

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Seduta del 5 marzo 1893.

F. BRIOSCHI Presidente

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra i composti Platopirrazolici.* Nota III del
Corrispondente L. BALBIANO ⁽¹⁾.

« Per completare lo studio della reazione che avviene quando si riscaldi moderatamente il cloroplatinato di una base pirrazolica, mi rimaneva da sperimentare sopra un pirrazolo che contenesse l'idrogeno imidico sostituito da un radicale alcoolico. Ho scelto come punto di partenza il 3-5-dimetilpirrazolo e mediante il suo composto argenteo ho preparato l'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo, di cui ho studiato il comportamento del cloroplatinato sotto l'influenza di un moderato calore.

Cloroplatinato dell'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo
 $[C^2H(CH^3)_2N^2C^2H^5]^2PtCl^4$

« Ho riscaldato per 8 a 10 ore in tubo chiuso alla temperatura di 100° il composto argenteo del dimetilpirrazolo colla quantità corrispondente di joduro etilico sciolto nell'etere assoluto e perfettamente privo di alcole.

« Se non si adopera etere anidro e puro la reazione non avviene. Il pro-

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

dotto si filtrò dal joduro di argento che si lavò ripetutamente con etere, quindi tutto il liquido adoperato si riunì e si distillò lo sciogliente; rimase come residuo della distillazione a bagno maria il pirrazolo.

• Il 1-etil-3-5-dimetilpirrazolo è un liquido colorato leggermente in giallo, di forte odore piridico, solubile nell'acqua e nell'alcool; idrogenato con sodio ed alcoole non dà la reazione di Knorr.

• Il cloroplatinato venne preparato trattando la soluzione della base nell'acido cloridrico fumante con un leggero eccesso di soluzione di cloruro platinico. Siccome il sale doppio è molto solubile, non si ottenne precipitato, perciò si evaporò il tutto a bagno maria ed il residuo secco si trattò con una miscela di un volume d'alcoole assoluto e due volumi di etere anidro. Rimase indisciolto il cloroplatinato che venne analizzato col seguente risultato:

gr. 0,1065 sostanza disseccata sull'acido solforico, diminuirono appena di una traccia di peso per riscaldamento a 100°. Riscaldati in una stufa di V. Meyer a 150°-170° perdettero gr. 0,0233 di acido cloridrico. Calcinato il residuo rimasero gr. 0,0316 di Platino.

• Riferiti i dati analitici a 100 parti di sostanza si ha:

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)^2N^2C^2H^2HCl]^2PtCl^4-4HCl$
HCl	21,87	22,21
Pt nel sale secco su H^2SO^4	29,66	29,56
		calcolato per $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^2]^2PtCl^2$
Pt nel sale secco a 170°	37,98	38,00

• Il cloroplatinato dell'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo cristallizza dall'acqua in piccoli aghi prismatici di color giallo-rosso; è solubile nell'acqua e nell'alcool. Disseccato a 100° e riscaldato lentamente in tubicino di vetro comincia a rammollirsi a 168° e fonde in un liquido rosso a 173° decomponendosi con sviluppo di gas pochi gradi al disopra di questa temperatura.

• Ho ripetuto con maggior quantità di sostanza la determinazione dell'acido cloridrico che si elimina per azione del calore:

gr. 0,341 sostanza disseccati a 100° riscaldati in una stufa di V. Meyer.

per 24 ore a 150° perdettero gr. 0,0666 di HCl ossia 19,5 %

per 24 ore a 170° " " 0,0742 " " 21,75

per 2 ore a 200° " " 0,0802 " " 23,51

• L'esperienza dimostrò che elevando la temperatura a 200°, successe una decomposizione più profonda, ma tuttavia potei ottenere una piccola quantità del composto dicloroplatopirrazolico che s'era formato.

• Difatti il residuo rimasto colorato in bruno venne trattato con 50 a 60 cc. di alcoole assoluto e bollente, dove si sciolse parzialmente. Si filtrò, ed il filtrato evaporato, lasciò una sostanza giallo-chiara, che lavata dapprima

con un po' di etere indi disseccata sull'acido solforico, dette per la determinazione del Platino il seguente risultato.

gr. 0,1682 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0636 di Platino.

	trovato	calcolato per $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^2$
Pt	37,81	38,00

« Il composto dicloroplatato-1-etil-3-5-dimetilpirrazolo è una polvere gialla-chiara, tendente però un po' al rosso, insolubile nell'acqua e pochissimo solubile nell'alcool assoluto bollente come tutti gli altri composti analoghi.

« Le esperienze sudescritte dimostrano che quando si opera con piccola quantità di sostanza (gr. 0,1065) la eliminazione di acido cloridrico avendo luogo ad una temperatura inferiore a quella di decomposizione del dicloroplatato-composto che si origina, la reazione succede in modo normale, invece quando la quantità di sostanza è maggiore (gr. 0,341), dovendo elevarsi un po' di più la temperatura per espellere le ultime porzioni di acido cloridrico, la decomposizione avviene più profonda.

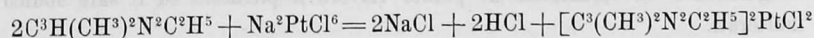
« Rimaneva, per completare il lavoro, da studiare il comportamento dell'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo col cloroplatinato sodico, perciò ho messo a reagire gr. 0,3746 di pirrazolo sciolti in circa 200 cc. di acqua, con gr. 0,685 di cloroplatinato sodico secco sciolti in circa 50 cc. di acqua. Dopo una ebollizione in apparecchio a ricadere prolungata per 4 ore si depositò una piccola quantità di sostanza sotto forma di una polvere giallo-rossa. Si filtrò, ed il filtrato sottoposto di nuovo all'ebollizione per altre 3 ore, depositò una nuova piccola quantità di sostanza. Infine si evaporò tutto a bagno maria, ed il residuo trattato con acqua lasciò indisciolto un'altra piccola quantità di sostanza dello stesso aspetto delle due porzioni depositatosi durante l'ebollizione. In tutto la sostanza raccolta pesava gr. 0,28. All'analisi dette il seguente risultato: gr. 0,1348 sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,0516 di Platino.

gr. 0,1312 richiesero cc. 5,2 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO^3$.

« Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^2$
Pt	38,27	38,00
Cl	14,07	13,88

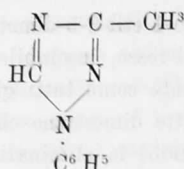
« Si è formato perciò il dicloroplatato-1-etil-3-5-dimetilpirrazolo secondo l'equazione:



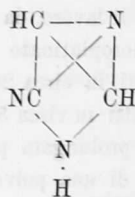
« Però la reazione non è completa. Le quantità suddette di sostanze messe a reagire avrebbero dovuto dare gr. 0,77 di composto di cloroplatopirrazolico, mentre se ne ottenne solo gr. 0,28.

« Con queste esperienze ho completato il piano di studio stabilitomi, quello cioè di ricercare se l'eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dai cloroplatinati dei pirrazoli fosse una reazione generale, e sono ora autorizzato a concludere in senso affermativo.

« Il fatto osservato dall'Andreocci (1) che il cloroplatinato del 1-fenil-3-metilpirrodiazolo



elimina parimenti 4 molecole di acido cloridrico per azione del calore, fa supporre che questa reazione sia dipendente dal residuo idrazinico che esiste nel nucleo. Sarebbe perciò interessante istituire esperienze di confronto coi cloroplatinati delle gliossaline, cioè derivati di un nucleo isomero del pirrazolo:



che contiene 2 atomi di azoto, ma non sotto forma di residuo idrazinico.

« Nella letteratura esiste una osservazione del Wallach (2) il quale dice, che il cloroplatinato della metilgliossalina quando viene evaporato da una soluzione acquosa non si ridiscioglie più completamente nell'acqua; ciò accennerebbe ad una trasformazione con probabile eliminazione di acido cloridrico.

« Nella prima Nota pubblicata sui composti platopirrazolici, ho fatto osservare che quei pirrazoli i quali hanno l'idrogeno metinico nella posizione 4 sostituito da un radicale alchilico, non sono capaci di generare per doppia decomposizione col cloroplatinato sodico i composti dicloroplatopirrazolici corrispondenti. Ho voluto confermare questo fatto, studiando il comportamento dell'1-fenil-4-metilpirrazolo di confronto coll'1-fenil-3-metilpirrazolo.

« Quantità equimolecolari di 1-fenil-4-metilpirrazolo e di cloroplatinato sodico non reagiscono nelle condizioni in cui ho preparato altri consimili composti. Una prolungata ebollizione non ha prodotto altro che una quantità insignificante di resine, ed ho potuto riavere il pirrazolo ed il sale sodico inalterati.

« Invece dall'1-fenil-3-metilpirrazolo ho ottenuto il dicloro-platocomposto.

(1) Rend. Lincei. Serie IV, vol. VIII, p. 163.

(2) Liebig's. Ann. T. CCXIV, p. 320.

« Gr. 0,74 di 1-fenil-3-metilpirrazolo si fecero bollire per 15 a 16 ore con una soluzione di gr. 1,061 di cloroplatinato sodico secco in 500 cc. di acqua. Si depositò una polvere gialla mista ad una piccola quantità di resina. Dalla soluzione filtrata si ricavò ancora una piccola quantità del composto evaporandola a secco a bagno maria e ripigliando il residuo con acqua per eliminare il cloruro di sodio. La reazione fu quantitativa perchè non si riscontrò più cloroplatinato sodico indecomposto. Il nuovo corpo ottenuto si depurò trattandolo con 300 cc. di alcoole assoluto bollente; la soluzione alcolica filtrata si evaporò a secco a bagno maria ed il residuo, dopo trattamento con un po' di etere, si disseccò nel vuoto sull'acido solforico.

« All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1753 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0593 di Platino.

gr. 0,2336 sostanza richiesero cc. 8,2 soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $[C^8H(CH^3)N^2C^2H^5]^2PtCl^2$
Pt	33,77	33,54
Cl	12,46	12,25

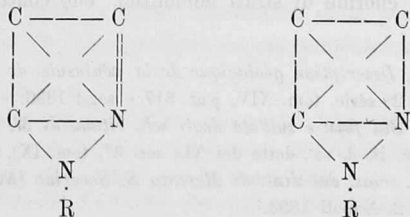
« Il dicloroplatato-1-fenil-3-metilpirrazolo è una polvere giallo-chiara che al microscopio polarizzatore presenta struttura cristallina.

« Con queste esperienze rimane confermato che l'aggruppamento:



ammesso che in questi composti il Platino si colleghi all'Azoto, è quello che in queste condizioni è suscettibile di formarsi.

« Nel caso di pirrazoli sostituiti nella posizione 4 la formazione di dicloroplatato-composti per via secca può essere accompagnata dalla trasposizione del gruppo sostituyente in altra posizione, oppure formarsi aggruppamenti differenti:



che per via umida pare non possano generarsi ».