ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO. CCXCI. 1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

tempo il liquido si intorbida, ed agitando con bacchetta di vetro si facilita la formazione di un composto cristallino, che si raccoglie sopra filtro alla pompa.

- " Siccome anche in questo caso, come per quello dell'anidride acetica, il composto formatosi ha ancora proprietà basiche, così esso si separa allo stato salino.
- « Questo composto si altera all'aria con grande facilità, si scioglie nell'acqua specie a caldo, e nell'acido acetico colorando il liquido fortemente in giallo.
- La soluzione acetica decomposta con acido picrico forma un picrato dapprima oleoso, ma che poi agitando si separa allo stato cristallino.
- " Cristallizzato più volte dall'alcool si presenta sotto forma di aghetti rossi, il cui colore ricorda quello dell'acido cromico. Essi rammolliscono fortemente a 204° e fondono con decomposizione a 208°-209°.
- " L'analisi condusse a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:

C24 H22 N6 O7.

0,2127 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0910 gr. di $\rm H_2\,O$ e 0,4423 gr. di $\rm CO_2.$

" Sopra 100 parti:

" Certamente anche l'anidride ftalica (¹) ed il cloruro di benzoile (²) cimentati in opportune condizioni con la trimetildiidrochinolina, sarebbero capaci di fornire composti analoghi a quelli che E. Fischer ottenne partendo dal metilchetolo. Io credo però che le reazioni sopra citate siano sufficienti per stabilire in modo sicuro l'analogia di comportamento della diidrochinolina da me studiata, con quello degli indoli".

Chimica. — Azione dell'etilenediammina sopra alcuni acidi bicarbossilici (3). Nota di F. Anderlini, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

- « Nella Nota in cui ho descritto l'azione della etilenediammina sopra le anidridi di acidi bicarbossilici ho fatto un cenno intorno ad un lavoro di A. Mason (4), eseguito fin dal 1887, sull'azione dell'etilenediammina sull'acido suc-
 - (1) Liebig's Annalen 242, 381.
 - (2) Berl. Berichte XX, 815.
 - (3) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.
 - (4) Chem. Soc. 28, p. 10.

cinico, dove è descritto un prodotto di addizione di questi due corpi ed un prodotto di condensazione.

Lo studio, da me intrapreso sulle anidridi, mi condusse per necessità di cose a darvi maggior espansione coll'iniziare sopra altri acidi bicarbossilici delle analoghe esperienze che, come era da attendersi, collimano nei risultati con una parte di quelle del Mason, salvo che modificai il metodo di preparazione che permette di ottenere dei prodotti purissimi assai rapidamente. Nel presente scritto mi limito a dare la descrizione dei prodotti di addizione di alcuni acidi coll'etilenediammina non per altro scopo che di prendere data, riserbandomi di riferire ad altro tempo sui prodotti di condensazione che si ottengono, perchè, oltre al richiedere un tale studio un tempo considerevole, rende più penoso il lavoro la circostanza che la etilenediammina ha un prezzo commerciale elevato, e si deve quindi restringere a piccole proporzioni le quantità da impiegarsi per ogni saggio.

"Per quanto riguarda la natura dei prodotti di addizione che si ottengono, non vi ha dubbio che non si tratti di veri sali, perchè bastano gli acidi minerali diluiti per decomporli e mettere in liberta l'acido organico con formazione del sale ad acido inorganico della base, come lo provarono le esperienze dirette.

"Tutti i composti più avanti descritti furono ottenuti mescolando le soluzioni in alcole assoluto delle quantità molecolari degli acidi coll'etilene-diammina; si formano in tutti i casi, con sensibile sviluppo di calore, dei precipitati poco o punto ridisolubili nell'alcole freddo, insolubili tutti nel benzolo e nell'etere, solubilissimi nell'acqua invece, dalla quale, se la soluzione è sufficientemente concentrata, per lo più vengono precipitati dall'alcole assoluto. Tutti, scaldati in tubo capillare, si fondono con decomposizione.

Succinato di etilenediammina.

"Fu preparato questo composto da Mason (¹) facendo reagire i due componenti, acido e base, in soluzione acquosa e cristallizzando da questa il sale. Io ottenni lo stesso composto, mescolando invece le soluzioni alcoliche, sotto forma di un precipitato bianco, voluminoso, che si separò dal liquido immediatamente; il quale raccolto su di un filtro, lavato con alcole assoluto e da questo liberato in massima parte venne sciolto nell'acqua e riprecipitato con alcole assoluto in forte eccesso e di nuovo raccolto su filtro, lavato e seccato nel vuoto sull'acido solforico. In tali condizioni ottenni una massa formata di cristalli microscopici, bianchissima leggera e friabile. Siccome presentava un punto di fusione più elevato (195° con decomposizione) del corpo preparato dal Mason poteva esservi dubbio sulla identità dei due prodotti, però

⁽¹⁾ Lavoro citato.

i cristalli di aspetto prismatico, ottenuti dalla soluzione acquosa, e l'analisi tolgono ogni dubbio intorno all'identità.

" Infatti:

0,1676 gr. di sostanza diedero 0,2468 gr. di $\rm CO^2$ e 0,1182 gr. di $\rm H^2\,O.$ " In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ² H ⁴ (CO ² H) ² .(H ² N) ² C ² H ⁴
C	40,16	40,44
H	7,83	7,87

" La differenza nel punto di fusione ritengo si possa spiegare riflettendo che qui trattasi di sostanza decomponibile al punto di fusione, per cui difficilmente più osservazioni sono concordanti, perchè il punto di fusione dipende in simili casi anche dalla rapidità del riscaldamento; inoltre si può ammettere che i cristalli ottenuti da una soluzione acquosa possono trattenere un po' di acqua interposta che ne abbassa il punto di fusione.

Malato di etilenediammina.

"Quando si mescolano le soluzioni alcooliche piuttosto concentrate dell'acido malico e di etilenediammina si separa un precipitato oleoso che rende lattiginoso il liquido, ma dopo qualche tempo si formano dei cristalli minuti ed il liquido chiarisce. La sostanza solida venne raccolta dopo circa 12 ore di riposo, lavata con alcole assoluto contenente etere e finalmente sciolta nell'alcole a caldo. Pel raffreddamento si separarono dei cristalli minutissimi che, seccati nel vuoto accanto all'acido solforico, vennero sottopposti all'analisi, i cui numeri concordano colla formola:

C² H³ (OH) (CO² H)² . (NH²)² C² H⁴

0,2136 gr. di sostanza diedero 0,2900 gr. di $\mathrm{CO^2}$ e 0,1394 gr. di $\mathrm{H^2}$ O.

" In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ⁶ H ¹⁴ O ⁵ N ²
C	37,02	37,11
H	7,25	7,21

" Il malato di etilenediammina è quasi insolubile nell'alcole assoluto freddo, più solubile a caldo dal quale cristallizza in piccoli cristallini scolorati che fondono decomponendosi a 198°. È insolubile nell'etere e benzolo.

Fumarato di etilenediammina.

"Le soluzioni dell'acido fumarico e dell'etilenediammina in questo caso furono piuttosto diluite (1,16 gr. di acido; 0,60 gr. di base in circa 80 gr. di alcole). Si formò un voluminoso precipitato che venne depurato nello stesso

modo dei precedenti e così pure anche seccato. I risultati dell'analisi conducono alla formula:

 ${
m C^2~H^2~(CO^2~H)^2~.~(H^2~N)^2~C^2~H^4}$

0,2156 gr. di sostanza diedero 0,3220 gr. di $\rm CO^2$ e 0,1336 gr. di $\rm H^2$ O. $_{\rm u}$ In 100 parti:

	trovato	. calcolato per C ⁶ H ¹² O ⁴ N ²
C	40,73	40,90
Н	6,88	6,81

"Preparato in tal modo il fumarato di etilenediammina è una polvere cristallina insolubile nell'alcole, anche a caldo, nell'etere e nel benzolo, solubile nell'acqua da cui si ottiene in cristalli scolorati: fonde con decomposizione rapida a 210°.

Maleato di etilenediammina.

" Preparato questo sale come i precedenti, venne depurato per cristallizzazioni dall'alcole bollente, seccato nel vuoto ed analizzato diede numeri concordanti colla formola:

 ${
m C^2~H^2~(CO^2~H)^2~(NH^2)^2~C^2~H^4}$

0,2151 gr. di sostanza diedero 0,3218 gr. di CO² e 0,1270 gr. di H² O. $_{\circ}$ In 100 parti:

	trovato
C	40,87
H	6,95

Ftalato di etilenediammina.

« Non differì il modo di preparazione del ftalato di etilenediammina da quello seguito per preparare il fumarato in nessun particolare. I numeri richiesti per la formola

C6 H4 (CO2 H)2 . (NH2)2 C2 H4

concordano con quelli dell'analisi seguente:

0,1947 gr. di sostanza diedero 0,3774 gr. di $\mathrm{CO^2}$ e 0,1128 gr. di $\mathrm{H^2}$ O.

" In 100 parti:

	trovato	calcolato per C10 H14 O4 N2	
C 52,92		53,09	
H	6,43	6,19	

 $^{\omega}$ Polvere cristallina, bianca, insolubile nell'alcole assoluto freddo e caldo, nell'etere e nel benzolo, solubile nell'acqua da cui si separa in cristalli scolorati. Preparato questo sale nel modo sopra descritto fonde con viva decomposizione a $225^{\circ}-227^{\circ}$ in un liquido giallo $^{\circ}$.