## ATTI

DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

## RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

- Le determinazioni fatte sono riassunte in questa serie:

t	x	A - x	x:A - x	Ac	l t	x	A - x	x:A-x	Ac
3	7.23	1,90	3,805	1.268	7	8,03	1,10	7,244	1,035
4	7.55	1,58		1.194	8	8,12	1,01	8,041	1,005
5	7.81	1.32	5,917	1.183	9	8,22	0,91	9,035	1,004
6	7,91	1,22	6,483	1,081	10	8,31	0,82	10,14	1,014
				Ac = 1	,098				

• Da queste determinazioni risulta adunque che l'influenza del gruppo metilico, nelle diverse toluilsuccinimmidi varia a seconda della posizione del gruppo metilico rispetto al punto dove è unito il residuo della succinimmide; e precisamente, il composto orto è più stabile degli altri, ciò che del resto per analogia si doveva prevedere:

orto		toluilsuccinimmide	Ac	0,8558	
	meta	,	,	1,098	
	para	,	,	1,12	

- L'influenza che esercitano i gruppi alcoolici sostituenti l'idrogeno del fenile della fenilsuccinimmide in rapporto colla loro posizione, risulterà più ancora evidente quando questi gruppi saranno più d'uno. Per dimostrarlo, uno di noi è ora occupato, insieme al Signor A. Lotti, a studiare la stabilità delle sei xililsuccinimmidi isomere.
- Diremo ancora che da ricerche preliminari fatte da uno di noi, risulta che la posizione dei gruppi sostituenti nel nucleo benzenico esercita una notevole influenza anche su di altre reazioni; come ad esempio sul processo di acetilazione delle basi aromatiche e sulla velocità di decomposizione dei loro derivati acetilici. Su di queste ricerche verrà riferito quanto prima a questa Accademia =.

Chimica. — Sopra l'Ipnoacetina (1). Nota del dott. G. Vignolo, presentata dal Socio Cannizzaro.

• Il metodo più semplice per la preparazione degli eteri del paramidofenolo, consiste nel fare agire il paranitrofenolo allo stato di composto alcalino con gli ioduri o bromuri dei radicali alcoolici che si desiderano eterificare. Ottenuto un etere del paranitrofenolo si passa facilmente, per riduzione, all'etere corrispondente del paramidofenolo, e, da questo, mediante azione dell'anidride o dell'a. acetico, al relativo composto acetilico.

Partendo dal fatto che l'acetofenone bromurato o bromacetilbenzina  $C^6\ H^5$ . CO .  $CH^2$  . Br può in certe condizioni comportarsi come un bromuro

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università di Genova.

alchilico (¹) ossia come se fosse il bromuro dell'alcool benzoilcarbinol  $C^6\ H^5$ .  $CO\ .CH^2$ . OH, mi sono proposto di preparare l'acetofenonacetilparamidofenoletere ovverosia il composto rappresentato dalla formola:

$$\begin{array}{c|c} C^6H^4 & CO \cdot CH^2 \cdot CO \cdot C^6H^5 \\ & H \\ & CO \cdot CH^3 \end{array}$$

" I passaggi necessari per ottenere questa sostanza avrebbero dovuto essere i seguenti: per azione del paranitrofenolo in soluzione alcalina sull'acetofenone monobromato preparare l'acetofenonparanitrofenoletere; per riduzione passare all'acetofenonparamidofenoletere e da questo al composto acetilico.

$$\begin{array}{c} C^{6} \, H^{4} \\ NO^{2} \\ \end{array} + Br \cdot CH^{2} \cdot CO \cdot C^{6} \, H^{5} \\ = C^{6} \, H^{4} \\ NO^{2} \\ \end{array} + Br \cdot CH^{2} \cdot CO \cdot C^{6} \, H^{5} \\ + 3 \, H^{2} = C^{6} \, H^{4} \\ NH^{2} \\ \end{array} + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ \end{array} + CH^{3} \cdot CO \cdot CH^{3} \\ + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ + CH^{3} \cdot CO \cdot OH = C^{6} \, H^{4} \\ + CH^{3} \cdot$$

- " Senonchè, atteso la natura del gruppo alcoolico, poteva prevedersi difficile il passaggio dal nitrocomposto al composto amidico senza influenzare in qualche maniera il gruppo CO di natura chetonica. E difatti il Mühlau (²) il quale ottenne l'acetofenonparanitrofenoletere, già aveva constatato che operandone la riduzione con a. cloridrico e stagno non si ottiene già il composto amidico, ma solo dei prodotti di decomposizione, tra i quali acetofenone o ipnone e paramidofenolo.
- "Atteso quindi l'impossibilità di preparare l'acetofenonparamidofenoletere con questo mezzo, tentai di ottenerlo facendo reagire in condizioni diverse il paramidofenolo in soluzione potassica coll'acetofenone monobromato, partendo dal fatto che sebbene gli amidofenoli non formino sali cogli alcali, pure si sciolgono in essi senza decomposizione, e che sostanze analoghe possono essere preparate per analoga reazione. Infatti tra i metodi che

possono fornire la fenetidina  $\dot{C}^6$   $H^4$   $\stackrel{O.~C^2}{\sim}$   $H^5$  è indicata la reazione del pa-

ramidofenolo in soluzione alcalina sopra un eccesso di bromuro di etile.

<sup>(1)</sup> V. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1882, 2497.

<sup>(2)</sup> V. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1882, 2497.

Ma tutte le prove dirette in questo senso, e tutte le altre che furono tentate, non poterono sortire alcun effetto.

Nondimeno, mediante un metodo speciale, che descriverò più tardi, mi venne dato di ottenere il composto acetilico dell'acetofenonparamidofenolo, composto nel quale l'idrogeno dell'ossidrile fenico è sostituito dal radicale dell'acetofenone monobromato o bromacetilbenzina. Questa sostanza rappresenta l'acetofenonacetilparamidofenoletere, la composizione del quale è espressa dalla formola:

Il prodotto puro, cristallizzato e disseccato nel vuoto, diede i seguenti risultati all'analisi:

gr. 0,2309 diedero gr. 0,1243 di acqua e gr. 0,6046 di a. carbonica

gr. 0,3002 diedero gr. 0,1580 di acqua e gr. 0,7891 di a. carbonica

gr. 0,3209 diedero gr. 0,1694 di acqua e gr. 0,8405 di a. carbonica

gr. 0,3594 diedero cc. 16,5 di azoto a T. 26°,4, P. 763,3 corrispondenti a cc. 14,86 a T. 0° e P. 760, ed in peso a gr. 0,01809

gr. 0,3547 diedero cc. 16,8 di azoto a T. 27°,4 e P. 763,3 corrispondenti a cc. 14,61 a T. 0° e P. 760 ed in peso a gr. 0,018319

## Donde:

luc.							
	trovato	0/0		1	nedia	$^{ m calcolato}_{ m per}$ $^{ m C^{16}}$ $^{ m H^{15}}$ $^{ m NO^3}$	
C	71,41	71,67	71,43		71,50	71,37	
Н	5,98	5,84	5,86		5,89	5,57	
N				5,04 5,16	5,10	5,20	

- L'acetofenonacetilparamidofenoletere cristallizza in laminette trasparenti, sottili, di splendore madreperlaceo, leggermente untuose al tatto. Al microscopio si presenta sotto forma di esagoni irregolari, isolati. Nelle forme più numerose, due lati opposti sono molto più sviluppati dei rimanenti. Non contiene acqua di cristallizzazione. Infatti gr. 0,2309 di sostanza disseccati a 100° per un'ora, non subirono che una perdita in peso di gr. 0,0008, e, per successivo riscaldamento di mezz'ora a 110°, la perdita totale in peso non aumentò che a gr. 0,0009. Fonde intorno a 160° con decomposizione in un liquido giallo-bruno. È quasi insolubile nell'acqua e nell'etere, a freddo ed a caldo; pochissimo solubile nel cloroformio, solfuro di carbonio e benzolo. È notevolmente solubile nell'etere acetico e specialmente a caldo tanto nell'alcool ad 85° che in quello assoluto.
  - " A questa sostanza venne dato il nome di Ipnoacetina. Amministrata

alla dose di gr. 0,20 a 0,25, manifesta nell'uomo azione ipnotica ed antitermica, ossia l'azione combinata dell'acetofenone o ipnone e dell'amidofenolo. Nella Clinica di questa Università, diretta dal prof. E. Maragliano, si stanno attualmente continuando le esperienze sopra gli effetti di questa sostanza, e sull'esito delle medesime riferirò in un'altra Nota 7.

P. B.