

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXC.
1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

tigui e altrettanti angoli sporgenti contigui; nel secondo caso avremmo lateralmente coincidenza delle faccie nella zona $[001, 110]$ o $[001, 1\bar{1}0]$ e due soli angoli rientranti contigui e altrettanti angoli sporgenti contigui.

• A favore della prima legge parlerebbe il fatto, che essa fu realmente osservata sovra cristalli del Monte Somma, ma la possibilità della seconda non è con ciò punto esclusa.

• Il modo, del resto, da me adottato, di enunciare le leggi di geminazione della mica nei gemelli a sfaldatura coincidente col mezzo dell'asse di rotazione e non del così detto piano di geminazione, merita, a mio avviso, la preferenza, perchè ci rende indipendenti dalla questione se si debbano considerare le miche biassi come appartenenti al sistema trimetrico o al sistema monoclinico, e, adottando quest'ultima ipotesi, dal particolare sistema di assi che si voglia assumere. Ma di ciò più diffusamente nella Memoria sopra annunciata. In questo luogo mi sia permesso di dedurre soltanto dalle mie osservazioni la conclusione che non sembra indicato e tanto meno necessario di dividere maggiormente le miche magnesiache, e che una mica, senza cambiare composizione chimica, può essere tanto di prima quanto di seconda specie ».

Chimica. — *Sintesi di omologhi dell'1-fenilpirrazolo.* Nota di L. BALBIANO e G. MARCHETTI (1).

• Le esperienze che descriviamo in questa Nota, sono state istituite per corredare di nuovi fatti l'analogia di comportamento che esiste fra il nucleo pirrazolo e la piridina, analogia che uno di noi ha fatto rilevare in diverse occasioni.

• Si sa dalle ricerche di W. Hofmann (2) che le aniline secondarie sottoposte all'azione del calore danno origine ad aniline primarie omologhe, mediante distacco del radicale alchilico dall'azoto ed emigrazione del medesimo nel nucleo fenile.

• Il Ladenburg (3) applicò questa reazione alla piridina ed ottenne una serie di omologhi superiori di questa base.

• Era perciò interessante provare se quei pirrazoli che hanno la proprietà di addizionare ioduri alchilici, fossero capaci di originare omologhi per riscaldamento del joduro quaternario, staccandosi il radicale alchilico dall'azoto, per sostituire idrogeno metinico del nucleo.

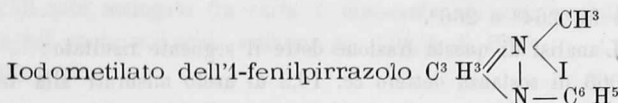
• Abbiamo scelto per fare le nostre esperienze l'1-fenilpirrazolo, perchè

(1) Lavoro fatto nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Berl. berich. 5, 720; 7, 526.

(3) Berl. berich. 16, 2059; Liebig's Ann. T. 247, p. I.

è il composto pirrazolico che si può avere più facilmente; inoltre ci sorrideva la speranza che, aggiungendo dapprima joduro di metile e poi riscaldando il jodometilato, il metile emigrasse a sostituire l'idrogeno nella posizione 4, cioè l'idrogeno più reazionabile del nucleo, ed avere così l'1-fenil-4-metilpirrazolo, unico isomero dei tre previsti dalla teoria che finora non sia stato ottenuto. L'esperienza corrispose pienamente alle nostre previsioni ed oltre all'aver dimostrato ancora in questa direzione l'analogia di comportamento fra il nucleo piridico ed il pirrazolico, siamo riusciti a completare la serie dei 1-fenil-metil-pirrazoli isomeri.



* Si ottenne riscaldando in tubo chiuso alla temperatura di 100° per 7 ad 8 ore, quantità equimolecolari di joduro metilico e di 1-fenil pirrazolo. La reazione fu quasi quantitativa, mentre che operando in un pallone riscaldato a bagno maria e comunicante con una colonna di mercurio alta 50 cm. si ebbe solo la trasformazione della metà circa del pirrazolo in jodometilato. Per depurare il composto da un po' di resina che l'accompagnava, non si ebbe che a scioglierlo nell'alcole assoluto ed a precipitarlo con 3 a 4 volumi di etere. La polvere cristallina, bianca, pesante, che si ottenne, dette all'analisi il seguente risultato:

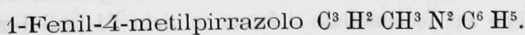
gr. 0,2908 di sostanza dissecata sull'acido solforico dettero cc. 25 di azoto misurati alla temperatura di 20°,5 ed alla pressione ridotta a 0° di 752^{mm},82.

gr. 0,2081 di sostanza richiesero cc. 7,25 di soluzione $\frac{N}{10}$ di Ag NO³.

* Da questi dati si calcola in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	9,70	9,80
J	44,07	44,30

* Il jodometilato di 1-fenilpirrazolo cristallizza dall'acqua, nella quale è molto solubile anche a freddo, in belle lamine splendenti, che fondono decomponendosi alla temperatura di 178°-179°. Si scioglie nell'alcool ed è insolubile nell'etere.



* Riscaldammo il jodometilato in tubo chiuso, dapprima per 5 a 6 ore alla temperatura di 240°, indi per $\frac{3}{4}$ d'ora a 300°. La sostanza si trasformò in una massa vischiosa quasi nera, ed all'apertura del tubo si notò una considerevole pressione. Il prodotto della reazione venne trattato con acqua e

successivamente con etere per estrarlo dai tubi. Rimase indisciolta un po' di resina nera pecciosa. Mediante imbuto a robinetto si separò lo strato acquoso, che teneva in soluzione acido jodidrico ed un po' di jodometilato indecomposto, dallo strato etereo, il quale, agitato con soluzione di idrato potassico per assorbire il jodio messo in libertà, lasciò coll'evaporazione dello sciogliente un olio bruno che distillava fra 242° e 270°. Con ripetute distillazioni frazionate si riuscì a separare una porzione bollente da 264°-266°. La rendita fu la seguente: da gr. 120 di jodometilato, che rappresentano gr. 61,8 di 1-fenilpirrazolo, si ottenne gr. 34 di olio greggio, e da questo gr. 5 di composto bollente fra 264° e 266°.

• L'analisi di questa frazione dette il seguente risultato:
gr. 0,1063 di sostanza dettero cc. 16,2 di azoto misurati alla temperatura di 14°,6 ed alla pressione ridotta a 0° di 754^{mm},86
ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	17,84	17,71

• Il composto ottenuto è un liquido leggermente colorato in giallo, di odore aromatico, insolubile nell'acqua; bolle indecomposto alla temperatura di 264°-266° (termometro nel vapore): raffreddato a — 15° si conserva liquido.

• Nelle porzioni bollenti sotto 264° ricercammo se alle volte si trovasero gli altri due isomeri dell'1-fenil-metilpirrazolo; perciò sulla frazione bollente tra 253° e 260° (1) venne prima fatta una determinazione di azoto e poi sottoposta all'ossidazione.

gr. 0,1286 dettero cc. 21,25 di azoto misurati alla temperatura di 21°,8 ed alla pressione ridotta a 0° di 758^{mm},13
ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ⁸ H ⁸ N ² C ⁶ H ⁶ per C ⁸ H ² CH ³ N ² C ⁶ H ⁵	
N	18,61	19,44	17,71

• La quantità d'azoto ottenuta ci dimostrò che questa frazione è una miscela di 1-fenilpirrazolo e di 1-fenil-metilpirrazolo. Si sottopose la miscela all'ossidazione nel modo che sarà descritto più avanti e si ottenne esclusivamente l'acido carbopirrazolico fondente a 219°-220°, cioè l'acido 1-fenil-4-carbopirrazolico. Così rimase dimostrato che nell'emigrazione del metile per azione del calore sul jodometilato si forma soltanto l'1-fenil-4-metilpirrazolo.

• Al fine di meglio caratterizzare il nuovo pirrazolo, ne preparammo alcuni derivati.

(1) L'1-fenil-3-metilpirrazolo e l'1-fenil-5-metilpirrazolo bollono entrambi alla temperatura di 254°-255°.

Cloroplatinato $(C^3H^2CH^3N^2C^6H^5HCl)^2 PtCl^4, 2H^2O.$

« Si ottenne facilmente precipitato in fini aghi giallo-rossi, trattando una soluzione del pirrazolo in acido cloridrico fumante con soluzione di cloruro platinico. È solubile nell'acqua e fonde decomponendosi alla temperatura di 159°-160°. Il punto di fusione non varia quando è anidro; perde le due molecole d'acqua di cristallizzazione soggiornando nel vuoto sull'acido solforico.

« Difatti:

gr. 0,5225 di sale asciugato fra carta e disseccato all'aria, perdettero in 24 ore nel vuoto sull'acido solforico gr. 0,0246 di H^2O ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
H^2O	4,70	4,73

gr. 0,1998 di sale secco dettero gr. 0,0535 di Platino.

	Trovato	Calcolato
Pt	26,78	26,77

« Sottoposto il cloroplatinato anidro all'azione del calore, perde quattro molecole di acido cloridrico e si trasforma nel composto di-cloroplato-1-fenil-4-metilpirrazolo.

Gr. 0,2981 di sale secco riscaldati da 130° a 160° perdettero gr. 0,0596 di acido cloridrico.

« In 100 parti:

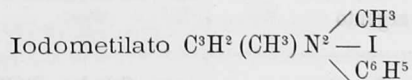
	Trovato	Calcolato per $(C^3H^2CH^3N^2C^6H^5HCl)^2 PtCl^4 - 4HCl$
H Cl	19,99	20,13

gr. 0,1824 del composto rimasto dettero alla calcinazione gr. 0,0614 di platino

cioè in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C^3HCH^3N^2C^6H^5)^2 PtCl^4$
Pt	33,66	33,54

« Il dicloroplato-1-fenil-4-metilpirrazolo è una polvere giallo chiara insolubile nell'acqua; non fonde nemmeno a 250°.



« Si ottenne riscaldando per 5 a 6 ore a 100° in tubo chiuso, quantità equimolecolari di pirrazolo e di ioduro di metile. La massa cristallina ottenuta si sciolse in alcool assoluto e si precipitò il composto con etere secco. Cristallizza dall'acqua, nella quale è molto solubile in aghi pure solubili nell'alcool e fusibili a 160°.

• Una determinazione di jodio dette il seguente risultato:
gr. 0,1966 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico richiesero cc. 6,6
di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

• In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
I	42,47	42,24

• Si tentò anche di preparare nello stesso modo il jodoetilato, ma le due sostanze riscaldate a 100° in tubo chiuso per 5 a 6 ore non si addizionarono e si riottenne joduro d'etile ed 1-fenil-4-metilpirrazolo. Il pirrazolo da noi preparato si comporta perciò come il suo isomero 1-fenil-3-metilpirrazolo ⁽¹⁾.

Acido 1-fenil-4-carbopirrazolico.

• Gr. 3 di 1-fenil-4-metilpirrazolo sospesi in 50 cc. di acqua contenente in soluzione 1 grammo di idrato potassico, vennero addizionati poco a poco di gr. 6 di permanganato potassico sciolti in circa 100 cc. di acqua, agitando frequentemente e riscaldando la massa a 90° - 95° .

• Finita la reazione si ricuperò il pirrazolo inalterato (all'incirca 2 gr.) mediante distillazione in corrente di vapore e si sottopose di nuovo all'ossidazione nelle stesse condizioni.

• L'acido formatosi si estrasse con etere e si cristallizzò diverse volte dall'acqua calda. Cristallizza in begli aghi bianchi che fondono a 219° - 220° . All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1449 di sostanza seccata sull'acido solforico dettero cc. 19,4 di azoto misurati alla temperatura di $23^\circ,8$ ed alla pressione ridotta a 0° di 756^{mm} .

• In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	14,93	14,89

• Il sale argentario, ottenuto per doppia decomposizione fra il sale ammonico e nitrato d'argento, è un precipitato bianco caseoso che al calore imbrunisce.

• La determinazione dell'argento dette il seguente risultato:

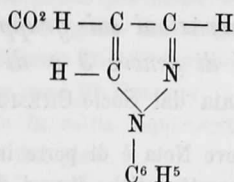
gr. 0,4119 di sale disseccato sull'acido solforico lasciarono alla calcinazione gr. 0,1505 di argento
ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato $C^{10}H^8N^2O^2Ag$
Ag	36,53	36,61

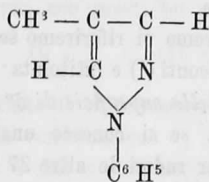
• Il punto di fusione (219° - 220°) e le proprietà del sale argentario lasciano alcun dubbio sulla identità dell'acido ottenuto con quello preparato

⁽¹⁾ Roosen, *Beiträge zur Kenntniss einiger Pyrrazolabkömmlinge*. Inaugural-Dissertation 1891, p. 24.

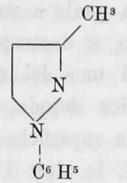
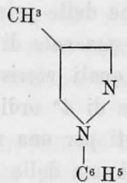
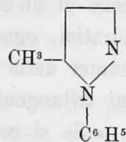
da L. Knorr. ed H. Laubmann (1) al quale spetta la costituzione espressa dallo schema :



perciò all'1-fenil-metilpirrazolo descritto spetta la costituzione espressa dallo schema :



« Riassumiamo nel seguente specchietto le caratteristiche dei tre 1-fenil-metilpirrazoli isomeri :

	1-fenil-3-metilpirrazolo	1-fenil-4-metilpirrazolo	1-fenil-5-metilpirrazolo
			
Punto di fusione	Cristallizza in aghi + 37°	liquido a - 15°	liquido in un misto frigorifico
Punto di ebollizione	254°-255° (termometro imm. nel vapore a 190°)	264°-266° (termometro nel vapore)	254°-255° (termometro imm. nel vapore a 190°)
Cloroplatinato	con 2 H ² O grosse lamine di color rosso arancio con 3 H ² O prismi aciculari rosso arancio fonde idratato a 153° " anidro a 173° con decomposizione	2 H ² O fini aghi giallorossi fonde tanto idratato che anidro a 159°-160° decomponendosi	2 H ² O (2) aghi giallochiari fonde idratato a 149° " anidro a 171° decomponendosi
Iodometilato	Dall'alcool cristallizza in piccoli cubi — fonde a 144°	Cristalli aghiformi — fonde a 160°	Dall'alcool cristallizza in piccoli cubi — fonde a 296° con decomposizione
Iodoetilato	Non si potè ottenere	Non si potè ottenere	Aghi bianchi lunghi — fonde a 208°

(1) Berl. Berich. T. 22, p. 180. — (2) Berl. Berich. T. 22, p. 178.