

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

Chimica. — *Dell'azione della fenilidrazina sull'etilencloridrina* ⁽¹⁾. Nota di UGO ALVISI, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

« In una Nota presentata a questa Accademia nella seduta del 20 dicembre 1891, dopo aver riferito il risultato dell'azione della fenilidrazina sulle dicloridrine e sulla tribromidrina della glicerina ordinaria, accennavo di studiare nello stesso senso il comportamento dell'etilencloridrina. Annunziavo a tal proposito di aver già ottenuta una sostanza gialla cristallina, che fondeva a 164° e si resinificava per azione a caldo dell'acido cloridrico ordinario. Mi è sembrato interessante riprendere lo studio di questa reazione, poichè, se si fosse potuto ottenere per tal via un composto a catena chiusa con due gruppi $\equiv\text{CH}$ e due atomi di azoto, esso avrebbe dovuto necessariamente contenere due gruppi imidici e quindi la reazione avrebbe dovuto procedere diversamente da quella che origina l'1-fenilpirrazolo. Già il prof. Balbiano ⁽²⁾ aveva tentata l'azione della fenilidrazina sull'ossido di etilene, ed aveva ottenuto un composto d'addizione assai instabile, probabilmente l'alcole fenilidrazinetilico $\text{OH}\cdot\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{N}^2\text{H}^2\text{C}^6\text{H}^5$, sul quale non potè proseguire le ricerche poichè decomponevasi violentemente al calore.

« L'etilencloridrina adoperata proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e fu purificata per distillazione, raccogliendo le porzioni bollenti tra 128°-131° (P.° = ebol. = 128° — Wurtz; 131° — Henry). Per un peso molecolare di etilencloridrina feci reagire due p. m. di fenilidrazina, e adoperai precisamente le quantità seguenti:

Etilencloridrina	gr. 10
Fenilidrazina	» 27 (calc. 26,83)
Benzolo	c.c. 50 — 60

« Con quantità maggiori di mescolanza la reazione accade troppo violenta. Si fa bollire il miscuglio in apparecchio a ricadere, munito di tubo a sviluppo di gas, per circa tre ore. Dalla soluzione, divenuta rossastra o torbida, deponesi una sostanza bianca cristallina; svolgonsi, ammoniacca, che aumenta col procedere della reazione, e in ultimo poco gas azoto. Dopo addizione d'etere si lascia a sè il prodotto della reazione per 12 ore, poi si raccoglie su filtro la sostanza cristallina e lavasi con etere. Da quattro preparazioni uguali, cioè da gr. 40 di etilencloridrina, si ottengono così gr. 8,73 di questo prodotto, che viene accuratamente frazionato per cristallizzazione

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

⁽²⁾ Gazz. Chim. It., vol. XVII, pag. 240.

dall'alcole assoluto, e si raccolgono tre porzioni che si comportano identicamente come costituite di cloridrato di fenilidrazina. Infatti dalla loro soluzione acquosa l'idrato potassico libera un olio, che riduce il liquido del Trommer, e gr. 0,2763 di cloridrato, seccato nel vuoto sull'acido solforico, svolsero c.c. 44,7 di azoto, misurati alla temperatura di 8°,1 ed alla pressione barometrica di 757 mm., quindi in 100 parti.

	trov.	calc. per $C^6H^5N^2H^3.Hl$
N	19,41	19,37

« Dalle soluzioni, donde era stato separato il cloridrato di fenilidrazina, si evaporò l'etere e la maggior parte del benzolo, quindi una alla volta vennero riscaldate a bagno di glicerina. Convienne innalzare lentamente la temperatura sino a 120°; riscaldando con rapidità ed a temperatura più alta la reazione accade con violenza e con grande formazione di resine. Appena distillato il benzolo, comincia uno sviluppo di gas e dal miscuglio, che diventa rosso-bruno, separasi una sostanza cristallina, svolgonsi acqua, ammoniacca e un gas, che, per liberarlo da vapori di benzolo, fu poi fatto lentamente passare attraverso un tubo ripieno di trucioli di paraffina. Da tre preparazioni uguali si ottennero c.c. 3600, misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 760 mm., di questo gas, che a tutte le reazioni negative risultò essere azoto; c.c. 2,5 del medesimo all'analisi eudiometrica rimasero inalterati. Così eseguita la reazione dura circa due ore, e quando non c'è più sviluppo di gas, s'innalza la temperatura fino a 140°. Si tratta il prodotto della reazione con etere e si lascia a sè 12 ore; separasi così una sostanza cristallina che si raccoglie su filtro e lavasi con etere. Da quattro preparazioni uguali si ottennero gr. 12 di questo cloridrato che fu accuratamente frazionato per cristallizzazione dall'alcole assoluto.

« Una prima porzione, che pesava gr. 10, insolubile nell'alcole assoluto, era costituita da cloruro d'ammonio.

« Infatti il cloroplatinato, seccato nel vuoto sull'acido solforico, diede all'analisi il seguente risultato:
gr. 0,2855 di sost. lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1250 di platino, quindi in 100 parti.

	trov.	calc. per $(NH^4Cl)^2PtCl^4$
Pt	43,78	44,04

« La seconda e la terza porzione, solubili nell'alcole assoluto, erano costituite da cloridrato di anilina; infatti dalla soluzione acquosa l'idrato potassico separava un olio dell'odore dell'anilina e che dava la reazione di Hofmann per le amidi primarie.

« Il liquido distillato durante la reazione era costituito di goccioline acquose, di benzolo, di anilina e di poca etilencloridrina inalterata, che si

constatò per la precipitazione di AgCl che dava lasciandola a sè con AgNO₃ e HNO₃.

« Le soluzioni eteree riunite, donde furono separati i cloridrati su descritti, si agitarono ripetutamente con una soluzione acquosa di acido ossalico al 10 %, la quale determinò una precipitazione di sostanza cristallina, ridisciogliendosi per agitazione in molta acqua. Le acque ossaliche, contenenti anche un po' di etilencloridrina inalterata, concentrate a bagno-maria, filtrate dalle resine, furono addizionate di idrato sodico, che determinò la separazione di un olio, il quale venne estratto con etere. Distillato l'etere, si ottennero gr. 20 di questa sostanza, che fu sottoposta alla distillazione frazionata. Passò quasi interamente tra 180°-190° e rimasero indietro piccole quantità di un olio, che tendeva a solidificarsi e riduceva rapidamente il cloruro platinico: probabilmente qualcheduna di quelle basi complesse ottenute dal Wurtz (Bull. de la Soc. chim., nouv. ser., tom. XII, p. 190) per azione dell'anilina sull'etilencloridrina. La porzione 180°-190°, rettificata, bolliva a 181°-182°, ed era costituita di anilina. Infatti:

gr. 0,2901 del cloroplatinato di questa base, seccato sul cloruro di calcio, lasciarono dopo calcinazione gr. 0,0945 di platino, quindi in 100 parti:

	trov.	calc. per (C ⁶ H ⁵ NH ² .HCl) ² Pt Cl ⁴
Pt	32,57	32,83

« Dalla soluzione eterea, donde si separò l'anilina, venne eliminato l'etere e si ebbe per residuo un olio rosso bruno, che fu versato in un cristallizzatore. Ben presto si formò un magma cristallino, che fu raccolto su filtro, spremuto alla pompa ed asciugato tra carta. Si ottennero così gr. 20 di prodotto greggio, che si cristallizzò dall'etere, donde si depose in minute scaglie brillanti di un bel colore giallo d'oro e fondenti alla temperatura di 164°-165°,5. Dopo un'altra cristallizzazione dall'etere si ottenne la sostanza che fondeva bene a 169°-170°.

« Questo prodotto, insolubile nell'acqua e nella ligroina, solubile facilmente a caldo e poco a freddo nell'alcole e nel benzolo, umettato con alcole e addizionato di una soluzione acquosa di cloruro ferrico, riscaldando a bagno maria, assume una bella colorazione rosso-sangue, che è estratta dall'etere (reazione generale degli osazoni).

« All'analisi di C, N ed H si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,2124 di sostanza, seccata nel vuoto sul cloruro di calcio, svolsero c.c. 43 di N, misurati alla temperatura di 15° od alla pressione barometrica di 761 mm.

gr. 0,2211 svolsero c.c. 44 di N, misurati alla temp. di 10°,30 ed alla pressione barometrica di 757 mm.

gr. 0,2092 svolsero c.c. 41,9 di N, misurati alla temp. di 9°,2 ed alla pressione barometrica di 749,6 mm.

gr. 0,2756 di sost. diedero gr. 0,7143 di CO² e gr. 0,1540 di H²O, quindi in 100 parti.

	trov.	
N = 23,66	— 23,66	— 23,68
C = 70,68		
H = 6,20		

• Un composto della formola
$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{N} - \text{NHC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH} = \text{N} - \text{NHC}^6\text{H}^5 \end{array}$$

richiede in 100 parti.

N = 23,53
C = 70,59
H = 5,88.

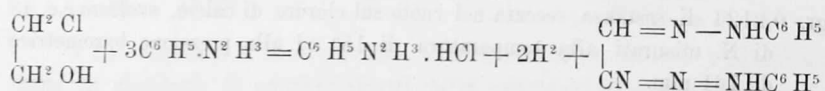
• Dai caratteri e dall'analisi risulta questa sostanza non essere altro che l'osazone ottenuto da E. Fischer (1) per l'azione della fenilidrazina sul gliosale e studiato da Max Pickel (2), e ottenuto dal Pinner (3) per azione della fenilidrazina sull'acido triclorolattico in presenza d'idrato sodico.

• Per conferma preparai il cloridrato come consiglia il Pickel, e l'ottenni in cristallini aranciati fondenti a 154°; determinai inoltre la grandezza molecolare col metodo ebulliscopico di E. Beckmann (4) servendomi del benzolo (costante = 26,7) come solvente:

Concentrazione.	Innalz. termometrico	Coeff. d'innalzamento	Peso molecolare
1,99	0,222	0,111	240 (Cal. 238)

• Il liquido denso rosso-bruno, donde fu separato il gliossalosazone, fu sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale passarono piccole quantità di un olio che dava le reazioni dell'anilina e quella indolica con legno d'abete ed acido cloridrico. Rimasero indietro gr. 10 di una resina pecciosa che solidificò e venne separata per filtrazione dal liquido acquoso, il quale fu concentrato a bagno-maria. Ridotto a piccolo volume si separarono delle goccioline oleose brune, che vennero seccate nel vuoto sull'acido solforico. Quest'olio del peso di circa gr. 14 non era altro che etilenciloridrina inalterata, poichè bolliva quasi interamente tra 127°-129° e precipitava lentamente con AgNO³ in presenza di HNO³.

• Si può quindi concludere che la reazione tra l'etilenciloridrina e la fenilidrazina avvenga secondo la equazione seguente:



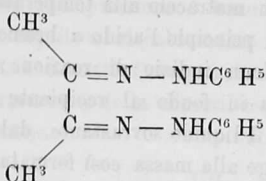
(1) Ber. 17-575.

(2) Liebig's Ann. 232-231.

(3) Ber. 17-2001.

(4) Zeit. für Phys. Chem. V, 4-543 e V, 6-437.

« Importa notare come il Fischer dal bromoetile per azione della fenilidrazina (1) oltre che al prodotto $C^6 H^5, N^2 H^2 (C^2 H^5)_2 Br$, giunse ad un omologo del gliossalosazone e precisamente al composto



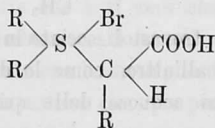
il quale fu anche ottenuto per azione della fenilidrazina sul diacetone corrispondente.

« Mi occuperò ora di studiare nell'istesso senso i derivati dell'amile ».

Chimica. — *Sopra alcune tetine isomere. II. Dimetil α e β propioniltetine* (2). Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

« La presenza di un atomo o gruppo a funzione elettronegativa, residui acidi, ossidrile, alogeni, unito direttamente all'atomo di solfo nelle tetine e nelle solfine sembra condizione indispensabile alla tetravalenza dello solfo. Difatti fino ad ora non si è riusciti ad ottenere corpi dove le quattro valenze dello solfo fossero legate a quattro residui elettropositivi, idrogeno o residui alchilici. Io ho pensato di vedere se anche il carbossile delle tetine avesse un identico ufficio. Se cioè l'allontanarsi maggiormente del carbossile dall'atomo di solfo indebolisse l'affinità col carbonio e l'edificio molecolare fosse incapace d'esistere.

« Si presentava inoltre il caso di vedere se quando l'alogeno si trova in acidi a più di due atomi di carbonio e in posizione α si formassero dei corpi che, per analogia, io continuerò a chiamare tetine. Ed in questo caso si avrebbe la possibilità di avere nella molecola un atomo di carbonio asimmetrico:



« Per questo scopo feci reagire gli acidi α e β bromo propionici sul solfuro di metile.

(1) Ber. 11-613.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.