

allo stato solido è notevole, sono in soluzione completamente scissi nel composto con  $2\text{NH}_3$  e ammoniaca libera.

III. Le misure di forza elettromotrice mettono in evidenza l'esistenza del complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ , e *solo di questo composto*, anche pel nitrito d'argento.

IV. Il composto  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NH}_3$  è da rignardarsi a nostro parere come un sale doppio  $\text{AgNO}_2 \cdot (\text{AgNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3)$ . Analoga spiegazione può darsi pel composto  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_3$  la cui esistenza è stata così discussa.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

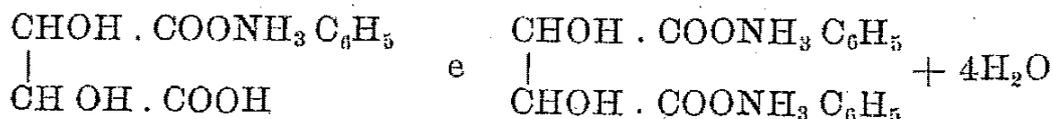
## Amidi ed imidi tartariche.

### Nota I. di L. CASALE.

#### Acido d-tartrico ed anilina.

I derivati d-tartarici dell'anilina furono già oggetto di diversi studi, ma nella maggior parte di questi non si tenne conto delle proprietà ottiche o non furono studiate le proprietà chimiche con sufficiente esattezza. Colpiscono in special modo le contraddizioni sul più importante di questi derivati, la d-feniltartrimide. Nelle stesse condizioni in cui Arppe <sup>(1)</sup> ottiene questo composto in due supposte modificazioni allotropiche Bischoff e Naştvogel <sup>(2)</sup> ottengono solo acido tartranilico. E della stessa sostanza Frankland e Slator <sup>(3)</sup> determinano il potere rotatorio in soluzione acquosa a  $20^\circ$  di concentrazione 0,5964, mentre la sua solubilità in acqua alla stessa temperatura ha un valore assai inferiore a tale concentrazione.

L'acido d-tartrico forma coll'anilina due sali, quello acido e quello neutro,

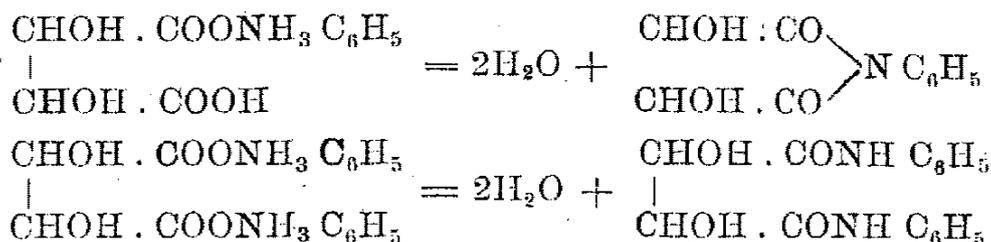


(1) A., 93, 353.

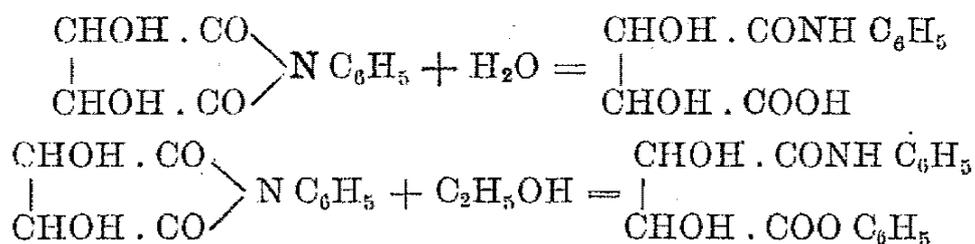
(2) B., 28, 2047.

(3) C., 1904, I., 83.

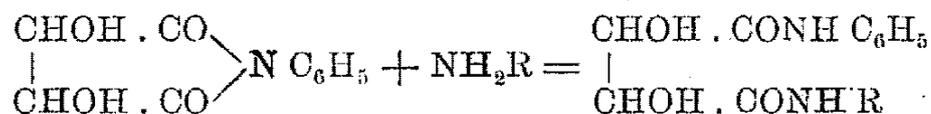
I due sali anidri per azione del calore eliminano acqua di costituzione trasformandosi nell'imide e nell'amide corrispondenti:



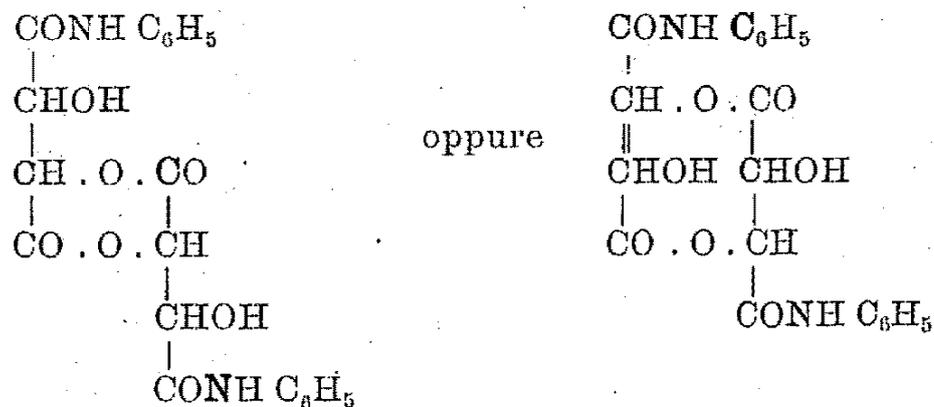
La feniltartramide assume facilmente una molecola di acqua od una molecola di alcool per dare, nel primo caso, un acido ammico, nel secondo caso, un etere dello stesso acido:



e colla stessa facilità questa imide si combina con una molecola di ammoniacca o di qualunque amina per dare una diamide:



Il comportamento chimico di questo composto aveva fatto nascere il dubbio che invece di una amide potesse essere un lattide di costituzione:



ma la determinazione del peso molecolare fatta in acetone escluse in modo assoluto trattarsi di una lattide.

## d-Tartrati di anilina.



Il primo si ottiene puro e con rendimento quantitativo versando in una soluzione alcoolica di acido tartarico una corrispondente quantità di anilina. pure disciolta in alcool.

Esso è insolubile nei comuni solventi organici, solubile in acqua dalla quale si separa per concentrazione e raffreddamento della soluzione in belle tavole rombiche che non contengono acqua di cristallizzazione. Si fonde decomponendosi a  $187^{\circ}$ - $188^{\circ}$  (corr.).

Il sale neutro di cui alcuni autori negarono la possibilità di formazione si può ottenere operando nel seguente modo:

Ad una soluzione calda di 30 g. di tartrato acido di anilina in 100 cc. di acqua si aggiungono 30 cc. di anilina distillata di fresco, agitando il miscuglio. La base passa in parte in soluzione ed in parte galleggia in forma oleosa alla superficie. Agitando a brevi intervalli il miscuglio raffreddantesi si osserva che l'anilina indisciolta rimane separata dal resto fino a che la temperatura è discesa a circa  $45^{\circ}$ . Allora quasi improvvisamente tutta l'anilina entra in soluzione e subito si separano abbondanti cristalli. Questi, dopo raffreddamento, si filtrano alla pompa, si lavano ripetutamente con alcool assoluto e si lasciano asciugare in essiccatore colorato. Essi sono costituiti da candide tavole prismatiche che si fondono decomponendosi a  $191^{\circ}$  (corr.).

Gr. 1,4845 del sale mantenuto per alcune ore fino a costanza di peso a  $100^{\circ}$  perdette g. 0,2738 del peso primitivo: cioè su cento parti di sostanza la quantità di acqua perduta ammonta a 18,5, mentre in base alla formola  $C_{16}H_{20}O_6N_2 \cdot 4H_2O$  la quantità di acqua di cristallizzazione su 100 parti di sale ammonta a 18,0 parti. Th. Percy Hilditch attribuisce invece allo stesso sale <sup>(1)</sup> tre molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2618 di sale diedero cc. 15,2 di azoto a  $16^{\circ}$  e 749 mm. di Hg cioè in cento parti in peso:

|                                    | Azoto |
|------------------------------------|-------|
| Trovato                            | 6,73  |
| Calcolato per $C_{16}H_{20}O_6N_2$ | 7,00  |

<sup>(1)</sup> C., 1911, I, 1114.

Che si tratti del tartrato neutro oltre che dai dati analitici sopra esposti è dimostrato dal suo comportamento all'azione del calore. Mentre infatti il tartrato acido di anilina, mantenuto per più ore a 138°-140°, si trasforma per la maggior parte in feniltartrimide, il tartrato neutro, nelle stesse condizioni, dà luogo invece a formazione quasi esclusiva di tartranilide secondo le equazioni sopra scritte. Questa trasformazione insieme alla determinazione del potere rotatorio di cui già ho riferito in una precedente pubblicazione tolgono ogni dubbio sulla identità del sale neutro.

#### d-Feniltartrimide o tartranil.

*Preparazione.* — Si dispone il tartrato acido di anilina ben secco in sottile strato entro una capsula piatta o un cristallizzatore e si mantiene il recipiente per alcune ore in una stufa regolata a 135°-136°. È bene rimescolare ogni tanto, e, quando la sostanza, che dapprima tende a formare grumi, si è trasformata in una polvere gialliccia ben secca, la reazione è finita.

Si tratta allora con acqua bollente nella quale si scioglie in massima parte e per filtrazione si separa la parte insolubile (circa il 5 % del prodotto greggio costituita essenzialmente da tartranilide). Col raffreddamento si deposita dalla soluzione il tartranil, quasi insolubile in acqua fredda, insieme a piccole quantità di acido tartranilico che vengono eliminate ricristallizzando il prodotto da acido acetico glaciale. Concentrando le acque madri si ottiene esclusivamente acido tartranilico. Il rendimento complessivo dei due prodotti raggiunge il 90 % del prodotto greggio. La feniltartrimide cristallizza dall'acido acetico glaciale in foglie perlacee dai riflessi paglierini fondentisi a 255° (corr.). Nella fusione il composto si decompone.

*Determinazione dell'azoto.* — I. g. 0,2134 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto a 19° e 747 mm.

II. g. 0,1852 di sostanza diedero cc. 11,0 di azoto a 18,4 e 749 mm.; cioè su cento parti in peso.

|                               | Azoto  |         |
|-------------------------------|--------|---------|
| Trovato                       | I 6,68 | II 6,85 |
| Calcolato per $C_{10}H_9O_4N$ | 6,77   |         |

*Solubilità in acqua.* — Allo stato puro la sua solubilità in acqua fredda è molto piccola ed il valore assoluto di essa non si può stabilire a causa della sua trasformabilità, per quanto lenta a freddo, in acido tartranilico. Gg. 0,4161 di tartranil purissimo agitati in 100 cc. di acqua distillata a 20° impiegarono quattro giorni a disciogliersi, ma dopo questo tempo la soluzione, che nel primo giorno non mostrava reazione alla carta di tornasole, reagiva nettamente acida. Una porzione di essa evaporata nel vuoto a 20° su acido solforico concentrato lasciò un residuo cristallino bianco fondendosi a 190° e costituito quindi almeno in massima parte da acido tartranilico. Da ciò si deduce che il valore del potere rotatorio di questa innide riportato da P. F. Frankland ed A. Sinator (1) per una soluzione acquosa contenente per cento di solvente 0,5964 di feniltartrimide non ha alcuna attendibilità essendo ben più piccolo il valore della solubilità del composto puro. Del resto già il prodotto di partenza usato dai predetti sperimentatori doveva essere inquinato da quantità non trascurabili di acido tartranilico se il suo punto di fusione era 225° cioè inferiore di circa 25° a quello del prodotto puro.

Con acqua bollente il tartranil si idrata rapidamente trasformandosi in acido tartranilico. Perciò se nel trattamento con acqua calda del prodotto greggio della disidratazione del tartrato acido di anilina si prolunga alquanto l'ebollizione, dalla soluzione si separa più solamente acido fenitartramico. Di qui l'errore di Bischoff e Nastvogel (2) i quali credettero che per l'azione del calore il bitartrato di anilina perdesse una sola molecola di acqua trasformandosi in acido tartranilico.

Dopo questo è evidente che la seconda forma allotropica del tartranil che Arppe (3) otteneva insieme alla forma solita quando cristallizzava dall'acqua questo composto altro non era che acido tartranilico il quale per riscaldamento si ritrasformava in tartranil.

La presenza di un acido facilita la saponificazione dell'imide. Convien quindi cristallizzare prima il prodotto greggio (contenente sempre un po' di acido tartarico libero in conseguenza della forma-

(1) C., 1904, I, 83.

(2) B., 28, 2047.

(3) A., 93, 352.

zione di tartranilide) da acido acetico glaciale e separare quindi l'imite trattando il prodotto secco con acqua bollente.

*Solubilità in alcool metilico.* — I. G. 3,8666 di soluzione satura a 18° diedero per evaporazione g. 0,1106 di residuo solido secco.

II. G. 4,835 di soluzione satura a 18° diedero per evaporazione g. 0,1368 di residuo secco.

Su cento parti in peso di soluzione satura a 18° in alcool metilico sono quindi disciolti secondo la prova I 2,86 parti di sostanza, secondo la II 2,82 parti.

*Potere rotatorio in alcool metilico.* — Per una soluzione contenente g. 2,584 di sostanza attiva in cento gr. di soluzione ed avente a 15° una densità di 0,8041:

$$[\alpha]_D^{15} = + 130^\circ, \text{ da cui } [M] = + 269^\circ$$

*Determinazione del peso molecolare in acetone col metodo ebulliscopico.* — I. G. 0,0795 di feniltartrimide in g. 7,31 di acetone puro provocarono un innalzamento del punto di ebollizione di 0,10°.

II. G. 0,1083 di sostanza in 7,6 di solvente provocarono un'innalzamento del punto di ebollizione di 0,13°.

III. G. 0,1487 di sostanza in 8,14 di solvente provocarono un'innalzamento del punto di ebollizione di 0,165°.

Da queste osservazioni si calcolano collo nota formola i pesi molecolari:

I 186;            II 188;            III 189.

Il peso molecolare calcolato in base alla formola imidica  $C_{10}H_9O_4N$  è 207; mentre la formola lattidica soprascritta darebbe un peso molecolare di 414, ed è quindi da escludersi.

#### Acido d-feniltartrammico o tartranilico.

Si ottiene nell'ebollizione della soluzione acquosa di feniltartrimide e si prepara sciogliendo l'imide nella quantità calcolata di idrato sodico doppio normale, precipitando quindi con acido cloridrico concentrato in leggero eccesso. Ricristallizzato da acido acetico glaciale ha l'aspetto di aghi setacei bianchissimi fondentesi a 194° (corr.). Questo composto ha l'acidità di un acido monobasico debole, come dimostrano le due determinazioni seguenti:

I. G. 0,5736 di sostanza richiesero cc. 22,6 di NaOH N/10, corrispondenti a g. 0,05198 di Na.

II. G. 0,6254 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 24,7 di NaOH N/10, corrispondenti a g. 0,05681 di Na; ossia su cento g. di sostanza:

|                                    | Na      |          |
|------------------------------------|---------|----------|
| Trovato                            | I. 9,06 | II. 9,08 |
| Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5NNa$ | 10,21   |          |

*Determinazione di azoto.* — I. G. 0,1973 di sostanza diedero cc. 10,7 di azoto a 21°,5 e 744 mm.

II. G. 0,22 di sostanza diedero cc. 12,9 di azoto a 22° e 742 mm. Cioè su cento parti in peso:

|                                  | Azoto   |          |
|----------------------------------|---------|----------|
| Trovato                          | I. 6,15 | II. 6,13 |
| Calcolato per $C_{10}H_{11}O_5N$ | 6,22    |          |

*Solubilità in acqua.* — Gr. 9,981 di soluzione acquosa satura a 17,4° diedero per evaporazione un residuo di 0,2848. In 100 g. di tale soluzione sono dunque sciolti g. 2,853 di sostanza.

*Solubilità in alcool metilico.* — Gr. 7,180 di soluzione satura a 14° diedero 2. 1,1248 di residuo solido secco. La solubilità dell'acido tartranilico in alcool metilico a 14° è quindi di g. 15,66 per cento.

*Potere rotatorio.* — Una soluzione in alcool metilico contenente per cento g. di soluzione g. 2,8010 di sostanza ed avente una densità di 0,8062 mostrò a 15° e con un tubo polarimetrico di 3 dm. una rotazione assoluta di 7°46'; da cui si calcolano i poteri rotatori specifico e molecolare:

$$[\alpha]_D^{15} = + 114,7 \text{ ed } [M] = + 258.$$

In soluzione acquosa si ebbero i seguenti valori dei poteri rotatori: I. Per una soluzione di  $p = 2,4755$ ;  $d_{15} = 1,0082$ :

$l = 5$ ;  $t = 15^\circ$ ; alla luce del sodio  $\alpha = 13^\circ 11'$  da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = + 105,6^\circ \text{ ed } [M] = + 238^\circ$$

II. Per  $p = 0,8060$ ;  $d_{15} = 1,0024$ ;  $l = 5$  si ebbe  $\alpha = 4^\circ 19'$ :

da cui  $[\alpha]_D^{15} = + 106,8 \text{ ed } [M] = + 240,5^\circ.$

*Azione del calore sull'acidotar tranilico.* — Mentre il tartrato acido di anilina a circa 135° già si trasforma rapidamente in tartranil l'acido tartranilico a tale temperatura non perde acqua con velocità apprezzabile. A 150°-160° la disidratazione si compie invece in poche ore ed il prodotto residuo, leggerissimamente colorato, ricristallizzato da acido acetico glaciale è identico per le proprietà fisiche e chimiche al tartranil ottenuto nei modi sopraesposti. Si è notato che a 150°-160° contemporaneamente alla eliminazione di acqua si ha una notevole sublimazione di prodotto. I cristalli ottenuti per sublimazione, trasparenti, incolori, fortemente rifrangenti si fondono però a 262° (corr.) cioè sette gradi al di sopra del punto di fusione dell'imide ottenuta per cristallizzazione da solventi, mentre all'analisi chimica ed alle altre proprietà chimiche si mostra identico a quest'ultimo composto. I cristalli ottenuti per sublimazione ricristallizzati da acido acetico glaciale danno il tartranil solito fondentesi a 255° (corr.). Questi fatti condurrebbero all'ipotesi di una seconda forma allotropica dal tartranil stabile a temperatura elevata, se pure non si potrebbe trattare in modo più preciso della forma tantomera delle imidi invano cercata da Ladenburg (4). Ma la questione attende uno studio più completo.

#### Sali dell'acido tartranilico.

*Tartranilato di sodio.* —  $C_{10}H_{10}O_5NNa$ . Fu preparato aggiungendo alla soluzione acquosa di acido tartranilico la quantità calcolata di idrato sodico e facendo poi evaporare nel vuoto. Quando la maggior parte del sale fu cristallizzata si filtrò dalle poche acque madri residue e si lavò con alcool nel quale il sale è pochissimo solubile. Il tartranilato di sodio così ottenuto ha l'aspetto di fini aghi setacei bianchissimi fondentisi a 226° (corr.).

Gr. 0,3084 di sostanza diedero cc. 14,4 di azoto a 16° e 744 mm. cioè su cento parti in peso.

|                                     | Azoto |
|-------------------------------------|-------|
| Trovato                             | 5,79  |
| Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5N Na$ | 5,67  |

(4) B., 29,2710.

Potere rotatorio in soluzione acquosa —  $p = 1,2696$  ;  $d_{10} = 1,007$  :

$$[\alpha]_D^{15} = + 101,25 \text{ ed } [M] = + 250,2$$

*Tartranilato di ammonio.*  $C_{10}H_{14}O_5N_2$ . — Fu preparato analogamente al sale sodico evaporando nel vuoto una soluzione di acido tartranilico trattata colla quantità equivalente di ammoniaca acquosa. Si separa così in candidi aghi setacei, Per riscaldamento perde facilmente ammoniaca trasformandosi prima in acido tartranilico e poi in tartranil.

- I. Gr. 0,1247 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a  $17^\circ$  e 739 mm.  
 II. Gr. 0,1564 » » » » 15,2 » » »  $17^\circ$  » 746 mm.  
 Cioè su cento parti in peso.

|                                    | Azoto   |          |
|------------------------------------|---------|----------|
| Trovato                            | I 11,48 | II 11,23 |
| Calcolato per $C_{10}H_{14}O_5N_2$ | 11,57   |          |

Potere rotatorio in soluzione acquosa =  $p = 1,4682$  ;  $d_{15} = 1,0067$ .

$$[\alpha]_D^{15} = + 102,2^\circ \text{ ed } [M] = + 247,6^\circ.$$

*Tartranilato di bario.*  $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$  Ba. — Si ottiene questo sale in lunghi aghi prismatici trattando una soluzione acquosa diluita e bollente di acido tartranilico con idrato di bario e lasciando poi raffreddare lentamente. In acqua fredda esso è quasi insolubile, si scioglie invece alquanto in acqua calda.

Gr. 0,8892 di sostanza diedero g. 0,3494 di solfato di bario corrispondente a g. 0,2056 di bario. Su cento parti in peso di sostanza sono quindi contenuti parti 23,15 di bario, mentre il calcolato in base alla formola  $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$  Ba è parti 23,46.

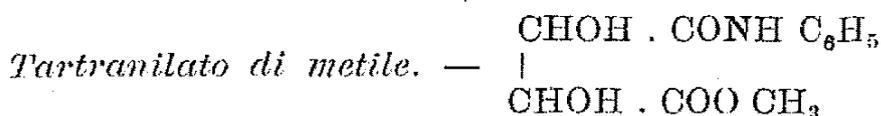
*Tartranilato di argento.*  $C_{10}H_{10}O_5N$  Ag. — Fu preparato decomponendo il sale ammonico neutro con nitrato d'argento. Si ottiene così sotto forma di precipitato bianco caseoso alquanto solubile in acqua calda.

Gr. 0,5348 di sale secco diedero g. 0,172 di argento: ossia su cento gr.

|                                     | Argento |
|-------------------------------------|---------|
| Trovato                             | 32,16   |
| Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5N$ Ag | 32,5    |

## Eteri dell'acido tartranilico.

Questi eteri si preparano facendo sciogliere a caldo la feniltartrimide negli alcoli corrispondenti assoluti contenenti acido cloridrico o solforico e mantenendo per qualche tempo all'ebollizione. Per raffreddamento o per evaporazione nel vuoto si depositano gli eteri composti in aghi o tavole che si purificano ricristallizzandoli da acido acetico glaciale o da alcool assoluto. Essi sono solubili negli alcoli, in acido acetico glaciale, meno solubili in acqua, insolubili negli idrocarburi. La loro solubilità in tutti i solventi cresce col crescere del peso molecolare del radicale alcoolico.



Ricristallizzando da acido acetico glaciale si presenta in aghi prismatici incolori fondentisi a 175° (corr.) o in un liquido limpido che per raffreddamento risolidifica indecomposto.

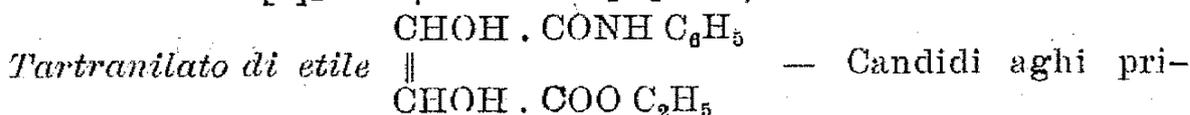
Fu fatta la determinazione del metossile secondo Zeisel:

Gr. 0,2554 di sostanza diedero g. 0,253 di ioduro d'argento, corrispondenti a g. 0,0344 di metossile. Cioè su cento parti in peso.

|           | Metossile |
|-----------|-----------|
| Trovato   | 13,07     |
| Calcolato | 12,98     |

Si determinò il potere rotatorio in alcool metilico per una soluzione contenente in 100 cc. g. 1,8360 alla temperatura di 15° con  $l = 3$ . Si osservò una rotazione di  $\alpha = + 5^{\circ}50'$  da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = + 106^{\circ} \text{ ed } [M] = + 253^{\circ}.$$



smatici fondentisi a 163° (corr.) senza decomporsi.

Fu determinato l'etossile secondo Zeisel: g. 0,2288 di sostanza diedero g. 0,215 di ioduro d'argento corrispondenti a 0,0412 di etossile. Cioè su cento parti in peso.

|           | Etossile |
|-----------|----------|
| Trovato   | 18,07    |
| Calcolato | 17,80    |

Il potere rotatorio in alcool metilico fu trovato per

$$c = 1,7332 ; l = 3 ; t = 15^{\circ} \alpha = + 5^{\circ}21' \text{ da cui :}$$

$$[\alpha]_{D}^{15} = + 102,4^{\circ} \text{ ed } [M] = + 260,5^{\circ}.$$

*Tartranilato di propile*,  $\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{CONH C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CHOH} \cdot \text{COO C}_3\text{H}_7 \end{array}$  — Cristallizza dal-

l'alcool etilico assoluto in tavole rombiche incolori fondentisi a  $161^{\circ}$  (corr.) senza decomporsi.

Gr. 0,2640 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto a  $15^{\circ}$  e 761 mm.; ossia su cento parti in peso.

|  | Azoto |
|--|-------|
| Trovato  | 5,50  |
| Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}$ | 5,25  |

Il potere rotatorio in alcool metilico per  $c = 0,5833 ; l = 3 ; t = 15^{\circ}$  fu trovato  $\alpha = + 1^{\circ}44'$ , da cui :

$$[\alpha]_{D}^{16} = + 99,1^{\circ} \text{ ed } [M] = + 265^{\circ}.$$

*Tartranilato di isobutile*.  $\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{CONH C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CHOH} \cdot \text{COO C}_4\text{H}_9 \end{array}$  — Cristallizza dal-

l'alcool assoluto in candidi aghi prismatici fondentisi senza decomporsi a  $158^{\circ}$  (corr.).

Gr. 0,2258 di sostanza diedero cc. 9,7 di azoto a  $15^{\circ}$  e 753 mm.; cioè su cento parti in peso.

|  | Azoto |
|--|-------|
| Trovato  | 5,04  |
| Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$ | 4,98  |

Il potere rotatorio in alcool metilico per  $C = 0,90 ; l = 3 ; t = 15$  fu trovato  $\alpha = + 2^{\circ}30'$ , da cui :

$$[\alpha]_{D}^{15} = + 92,6^{\circ} \text{ ed } [M] = + 260,5^{\circ}.$$

*Tartranilato di isoamile*.  $\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{COHN C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHOH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$  — Cristallizza dal-

l'alcool assoluto in fini aghi setacei fondentisi senza decomporsi a  $139^{\circ}$  (corr.).

Gr. 0,2713 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto a 16° e 750 mm.; cioè su cento parti in peso.

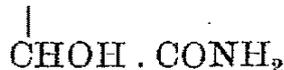
|                                  | Azoto |
|----------------------------------|-------|
| Trovato                          | 4,81  |
| Calcolato per $C_{15}H_{21}O_5N$ | 4,75  |

Potere rotatorio in alcool metilico

Per  $C = 0,7412$ ;  $l = 3$ ;  $t = 15^\circ$  si ebbe  $\alpha = 1^\circ 59'$ , da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = + 89,2^\circ \text{ ed } [M] = + 263^\circ.$$

#### d-Monofeniltartramide o tartranilamide.



. Si può preparare sciogliendo la feniltar-

tramide in ammoniaca concentrata e calda. Per raffreddamento si separa l'amide in belle tavole prismatiche, mentre rimane nelle acque il solubilissimo sale di ammonio dell'acido tartranilico che contemporaneamente si forma in piccola quantità. Si ottiene amide pura e con rendimento quantitativo facendo arrivare in una soluzione concentrata e calda di tartranil in alcool metilico dell'ammoniaca gassosa e secca fino a saturazione. Per raffreddamento la tartranilamide cristallizza abbondantemente in candide foglioline brillanti fondentisi a  $226^\circ$  (corr.) Dalle acque madri per concentrazione si ottiene ancora buona quantità di prodotto puro.

I. Gr. 0,1678 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a  $22^\circ$  e 742 mm.

II. Gr. 0,1427 di sostanza diedero cc. 15,6 di azoto a  $20^\circ$  e 745 mm.; cioè su cento parti in peso.

|           | Azoto    |           |
|-----------|----------|-----------|
| Trovato   | I, 12,25 | II. 12,48 |
| Calcolato |          | 12,50     |

*Solubilità in alcool metilico.* — Gr. 4,7816 di soluzione satura a  $21^\circ,5$  diedero g. 0,0494 di residuo. In cento g. di soluzione satura sono dunque disciolti g. 1,033 di sostanza.

*Solubilità in acqua.* — Gr. 5,5864 di soluzione satura a  $21^\circ,5$  diedero g. 0,0264 di residuo. In 100 g. di soluzione satura a tale temperatura sono dunque contenuti g. 0,4726 di sostanza.

*Potere rotatorio in soluzione acquosa.* — Per una soluzione di

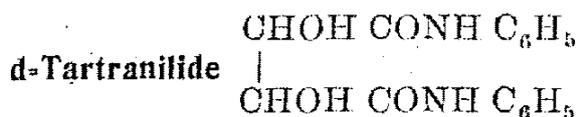
$$p = 0,4038 ; d_{15} = 1,005 ; t = 15 ; l = 3 \text{ si ebbe } \alpha = 1^{\circ}41'$$

$$\text{da cui } [\alpha]_D^{15} = + 139 \text{ ed } [M] = + 312.$$

*Potere rotatorio in alcool metilico.* — Essendo

$$p = 1,1233 ; d_{15} = 0,8052 ; l = 3 ; t = 15^{\circ} \text{ si ebbe } \alpha = + 4^{\circ}9'$$

$$\text{da cui } [\alpha]_D^{15} = + 153 \text{ ed } [M] = + 343.$$



Nella preparazione del tartranil per riscaldamento del tartrato acido di anilina si ottiene sempre contemporaneamente anche della tartranilide il cui rendimento cresce col crescere della temperatura alla quale il sale viene mantenuto per la eliminazione dell'acqua di costituzione.

Eseguendo tale operazione a  $136^{\circ}$  la quantità di tartranilide ammonta a circa il 5 % del prodotto della trasformazione, mentre se si compie la disidratazione alla temperatura di fusione del sale il rendimento di essa arriva al 30 % del prodotto greggio. Si separa dall'imide mediante trattamento con acqua bollente e si cristallizza ripetutamente da acido acetico glaciale. Si ottiene così in leggere foglioline incolori poco solubili nei comuni solventi organici fondentisi a  $275^{\circ}$  (corr.).

La tartranilide si ottiene con rendimento quasi quantitativo scaldando a  $120^{\circ}$ - $130^{\circ}$  un miscuglio di feniltartrimide ed anilina con leggero eccesso di quest'ultima. Questo fatto potrebbe lasciar supporre che nella preparazione della tartranilide coi metodi finora usati si formi dapprima la fenilimide tartarica sulla quale agirebbe poi l'anilina secondo l'equazione generale soprascritta. Nel riscaldamento del tartrato acido di anilina si ha una parziale dissociazione del sale che cresce col crescere della temperatura e la base libera agirebbe così sulla imide che si forma dalla parte indissociata per formare l'imide. Anche operando secondo H. Polixier <sup>(1)</sup> cioè aggiungendo

(1) B., 24, 2959.

una parte di acido tartarico a cinque parti di anilina bollente si forma esclusivamente il sale acido che a tale temperatura perde facilmente acqua per dare l'imide su cui agisce poi l'anilina presente in eccesso.

*Solubilità in alcool metilico.* — Gr. 6.076 di soluzione satura a 20° diedero g. 0,0132 di residuo. In cento di soluzione sono quindi contenuti g. 0,2151 di tartranilide.

*Potere rotatorio in alcool metilico.* — Per  $c = 0,1618$ ;  $l = 3$ ;  $t = 15^\circ$  si ebbe  $\alpha = 1^\circ 0'$  da cui

$$[\alpha]_D^{15} = + 206^\circ \text{ ed } [M] = + 618.$$

Napoli — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

## L'attività ottica indice preciso della specie dei pini.

### Nota di D. E. TSAKALOTOS.

Il pino coltivato in Grecia è il *Pinus halepensis* Mill., mentre quello coltivato in genere in Francia, Spagna e Italia è il *Pinus maritima* Poir.

Queste due specie di pino si assomigliano, e, secondo Eichler <sup>(1)</sup>, si distinguono con difficoltà l'una dall'altra.

L'essenza di trementina preparata da queste due qualità di pini per distillazione della rispettiva trementina, presenta una differenza essenziale; mentre quella del pino d'Aleppo è costituita in gran parte da pinene destrogiro

$$[\alpha_D] = + 47^\circ \text{ . . } + 48^\circ$$

quella del pino marittimo ha per principale costituente il pinene levogiro

$$[\alpha_D] = - 40^\circ,5$$

Questa differenza dell'attività ottica può servire come indice il più preciso per distinguere le due specie suindicate di *Pinus*.

(1) Die Natürlichen Pflanzenfamilien von Engler u. Prantl, t. II, p. 71.