

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Il bromo-etilato si prepara col bromuro d'etile ed il fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 nelle stesse condizioni accennate pel jodio-etilato e si purifica per cristallizzazioni dall'acqua e dall'alcool.

Il bromo-etilato cristallizza in grossi prismi, fusibili a 222°-224°; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool bollente; è quasi insolubile nell'etere e non ingiallisce alla luce. Riscaldato al punto di fusione si scinde in bromuro di etile (che fu condensato con ghiaccio ed identificato) e fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 (che fu identificato col punto di fusione e l'esame delle sue proprietà caratteristiche); dalla seguente determinazione risulta che tale decomposizione è parziale:

gr. 1,4760 di bromo-etilato perdono, al punto di fusione, gr. 0,3665 di $\text{Br C}^2\text{H}^2$: cioè 24,8 per %, mentre la quantità di bromuro d'etile contenuta nel bromo-etilato è 40,6 per %.

La determinazione di bromo conferma la formola assegnata al bromo-etilato:

gr. 0,1486 di sostanza, seccata a 100°, danno gr. 0,1020 di AgBr
 calcolato per $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{Br}$ trovato
 Br 29,78 29,21

Per la struttura dei composti pirrodiazol-alchil-ammonici rimane sempre da stabilire a quale dei tre atomi di azoto del nucleo pirrodiazolico



si aggiungono i composti alogenati alcoolici, oppure se per tale addizione sparisce uno dei due doppi legami.

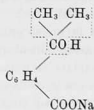
Chimica. — *Sulla scissione delle ftalidi per azione degli alcali caustici* (1). 2ª Nota di PIETRO GUCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

In una Nota pubblicata nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (2), ho dimostrato che il sale sodico della dimetilftalide, l'orto-ossisopropilben-

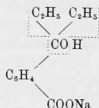
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Siena. Aprile, 1897.

(2) V. I, 2º sem. ser. 5ª.

zoato sodico, si scompone col calore in benzoato e acetone secondo lo schema



Ora mi sono proposto di studiare se il sale sodico della dietilfaldide si scompone in modo simile dando benzoato e dietilchetone (pentan3one) secondo lo schema



Ho preparato la dietilfaldide col processo seguito da Kothe (1); a tale scopo ho mischiato intimamente l'anidride ftalica (p. eboll. 275-276° • B = 730 •) passata per setaccio (gr. 65) con polvere di zinco, privata, il meglio possibile, dell'ossido di zinco e dell'umidità (gr. 150). Al miscuglio, introdotto in un palloncino, ho aggiunto il joduro d'etile (gr. 145) seccato col cloruro calcico di recente fusione e poi, congiunto il palloncino con un refrigerante a refluxo munito di chiusura a mercurio (colonna di cm. 3), ho scaldato a bagnomaria finchè ha rifiuto joduro di etile. È occorso un riscaldamento di circa 36 ore.

Solo in ultimo ha gorgogliato per il mercurio qualche po' di quegli idrocarburi di cui il Kothe stesso fa menzione nella sua citata Memoria.

La massa, diventata compatta e friabile, fu polverizzata e sottoposta alla distillazione colla corrente del vapor d'acqua finchè passarono gocce oleose.

Dal distillato, che era circa tre litri, venne estratta la sostanza per mezzo dell'etere e seccata poi col cloruro calcico fuso di recente. Pesava gr. 9,1.

Il Kothe, per la stessa quantità di anidride ftalica, avrebbe ottenuto gr. 6,5 di composto grezzo.

La dietilfaldide così preparata era simile a quella descritta da Kothe, cioè un olio giallognolo che è distillato quasi tutto fra 209-216° sotto la pressione di 210 mm.

La dietilfaldide, a differenza della dimetilfaldide, stenta molto a sciogliersi nelle soluzioni degli alcali caustici, benchè concentrate e calde, tantochè

(1) Ann. 248, 67.

scaldandola gradatamente con esse in una stortina n'è sempre distillata quasi tutta col vapor d'acqua e, solo oltre i 150°, una parte s'è scomposta dando l'odore dei chetoni.

Osservato ciò, ho introdotto in una stortina la dietilftalide (gr. 3) con soda caustica pura (gr. 8) e vi ho aggiunto acqua tanto che la soda si fondesse verso 150°. Ho congiunto la stortina con un collettore munito di tubo con bolle ad acqua e poi l'ho scaldata a bagno d'olio raffreddando il collettore con ghiaccio. Fra 160-200° la reazione è stata assai viva, distillando un liquido che nel collo della storta formava strie scolorate con goccioline giallognole di ftalide inalterata. Verso 300° è cessato ogni segno di reazione rimanendo nella storta un residuo solido gialliccio.

Non si è svolto mai gas.

Il liquido raccolto, separato dalla ftalide inalterata, la quale era circa gr. 1,3, con due distillazioni sulla barite fornì il dietilchetone, che riduceva energicamente il nitrate d'argento ammoniacale, si combinava assai male col bisolfito sodico e bolliva a 99-102° (B = 733). La sua densità di vapore, determinata col metodo di Meyer, è risultata = 40,1 (H = 1): difatti da gr. 0,0499 di sostanza furono spostati c.c. 14,7 d'aria misurati a t 12°,2 e a B 730,5.

Il residuo solido della distillazione colla soda venne sciolto nell'acqua e dalla soluzione, acidulata con acido cloridrico, ottenni, estraendo coll'etere, una materia gialliccia cristallina. Questa materia fu sciolta nell'acqua calda e dalla soluzione, decolorata con carbone animale, si separò per raffreddamento un precipitato voluminoso in lamelle cristalline che raccolsi, lavai con acqua fredda e feci essiccare nel vuoto. Pesava gr. 0,24, si fondeva a 121-121°,5 come l'acido benzoico e di questo aveva tutti i caratteri e le proprietà.

Trattai le acque madri e quelle di lavatura di quest'acido benzoico con etere dal quale ottenni un residuo, che cristallizzato dall'acqua e seccato nel vuoto pesava gr. 0,25. Esso però si fondeva fra 121-125°. Allora lo sottoposi alla sublimazione fra 100-120° ed ottenni così acido benzoico purissimo, che si fondeva a 121-121°,5 ed un tenue residuo di acido ftalico da cui potei preparare la fluoresceina.

Il sale sodico, dunque, della dietilftalide, analogamente a quello della dimetilftalide, si è scisso in benzoato e dietilchetone nel modo indicato, salvo quella piccola quantità che può esser passata a ftalato sodico.

Ho ripetuto l'esperienza colla potassa e, com'era presumibile, l'ossidazione ad acido ftalico è stata maggiore: infatti, operando nel modo descritto, dal residuo solido della distillazione della dietilftalide colla potassa ho avuto un abbondante precipitato che non presentava i caratteri dell'altro; si fondeva a 208-209° (i cristalli di acido ftalico si fondono a 213°); scaldato di più si scisse in acqua ed in anidride ftalica, la quale però non si fondeva a 128°, come l'anidride ftalica pura, ma verso 125°. Allora sottoposi tutto il resto

alla sublimazione fra 100-120° e così ebbi acido benzoico, tre frazioni, (p. fus. 121-121°,5) ed un residuo d'acido ftalico che fu caratterizzato per il p. di fus. della sua anidride e per la fluoresceina cui dette luogo colla resorcina.

Anche la rendita in dietilchetone è stata minore.

Tornerò sopra queste esperienze onde meglio fissare alcune condizioni per ciò che riguarda specialmente la parte quantitativa, e intanto valga questa Nota come comunicazione preliminare.

P. B.
