

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

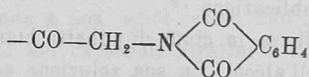
2°) per la lega irreversibile al 22 % il passaggio avviene invece assai lentamente attraverso un intervallo di temperatura che, dal punto di vista del comportamento magnetico, è caratterizzato dal fatto singolare che la lega vi si può trovare allo stato ferromagnetico oppure allo stato paramagnetico, a seconda che a questa temperatura giunga per temperature crescenti o decrescenti;

3°) per entrambi i due tipi di leghe la temperatura alla quale avviene la variazione nell'andamento della curva della tensione-limite corrisponde a quella del nichel;

4°) l'analogia fra comportamento elastico e comportamento magnetico, già messa in evidenza nel nichel, si presenta anche nelle tre leghe studiate di questo metallo col ferro. Resta da assodare il comportamento delle altre leghe, sia per piccole percentuali di nichel, sia per grandi, ed in specie per quelle nell'intorno dell'80 % Ni che, come risulta dalle ultime ricerche di carattere magnetico, costituisce un'altra zona di singolarità per tutte le proprietà di queste leghe.

Chimica. — *Acidi β-ossi-chinolin-γ-carbonici* (1). Nota di S. BERLINGOZZI e G. B. CAPUANO, presentata dal Socio A. PIUTTI (2).

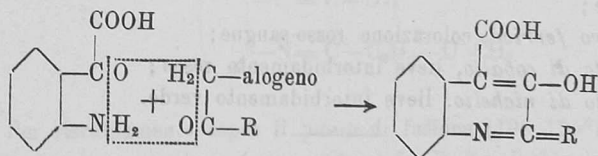
In una precedente pubblicazione (3) furono descritti, da uno di noi, alcuni acidi β-amino-chinolin-γ-carbonici ottenuti dalla condensazione dell'acido isatinico con composti del tipo



e successiva eliminazione del residuo ftalico.

Nella stessa Nota furono pure descritti i corrispondenti acidi β-ossi-sostituiti, provenienti dall'azione dell'acido nitroso sugli amino-derivati.

Era prevedibile che alla sintesi di questi acidi β-ossi-chinolin-γ-carbonici si potesse arrivare anche direttamente condensando, in presenza di alcali, acido isatinico e chetoni contenenti il gruppo $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{alogeno}$



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica organica e farmaceutica della R. Università di Napoli.

(2) Presentata nella seduta del 30 maggio 1924.

(3) Atti R. Accad. Lincei [V], 32, II, 403 (1923).

con procedimento analogo a quello seguito in precedenti ricerche per la preparazione di alcune β -ossi-chinoline (¹).

Abbiamo perciò effettuato diverse prove in questo senso, al principale scopo di generalizzare il suddetto procedimento; e i risultati hanno confermato le previsioni. Facendo agire sull'acido isatinico il cloro-acetone e l' ω -bromo-acetofenone, sono stati ottenuti composti perfettamente identici agli acidi α -metil- ed α -fenil- β -ossi-chinolin- γ carbonici, già preparati attraverso i derivati β -ftalimidici. Un composto analogo abbiamo poi ricavato condensando l'acido isatinico col p-cloracetil-anisolo.

Tutti questi acidi chinolinici perdono facilmente CO₂ per riscaldamento sopra il punto di fusione, trasformandosi assai nettamente nelle corrispondenti chinoline; essi danno sali con le basi, mentre con gli acidi non formano sali stabili.

PARTE SPERIMENTALE.

Condensazione dell'acido isatinico col cloro-acetone. Gr. 1.5 di isatina sono trattati, a caldo, con 100 cc. di NaOH ^N/₁₀. Dopo raffreddamento, si aggiungono alla soluzione limpida 10 cc. di idrato sodico al 33 % e poi circa 1 gr. di cloroacetone. Si agita bene e si lascia in riposo per alcuni giorni; dopo di che si acidifica con acido acetico e si ottiene così un precipitato giallo polverulento, il quale, purificato da molto alcool bollente, si presenta in polvere microcristallina colorata in giallo-canario che verso 230° si decompone trasformandosi in una massa grigia fusibile a 260°. Il composto mostra tutti i caratteri dell'acido α -metil- β -ossi-chinolin- γ -carbonico, già descritto in altra pubblicazione (²).

Il sale sodico cristallizza in ciuffi di aghetti bianchi solubilissimi nell'acqua, meno solubili nell'alcool. La sua soluzione acquosa dà con

Nitrato d'argento, precipitato bianco solubile in ammoniaca;

Cloruro di bario, intorbidamento bianco;

Solfato ramico, precipitato giallo-chiaro che non si altera apparentemente nemmeno all'ebullizione;

Cloruro mercurico, lieve inalbamento, poi precipitato bianco fioccoso;

Acetato neutro di piombo, precipitato bianco fioccoso insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro ferrico, colorazione rosso-sangue;

Nitrato di cobalto, lieve intorbidamento roseo;

Solfato di nichelio, lieve intorbidamento verde.

Condensazione dell'acido isatinico con l' ω -bromo-acetofenone. Si ottiene in modo analogo a quello precedentemente descritto per il cloro-acetone.

(¹) Cfr. Gazz. chim. ital., 53, I (3) 1923.

(²) Cfr. Atti R. Accad. Lincei [V], 32, II, 405 (1923).

Il prodotto che se ne ricava risulta identico all'acido α -fenil- β -ossi-chinolin- γ -carbonico descritto in altra Nota (1).

Il sale sodico cristallizza in aghetti lievemente colorati in giallo-pagliarino, solubilissimi nell'acqua, meno solubili nell'alcool. La soluzione acquosa di questo sale dà con

Nitrato d'argento, precipitato bianco fioccoso, solubile in ammoniaca;

Cloruro di bario, precipitato biancastro, poco solubile anche all'ebullizione:

Solfato ramico, precipitato giallo-verde che all'ebullizione imbrunisce leggermente;

Cloruro mercurico, lieve intorbidamento bianco;

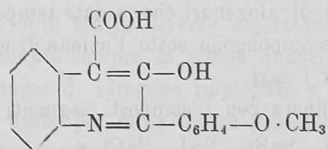
Acetato neutro di piombo, precipitato giallo fioccoso, insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro ferrico, colorazione rosso-sangue;

Nitrato di cobalto, precipitato giallo-fioccoso, poco solubile anche a caldo;

Solfato di nichelio, precipitato giallo-verde, insolubile anche all'ebullizione.

Condensazione dell'acido isatinico col p-cloracetil-anisolo. Nelle condizioni precedentemente descritte si ottiene un prodotto polverulento giallo, pochissimo solubile nell'acqua e nell'etere, discretamente solubile nell'alcool bollente, dal quale si purifica. Si presenta in rosette lucenti colorate in giallo-oro che fondono, con decomposizione, verso 190° dando luogo ad una massa giallo-chiara, che fonde a sua volta verso 240°. Il composto si scioglie a freddo nelle soluzioni dei carbonati alcalini e ne riprecipita per acidificazione. La sua soluzione alcoolica è intensamente fluorescente; con cloruro ferrico dà una colorazione rosso-fegato che scompare per aggiunta di acido cloridrico. L'analisi del composto sopradescritto dette risultati concordanti con la composizione dell'acido α -(para-metossi-fenil)- β -ossi-chinolin- γ -carbonico:



Per riscaldamento sopra il punto di fusione (190-195°), si ottenne abbastanza nettamente la α -(para-metossi-fenil)- β -ossi-chinolina descritta in altra pubblicazione (2).

(1) Cfr. Atti R. Accad. Lincei [V], 32, II, 406 (1923).

(2) Cfr. Gazz. Chim. ital, 53, I, 10 (1923).

Il sale sodico cristallizza in prismetti appena colorati in giallo-paglierino, solubili nell'acqua, meno nell'alcool. La soluzione acquosa dà con

Nitrato d'argento, precipitato gialletto fioccoso, solubile in ammoniaca;

Cloruro di bario, precipitato bianco fioccoso, insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro mercurico, precipitato giallo-paglierino;

Acetato neutro di piombo, precipitato giallo-canario, insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro ferrico, colorazione rosso-fegato;

Nitrato di cobalto, precipitato giallo-aranciato;

Solfato di nichelio, precipitato giallo-verde brillante.

Chimica. — *Sulla riducibilità di alcuni alogenuri metallici a mezzo dell'idrogeno* ⁽¹⁾. Nota di F. DE CARLI, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO ⁽²⁾.

Ricerche eseguite, e tuttora in corso in questo Istituto ⁽³⁾ hanno messo in evidenza che l'equilibrio di riduzione di numerosi alogenuri corrispondente alla reazione $MX + H = M + HX$ (dove « M » rappresenta un elemento qualunque, ed X uno dei tre alogeni, cloro, bromo, jodio), può venire spostato continuamente nel senso della formazione di M in presenza di sostanze metalliche le quali assorbono superficialmente M.

La reazione pertanto si presta alla preparazione di strati superficiali, con le più svariate composizioni e proprietà su pezzi metallici di ferro, nickel, rame, alluminio e loro leghe.

Evidentemente le condizioni più opportune di questa reazione dipendono, fra l'altro, dalla maggiore o minore facilità con cui questi alogenuri si riducono a temperature elevate per azione dell'idrogeno.

Gli equilibri che si stabiliscono nei singoli casi sono attualmente oggetto di esame quantitativo in questo stesso Istituto, a me pertanto è sembrato opportuno acquistare una idea qualitativa e comparativa del fenomeno, determinando le proporzioni di alogenuri che, a date temperature, mantenute rigorosamente costanti, si scompongono sotto l'azione di una quantità di idrogeno sempre eguale in tutti i casi.

Ho sperimentato finora con i composti seguenti:

$SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 , $SnCl_2$;

$CuCl_2$, $CuBr_2$;

Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , Cu_2J_2 ,

$PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 ;

$CoCl_2$, $CoBr_2$.

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

⁽³⁾ N. Parravano e C. Mazzetti, Atti del 1° Congresso Nazionale di chimica pura ed applicata. Roma, 1923, pag. 260.