

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 dell'8 gennaio 1893.*

F. BRIOSCHI Presidente

---

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica* <sup>(1)</sup>.  
Nota II<sup>a</sup> di L. BALBIANO ed O. SEVERINI.

« Abbiamo proseguito le ricerche pubblicate nel luglio <sup>(2)</sup> completando il piano di studio propostoci e siamo arrivati a stabilire la posizione delle catene carbossiliche negli acidi 1-fenil-dicarbopirrazolici.

« L'acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico fusibile a 191°,5-192°,5, che si ottiene coll'ossidazione dell'1-fenil-dimetilpirrazolo avente i gruppi metili vicini, quando viene riscaldato a 230° sviluppa lentamente anidride carbonica e dà l'1-fenil-metilpirrazolo.

« Gr. 7,5 di acido si riscaldarono a bagno d'olio per 20 ore circa alla temperatura di 230°-250°; s'è svolto lentamente anidride carbonica e quando il residuo col raffreddamento rimase liquido, si sospese il riscaldamento.

« La sostanza greggia si sottopose alla distillazione in corrente di vapore, dopo averla sospesa in acqua leggermente alcalina per trattenere tracce di acido non trasformato. Il distillato in corrente di vapore si estrasse con etere ed eliminato lo sciogliente rimase un olio incolore, all'incirca 5 grammi, che alla distillazione passò quasi fino all'ultima goccia alla temperatura di

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

(2) Rend. Acc. Lincei.

254°-255° (termometro nel vapore). Col raffreddamento si rappsre in una massa cristallina formata da aghi lunghi e bianchi che fondono alla temperatura di 37°.

« L'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2765 diedero cc. 42,2 di azoto misurati a 20°,4 ed alla pressione di 762 mm.

« Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato $C^9H^9(CH^3)N^2C^6H^6$
N	17,53	17,72.

« Il punto di ebollizione e di fusione coincidono perfettamente colle costanti dell'1-fenil-3-metilpirrazolo determinate da L. Claisen ed A. Roosen (1).

« Per comprovarlo ne abbiamo preparato il jodometilato e l'acido che ne deriva per ossidazione col permanganato potassico.

#### *Jodometilato.*

« Gr. 1 di fenilmetilpirrazolo si riscaldarono in tubo chiuso a 100° per 5 ore con 1 grammo di joduro di metile.

« Il prodotto della reazione, massa cristallina, venne sciolto in alcole e precipitato con etere. Si ripeté il trattamento e si ottenne la sostanza in cristalli duri, bianchi che fondevano esattamente a 144°.

« Lo stesso punto di fusione ottennero L. Claisen e Roosen.

#### *Acido 1-fenil-3-carbopirrazolico.*

« Grammi 3 di metilfenilpirrazolo vennero sospesi in 500 cc. di acqua contenenti sciolti gr. 2 di idrato potassico, ed alla miscela riscaldata a bagno maria si aggiunsero poco a poco, agitando, grammi 6 di permanganato potassico disciolto in 100 cc. di acqua. Dopo circa 7 ore la miscela essendo scolorita, si distillò in corrente di vapore d'acqua, col quale passarono all'incirca i due terzi dal pirrazolo inalterato.

« Il miscuglio fisso si filtrò dagli ossidi di manganese, si svaporò a piccolo volume, si acidificò con acido cloridrico in leggero eccesso e si estrasse l'acido pirrazolico con etere. Distillato l'etere è rimasto un residuo cristallino che si ricristallizzò dall'acqua bollente. I cristalli asciugati fra carta e disseccati sull'acido solforico diedero all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1116 dettero cc. 14,5 di azoto a 20°,5 ed a 762 mm. di pressione.

« Ossia in 100 parti:

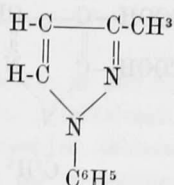
	trovato	calcolato per $C^9H^7(CO^2H)N^2C^6H^6$
N	14,86	14,89.

« L'acido cristallizza in begli aghi setacei, che fondono a 143°, e presentano tutti i caratteri dell'acido 1-fenil-3-carbopirrazolico, ottenuto dall'Andreocci (2) dall'antipirina e da Claisen e Roosen dall'1-fenil-3-metilpirrazolo.

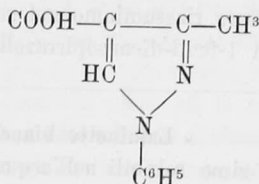
(1) Berl. Bericht 24, p. 1888.

(2) Rendiconti, Lincei, 1891.

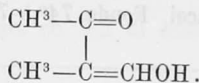
« Le proprietà quindi del iodometilato, del carboacido che nasce all'ossidazione e del pirrazolo stesso dimostrano che si è ottenuto l'1-fenil-3-metilpirrazolo.



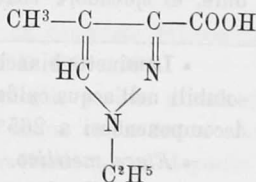
perciò l'acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico, dal quale si origina per eliminazione di anidride carbonica, deve avere la costituzione



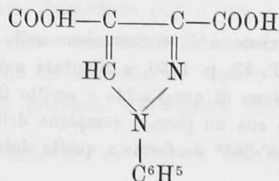
poichè l'1-fenil-dimetilpirrazolo che ha servito a prepararlo contiene i due gruppi metili vicini, essendo partiti del composto



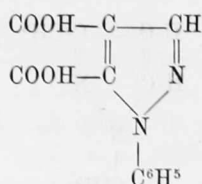
« L'isomeria dell'acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico, che si forma in piccola quantità nell'ossidazione del dimetilpirrazolo, e che ossidandosi ulteriormente si trasforma nello stesso dicarboacido nel quale si converte l'acido 1-fenil-3-metil-4-carbopirrazolico, può essere spiegata collo schema



« Tutti e due questi monocarboacidi metilati conducono al dicarboacido 1-fenil-3-4-dicarbopirrazolico



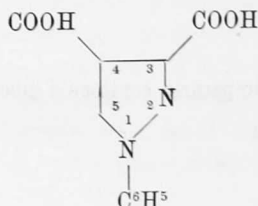
\* Per l'acido dicarbopirrazolico derivante dall'ossidazione dell'1-fenilmetil-etilpirrazolo rimane per esclusione la formola



unica formola che soddisfi alla condizione di derivare da un pirrazolo nel quale i due gruppi alchilici sostituenti siano vicini.

\* Per comodo del lettore riassumiamo nel seguente specchietto le proprietà fisiche dei tre acidi 1-fenil-dicarbopirrazolici.

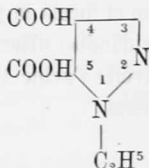
Ac.1fenil-3-4-dicarbopirrazolico.



\* Laminette bianche, madreperlacee, pochissimo solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente e nell'alcool. Fonde decomponendosi a 200°,5.

\* *Etere metilico.* — Aghi lunghi, bianchi, setacei. Fonde 74°,5-75°,5.

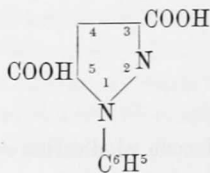
Ac.1fenil-4-5-dicarbopirrazolico.



\* Laminette bianche, madreperlacee, poco solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente e nell'alcool. Fonde decomponendosi a 231°,5.

\* *Etere metilico.* — Belle tavole appiattite, dure, di splendore vitreo. Fonde a 84°,5-85°,5.

Ac.1fenil-3-5-dicarbopirrazolico.



\* Laminette bianche raggruppate a sfera, poco solubili nell'acqua calda, solubili nell'alcole. Fonde decomponendosi a 265°-266° (1).

\* *Etere metilico.* — Lunghi aghi di splendore setaceo. Fonde a 127°-128°.

\* *Amide.* — Piccole tavole monocline. Fonde a 190°.

(1) Per errore di osservazione o di registrazione nella Memoria pubblicata nel Berichte der D. Chem. Gessel. T. 23, p. 1450, e riportata nella Gazzetta Chimica Italiana V. 20, p. 469, il punto di fusione di quest'acido è scritto 255°-266°. Il dott. Severini ha ripetuto ora la determinazione con un piccolo campione dell'acido preparato allora ed ha trovato il punto di fusione 265°-266° conforme a quello determinato da Claisen e Roosen.

« Nella prima Nota abbiamo riferito, che nel tentativo fatto di reazione del bromo libero sull'acido 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico, non successe reazione e l'acido rimase inalterato. Abbiamo ora tentato di far agire sullo stesso acido il bromo in presenza d'idrato potassico. La reazione venne eseguita nelle seguenti condizioni.

« Grammi 1,5 di acido, sciolto in 400 cc. di acqua resa alcalina con gr. 2,5 di idrato potassico, vennero addizionati poco a poco ed a freddo di gr. 5 di bromo, cioè di un eccesso, ed abbiamo adoperato un grande eccesso perchè colla quantità necessaria per la sostituzione di un solo atomo di idrogeno non avviene reazione.

« La miscela, dopo averla abbandonata alla temperatura dell'ambiente per 24 ore, venne acidificata con acido solforico diluito ed estratta con etere. Colla distillazione dell'etere rimase un olio che tosto solidificò. Per depurare l'acido greggio lo si discioglie nella soda diluita, indi si acidifica nuovamente la soluzione filtrata, si estrae con etere ed il residuo dello svaporamento dell'etere si tratta con poco alcoole bollente. L'alcoole scioglie la maggior parte della sostanza e lascia indisciolta una piccola quantità di un olio, che col raffreddamento si rappiglia in una massa solida.

« La soluzione alcoolica deposita col raffreddamento una sostanza, cristallizzata in piccoli aghi giallognoli, che all'analisi diede il seguente risultato: gr. 0,161 di sostanza richiesero cc. 8,2 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $Ag NO^3$ .

« Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^6Br^2O^4N^2$
Br.	40,74	41,02

« S'è formato quindi un composto bibromurato, il quale fonde decomponendosi alla temperatura di 197°-199°.

« L'olio suddetto si scioglie in una grande quantità di alcoole bollente ed aggiungendo in seguito acqua calda fino a che il liquido incomincia ad intorbidarsi. Si ha col raffreddamento un deposito di cristalli aghiformi che fondono a 210°-211° e che sono un miscuglio di mono- e bibromoderivato, perchè contengono il 36, 37 % di bromo, mentre un monobromoacido contiene il 25,72, un bibromo- il 41,02 % di bromo.

« L'acido bibromurato riscaldato per 7 ore a 240°-255° sviluppa anidride carbonica e lascia quale residuo un bibromofenilpirrazolo, che si depura mediante distillazione in corrente di vapore e cristallizzazione del composto distillato dall'alcoole acquoso. All'analisi diede il seguente risultato:

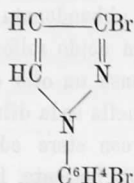
gr. 0,1474 di sostanza richiesero cc. 9,8 di soluzione  $\frac{N}{10}$  di  $Ag NO^3$ .

\* Ossia in 100 parti :

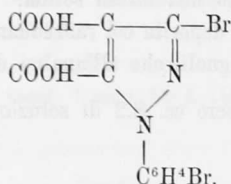
	trovato	calcolato per $C^6H^4Br^2N^2$
Br.	53,12	52,98

\* Questo dibromofenilpirrazolo cristallizza in aghetti bianchi setacei insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcool freddo, solubili nell'alcool caldo e nell'etere. Fonde a  $74^\circ$ .

\* Il composto se contiene, come è molto probabile, l'atomo di bromo nel nucleo pirrazolico, lo contiene al posto dell'atomo di idrogeno 3, cioè dev'essere rappresentato dallo schema :



derivando dall'acido bicarbossilico bibromurato



**Fisico-chimica.** — *Sulla questione del potere rifrangente per un raggio d'onda infinita.* Nota del Corrispondente NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Matematica.** — *Sugli aggruppamenti tripli di coniche coordinate alla quartica piana.* Nota III di ERNESTO PASCAL, presentata dal Socio CREMONA.

\* Nell'ultima Nota ho compiuto lo studio delle terne di coniche contenenti almeno una coppia di 1<sup>a</sup> specie. Ho trovato che ne esistono sei diverse, e di ciascuna specie ho indicato le proprietà geometriche.

\* In questa nuova Nota mi propongo di completare lo studio di tutte le possibili terne studiando cioè quelle che contengono tutte coppie di 2<sup>a</sup> specie.