fusibile a 158-160°. Si ottiene anche questa anidride facendo agire l'anidride acetica e l'acetato sodico, a caldo, per 3 ore, sull'acido β -difetil-acrilico.

Questa anidride, con H₂SO₄ conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso intenso.

Chimica. — *Sulle amalgame di magnesio* ⁽¹⁾. Nota di L. CAMBI e di G. SPERONI, presentata dal Socio R. NASINI.

Proseguendo nelle ricerche sulle amalgame dei metalli alcalino-terrosi, delle quali abbiamo già comunicate ⁽²⁾ quelle riguardanti le amalgame di calcio, esponiamo in questa Nota le esperienze da noi compiute sulle amalgame di magnesio.

Applicammo allo studio di queste leghe il metodo stesso descritto nella nostra Nota precedente.

Le amalgame vennero preparate nel modo ben noto, di disciogliere cioè il magnesio in pezzi ben tersi, con superficie di fresco rinnovata, nel mercurio bollente ⁽³⁾. Facemmo avvenire la reazione in tubi di vetro Jena ed in atmosfera di azoto puro.

Il mercurio adoperato era puro, ridistillato; il magnesio era quello del commercio, in lastre. L'analisi ci ha indicato in esso un contenuto di magnesio del 99 per cento; conteneva alluminio e ferro, complessivamente per il 0.36 su cento.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1914, II, 599.

⁽³⁾ Wanklin e Chapmann, Journal Chem. Soc. 19, pag. 144; Kerp, Böttger, Iggena, Zeit. anorg. Chemie, 25 (1900), pag. 33.