

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

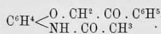
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

il comportamento delle altre sostanze magnetiche, nè sembra neppure, che si possa direttamente arrivare a stabilirlo almeno per l'acciaio, per la sostanza cioè più importante per il magnetismo, perchè gli agenti atmosferici in così lungo periodo cambierebbero certamente la sua natura chimica e con questa le sue proprietà magnetiche, a meno che non si voglia completamente sottrarlo alla loro azione.

Chimica. — *Base dell'ipnoacetina e derivati* (1). Nota del dott. GÖFFREDO VIGNOLO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

In una precedente Nota (2) ho avuto occasione di riferire sopra le principali proprietà dell'acetofenonacetilparamidofenoletere od ipnoacetina



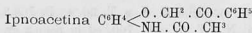
Partendo dal fatto ben stabilito dal Mülhau che l'acetofenone bromurato o bromacetilbenzina, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{Br}$, in certe condizioni si comporta come bromuro alchilico, ossia come se fosse un derivato dell'alcool benzoil-carbinol od acetofenonico, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$, m'era proposto di preparare l'acetofenonparamidofenoletere, $\text{C}^6\text{H}^5 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{NH}^2 \end{array} \right.$, allo scopo di ottenere in taluno dei suoi derivati e specialmente nel composto acetilico una sostanza che possedesse, senza averne il potere tossico, l'azione antitermica sicura del paramidofenolo, $\text{C}^6\text{H}^5 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}^2 \end{array} \right.$, e contemporaneamente fosse dotata delle proprietà ipnotiche dell'acetofenone o ipnone, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2$.

Già il Mülhau aveva tentato la preparazione dell'acetofenonparamidofenoletere riducendo con acido cloridrico e stagno l'acetofenonparanitrofenoletere da lui ottenuto. Per la natura particolare di questa sostanza però non gli fu possibile di constatare altra cosa che i prodotti di decomposizione, tra i quali acetofenone e paramidofenolo. Giovandomi anche dell'aiuto cortese del dott. Gaetano Paris feci tentativi di vario genere per preparare direttamente la sostanza desiderata, ma sempre con esito sfavorevole. Nondimeno ho potuto riuscire ad avere l'acetofenonparamidofenoletere e da questo i suoi derivati, soltanto però dopo aver prima ottenuto l'acetilcomposto od ipnoacetina.

Sopra questa sostanza, sopra l'acetofenonparamidofenoletere che ne costituisce la base e sopra gli altri derivati è riferito nella presente Nota.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università di Genova. Presentato nella seduta del 3 gennaio 1897.

(2) *Sopra l'ipnoacetina*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, 1° sem., serie 5°, 1895.



Al composto acetilico dell'acetofenonparamidofenoletere venne applicata per brevità la denominazione di ipnoacetina.

L'ipnoacetina fu preparata per reazione dell'acetofenone monobromurato sull'acetilparamidofenolo in soluzione alcalina traendo partito dalla proprietà che ha l'acetilparamidofenolo di sciogliersi negli alcali senza esserne decomposto a temperature inferiori a 120°.

L'acetofenone monobromurato fu ottenuto secondo il metodo di Hunnius (1); e l'acetilparamidofenolo per azione dell'acido acetico glaciale sul paramidofenolo puro, ricristallizzando il prodotto dell'acqua e dell'alcool. A riguardo di quest'ultima sostanza occorre notare che in tutte le preparazioni eseguite, come pure nel prodotto avuto dalla casa Merck, venne sempre riscontrato un punto di fusione tra 167°-168°, mentre gli autori ch'ebbi occasione di consultare notano 179°.

Si preparano pertanto una soluzione di 200 grammi di acetofenone monobromurato in un litro d'alcool, ed un'altra soluzione di 151 grammi di acetilparamidofenolo parimenti in un litro d'alcool, alla quale si aggiungono 56 grammi di potassa caustica sciolta nell'egual peso di acqua. Riunite le due soluzioni si riscalda il tutto a ricadere per due o tre ore. Per lento raffreddamento si depongono allora abbondanti cristalli in piccole lamine, i quali si separano per filtrazione, si lavano con acqua a caldo e quindi con etere, cristallizzando infine ripetute volte dall'alcool. Dal filtrato, dopo eliminazione della maggior parte dell'alcool, ripigliando con acqua si estrae una grande quantità di acetilamidofenolo indecomposto, bromuro di potassio, ed un'abbondante materia picea che spande odore d'ipnone. Da quest'ultima sostanza si estrae con etere una certa quantità di ipnoacetina impura, e con altri solventi piccole quantità di prodotti cristallini ancora indeterminati. Il residuo finale costituisce una massa giallo-dorata che col tempo indurisce tanto da presentare l'aspetto e la frattura di una resina.

Operando senza riscaldamento a ricadere, ossia mescolando semplicemente le due soluzioni calde anzidette si ha un rendimento un po' più abbondante; ma il prodotto riesce meno puro. In ogni caso il rendimento non eccede il 50 %.

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

gr. 0,2309	diedero	gr. 0,1243	di H ² O	e	gr. 0,6046	di CO ²
gr. 0,3002	"	gr. 0,1580	"	"	gr. 0,7891	"
gr. 0,3209	"	gr. 0,1694	"	"	gr. 0,8405	"

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft: 16-22

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

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

Donde;

	trovato %			media	calcolato % per C ¹⁰ H ¹⁸ NO ²
C —	71,41	71,67	71,43	71,50	71,37
H —	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. 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 a 85° che in quello assoluto. Alla temperatura di 23°,7 si scioglie in 274,6 p. di alcool assoluto, ed a 23°,3 ne richiede 353,8 di alcool a 85°. Riscaldata sulla lamina di platino non svolge odore di mandorle amare, odore invece che si sviluppa per azione della potassa caustica concentrata a caldo. Dall'acido cloridrico concentrato addizionato di 1/2 volume d'acqua è saponificata. Evaporando a secco, sopra un vetro d'orologio a bagnomaria, un piccolo saggio d'ipnoacetina trattata nella maniera anzidetta, si ha un residuo di cloridrato che si scioglie nell'acido nitrico con intensa colorazione violetta. Per aggiunta di a. solforico concentrato la colorazione volge al rubino, stabile per molto tempo. Nelle condizioni identiche la fenacetina dà colorazione bluastro non molto forte, che per addizioni successive di a. solforico concentrato volge al bleu, verde ed al rosso-bruno sporco.

Nella serie dei derivati studiati dell'acetofenonparamidofenoletere i composti che presentano radicali legati ai gruppi NH² e CO sono i più stabili, e l'ipnoacetina è forse il più stabile di tutti.



Questo composto, del quale tutti gli altri menzionati in questa Nota ad eccezione dei due ultimi non sono che derivati, non fu potuto ottenere per via diretta. Fu ricavato dal corrispondente cloridrato avuto dall'ipnoacetina. Il metodo più conveniente di preparazione consiste nel precipitare a freddo una soluzione diluita e recente di cloridrato di acetofenonparamidofenoletere mediante una soluzione allungata di soda o potassa caustica nella quantità necessaria. In

tali condizioni questa sostanza si depone sotto forma di un precipitato finamente cristallino. Adoperando soluzioni concentrate si ottiene invece un olio denso, poco scorrevole, che non tarda a solidificare. In ogni caso per avere un prodotto poco colorato occorre operare rapidamente, ed evitare più che sia possibile l'azione dell'aria e della luce. La sostanza, disseccata, si cristallizza dal benzolo anidro, coll'avvertenza di riscaldare a bagnomaria, sempre agitando, appena per il tempo necessario alla soluzione.

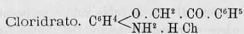
L'acetofenonparamidofenoletere cristallizzato dal benzolo si presenta in aggregati di cristalli duri, poco ben definiti; da soluzioni acquose dal cloridrato per precipitazione cogli alcali si ottiene in piccoli e fini aghi. Fonde a 95°. Allo stato secco è assai stabile: al contrario annerisce rapidamente all'azione dell'aria e della luce. È pochissimo solubile nell'acqua dalla quale cristallizza in aghi setacei con parziale decomposizione. Poco solubile nell'etere di petrolio e nel solfuro di carbonio, è invece solubilissimo nell'alcool, specialmente a caldo, nel benzolo e nel cloroformio. Riscaldato con soluzione concentrata di potassa, svolge odore di essenza di mandorle amare. Questo stesso odore si sviluppa intenso per riscaldamento su lamina di platino. In soluzione alcoolica riduce immediatamente, a freddo, il nitrato d'argento ammoniacale, a caldo, forma lo specchio metallico. La soluzione di Fehling è ridotta a caldo. Per ossidazione con permanganato potassico, in soluzione acida, fornisce acido benzoico che si estrae coll'etere e si riconosce alle reazioni. Presenta caratteri di base debole. Forma cogli acidi sali ben definiti quantunque molti di essi decomponendosi facilmente riescano di malagevole preparazione. Reagisce coll'idrossilamina, colla fenilidrazina, coll'acido acetico glaciale e col cloruro di benzoile generando i corrispondenti derivati.

Dal prodotto cristallizzato dal benzolo si ebbero all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3490 dettero	gr. 0,1882 di H ² O	e gr. 0,9518 di CO ²
gr. 0,4897 "	gr. 0,2618 "	gr. 1,3319 "
gr. 0,4497 "	c.c. 23,75 di N a T. 20°,2	e P. 762,5
ossia	c.c. 21,61 "	" 0° " 760
corrispondenti a	gr. 0,027186.	

Donde:

	trovato %	calcolato % per C ⁸ H ¹⁰ NO ²
C —	74,37 74,17	74,01
H —	5,99 5,94	5,72
N —	— 6,04	6,16



Si prepara sciogliendo a caldo l'ipnoacetina in un eccesso di a. cloridrico concentrato addizionato di 1/2 volume di acqua, e mantenendo il liquido in ebullizione per circa 1/4 di ora onde favorire l'eliminazione dell'a.

acetico. Si immerge quindi il matraccio in un recipiente di acqua bollente e si abbandona a lenta cristallizzazione. Il cloridrato si filtra rapidamente alla pompa, si lava con a. cloridrico diluito (1:2) e si dissecca nel vuoto. Per aver il prodotto in condizioni di purezza è necessario partire da ipnoacetina purissima, inquantochè il cloridrato decomponendosi parzialmente per azione del calore, non si presta ad essere purificato per cristallizzazioni successive.

Per analisi si ebbero i seguenti dati:

Il cloridrato disseccato nel vuoto, non perde di peso quando venga riscaldato alla temperatura di 100°-110°.

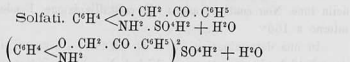
gr. 0,2287	diedero	gr. 0,1202	di H ² O	e	gr. 0,5365	di CO ² .
gr. 0,4209	"	gr. 0,2158	"	gr. 0,9884	"	"
gr. 0,3964	"	cc. 17,5	di N a T. 20°5	e	P. 763	mm. ovvero c.c. 15,93
			di N a T. 0°	e	P. 760	mm., ed in peso gr. 0,020985
gr. 0,4450	"	c.c. 20,3	di N a T. 20°5	e	P. 760,9	mm. ovvero c.c. 18,45
			di N a 0°	e	P. 760	mm., ed in peso gr. 0,0232466
gr. 0,4819	"	gr. 0,2617	di Ch	Ag		
gr. 0,4276	"	gr. 0,2304	"			

D'onde:

	trovato %	calcolato %
		per C ¹⁴ H ¹² N O ⁸ . H Ch.
C	63,97 64,04	63,75
H	5,84 5,69	5,31
N	5,29 5,22	5,31
Ch	13,42 13,30	13,47

Il cloridrato si presenta in aghi fini ed allungati sensibili all'azione dell'aria e della luce. Ha sapore amaro. È assai solubile nell'acqua e nell'alcool: in soluzione annerisce e si altera rapidamente. Fonde a 201° decomponendosi. In soluzione acquosa precipita col cloruro stannoso dando un clorostannato assai stabile, quasi insolubile a freddo nell'acqua, poco solubile a caldo. Il clorostannato per riduzione con stagno ed acido cloridrico si decompone, dando acetofenone ed amidofenolo riconoscibile, dopo eliminazione dello stagno, mediante la reazione caratteristica di Lossen coll'ipoclorito di calcio, col quale reattivo si sviluppa una colorazione violetta che, per agitazione, passa al verde. Il cloridrato precipita col bichloruro mercurico dando dei cloromercurati di composizione variabile ed assai alterabili. Precipita col cloruro di platino, ed il cloroplatinato che ne risulta è quasi insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'acido cloridrico. Precipita coll'acido pierico e riduce immediatamente il cloruro di oro. A caldo riduce parimenti la soluzione di Fehling svolgendo odore di mandorle amare. Col cloruro ferrico sviluppa colorazione violetta intensa. Coll'acqua di cloro dà colorazione azzurra. Coll'ipoclorito di calcio colorazione rosso-rubino, intorbidandosi subito dopo. Nell'acido nitrico concentrato si scioglie con colorazione azzurra intensa che

per aggiunta di a. solforico concentrato passa al viola, al rosso-rubino. Per fusione colla potassa caustica fornisce a. benzoico.



L'acetofenonparamidofenoletere combinandosi coll'acido solforico forma due solfati. Il primo di questi fu ottenuto sciogliendo la base in alcool di media concentrazione e quindi trattando con un eccesso di a. solforico diluito. Il liquido si riscalda e per raffreddamento si depongono cristalli aghiformi, alcune volte prismetti ben sviluppati che si lavano con alcool e si seccano nel vuoto. Come tutti gli altri sali studiati questo solfato non si può ricristallizzare, le soluzioni alterandosi troppo profondamente per riscaldamento. Fonde a 188° decomponendosi.

All'analisi si ottennero i risultati seguenti:

gr. 1,122 perdono a 100° dopo 6 ore di riscaldamento gr. 0,0605 di H²O
gr. 1,122 di solfato disseccato 100° danno gr. 0,75565 di SO⁴Ba.

Donde:

trovato %	calcolato %
	per C ¹² H ¹⁰ NO ² · SO ² H ² + H ² O
H ² O — 5,39	5,24
SO ³ — 23,12	23,32

Il solfato rappresentato dalla seconda formola fu ottenuto saturando a bagnomaria dell'acido solforico assai diluito con un eccesso di base e ricristallizzando dall'acqua. Si presenta in sottili laminette appena paglierine. È meno solubile del precedente solfato. Fonde gradatamente decomponendosi sopra 210°. Per prolungato riscaldamento subisce già a pochi gradi sopra 100° un principio di decomposizione, sviluppandosi un odore particolare.

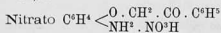
I risultati ottenuti all'analisi furono i seguenti:

gr. 1,1611 di solfato riscaldati per 5 ore a 100° fino a concordanza di pesata perdono gr. 0,0449 di H²O.

gr. 0,8504 dettero gr. 0,3479 di SO⁴Ba.

Ed in parti centesimali:

trovato %	calcolato %
	per (C ¹² H ¹⁰ NO ²) ² SO ² H ² + H ² O
H ² O — 3,86	3,15
SO ³ — 14,04	14,03



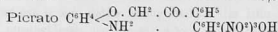
Si prepara trattando con la quantità appena necessaria di NO²Ag una soluzione moderatamente calda e concentrata di cloridrato. Se, impedendo il raffreddamento, dopo filtrazione si elimina il lieve eccesso d'argento coll' idrogeno solforato, dal liquido rifiltrato abbandonato a sè stesso si ottengono

abbondanti cristalli laminari, sottilissimi di nitrato. Da soluzioni molto diluite si ottiene in fini aghi, allungati. È molto sensibile all'azione dell'aria e della luce. Non contiene acqua di cristallizzazione. Fonde decomponendosi intorno a 160°

In una determinazione di N si ottennero i seguenti dati:
 gr. 0,2046 di nitrato dettero c.c. 17,5 di N a 23°6 e 759 mm. pari a c.c. 15,62 a 0° e 760 mm. ed a gr. 0,01959.

Orverrosia:

trovato ‰	calcolato ‰
N — 9,51	per $C^4H^8NO^2 \cdot NO^2H$ 9,65

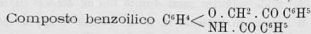


Si forma mescolando soluzioni acquose di cloridrato e di acido picrico. Costituisce una polvere finamente cristallina, di colore giallo-vivo. Cristallizza dall'acqua e dall'alcool in aghi; durante l'operazione però si decompone parzialmente. Fonde a 177°.

Una determinazione di N diede i seguenti numeri:
 gr. 0,2546 di picrato fornirono c.c. 27,05 di N a 24°,5 e 761 mm. corrispondenti a c.c. 24,37 a 0° e 760 mm. ossia gr. 0,0305736.

Per cui si ha:

trovato ‰	calcolato ‰
N — 12,01	per $C^4H^8NO^2 \cdot C^6H^2 \cdot (NO^2)OH$ 12,28



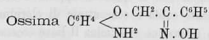
Si prepara mescolando quantità equimolecolari di base e di cloruro di benzoile. Con sviluppo di calore si forma un olio denso che per raffreddamento solidifica. Ripresa la massa diverse volte a bagnomaria con acqua per eliminare l'acido cloridrico e tracce di cloruro di benzoile, si cristallizza dall'alcool.

Il benzoilcomposto si presenta in fini aghi setacei, bianchi, stabili e poco sensibili all'azione dell'aria. È poco solubile nell'acqua, abbastanza nell'alcool. Fonde a 166°.

Ne fu determinato l'azoto coi seguenti risultati:
 gr. 0,5006 di sostanza diedero c.c. 19,3 di N a 25°,9 e 751,7 mm. ossia c.c.: 16,86 di N a 0° e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,021176.

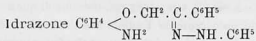
Donde si ha:

trovato ‰	calcolato ‰ per $C^4H^8NO^2$
N — 4,22	4,23



Si ha facilmente versando in una soluzione fredda di cloridrato di idrosilamina, addizionata di carbonato di sodio, un soluto alcoolico della base, ed

aggiungendo poi tanto alcool fino ad avere un liquido limpido. Dopo 24 ore l'ossima si depone in cristalli aghiformi, solubilissimi nell'etere. A caldo si decompone facilmente.



Si ottiene trattando una soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina addizionata di acetato sodico con una soluzione alcoolica di acetofenonparamidofenoletere. Al liquido torbido che ne risulta si aggiunge alcool, e per riscaldamento a bagnomaria l'idrazone si depone tosto in squamette cristalline. Ricristallizzato dall'alcool diluito si presenta in minuti e leggeri cristalli di colorito giallo-bruno assai stabili. Fonde in un grado a 128°.

All'analisi si ebbe che

gr. 0,2084 diedero c.c. 25,3 di N a 25°,8 e 751,5 mm. ovvero c.c. 21,97 a 0° e 760 mm. ed in peso gr. 0,027594.

Donde:

trovato %	calcolato % per C ¹⁰ H ¹⁰ N ² O
N — 13,24	13,25

Chimica. — *Ancora delle relazioni tra il peso molecolare e la densità ne' corpi solidi e liquidi.* Nota di UGO ALVISI, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

Le ricerche di F. W. Küster (2) e di A. Fock (3) sulle *soluzioni solide* meritano una speciale attenzione come un felice tentativo per chiarire la grandezza molecolare de' corpi solidi e confermarne la semplicità. Il Küster dalle sue esperienze arriva alla conclusione che le molecole cristalline della naftalina e del naftolo sono della grandezza 2 (C¹⁰H⁸) e 2 (C¹⁰H⁸O) e che nei miscugli isomorfi di ambedue si forma la molecola C¹⁰H⁸.C¹⁰H⁸O; che inoltre le regolarità osservate per le soluzioni liquide si possono estesamente applicare alle miscele isomorfe ed alle soluzioni solide. Non meno interessanti sono gli studi di Fock, il quale dimostra come nel caso dell'arseniato e del fosfato monopotassico la molecola cristallina è identica alla molecola chimica, e altre semplici relazioni trova per il permanganato e perclorato potassico e per il permanganato di rubidio.

Già fino dal dicembre del 1894, in una Nota presentata a questa Accademia, partendo dall'esame de' volumi equivalenti, io deducevo potersi per ciascuna serie de' sali alogenati applicare la legge; *che in eguali volumi*

(1) Presentata nella seduta del 7 gennaio 1897.

(2) Zeitsch. für physikalische Chemie, vol. XVII, pag. 357, 1895.

(3) Ber., vol. XXVIII (3), pag. 2734, 1895.