

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

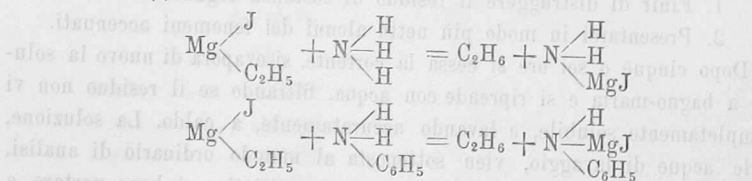
1904

un po' di nitro fuso. Le piccole masse bruciano con fenomeni luminosi e fondono con effervescenza. Quando tutta la massa è stata con questo procedimento bruciata e fusa, si mantiene in tale stato per un certo tempo, dopo di che si lascia raffreddare. Quindi si pone il crogiuolo, non completamente freddo però, in una capsula di porcellana, in cui sia dell'acqua fredda. Il crogiuolo si rompe (la rottura, anche operando in altro modo è quasi sempre inevitabile) e la massa lentamente si discioglie. Si filtra e si tratta con acqua fino ad asportare tutta la parte solubile. Sul filtrato si fa passare allora una corrente di anidride carbonica (o si aggiunge del bicarbonato sodico) per precipitare lo stagno, lo zinco e l'alluminio che si fossero potuti sciogliere nell'idrato sodico formatosi; si rifultra, e il precipitato si unisce all'altro residuo. Sul filtrato, se il lavaggio dei grassi fu compiuto con cura, non ci saranno nemmeno tracce d'arsenico, nè di cromo, i soli elementi tossici, che in queste condizioni potrebbero trovarvisi, l'antimonio essendo sotto forma di piroantimoniato di sodio insolubile, e gli altri tossici tutti o sotto forma metallica, o di carbonati, o di ossidi.

Sul residuo insolubile in acqua si procede alla ricerca analitica col metodo ordinario.

Chimica. — *Combinazione dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di BERNARDO ODDO (1), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio delle basi sulle combinazioni organo-magnesiache miste è stato limitato all'ammoniaca e ad alcune amine primarie e secondarie: esse eliminano un atomo d'idrogeno per rigenerare il carburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, sostituendo al suo posto il radicale — MgJ monovalente (2):



Con la monometilanilina si ha ancora formazione di etano; la dimetil-anilina invece non reagisce, analogamente al comportamento coi zincoalchili studiato da Gal (3).

(1) Estratto dalla parte sperimentale della tesi di laurea in Chimica generale. Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

(2) Bull. Soc. chim. de Paris, s. 3^a, 29, 314-315.

(3) Bull. Soc. chim. de Paris, t. 39, p. 582.

volume d'etere assoluto: ogni goccia cadendo produsse una debole reazione e determinò la formazione di un precipitato bianco che dapprima si scioglieva facilmente nell'etere, in seguito si depositava nel fondo del pallone sotto forma di polvere finissima.

Allorchè tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, riscaldai per due ore a bagno maria; poscia, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene con etere anidro il residuo sul filtro e lo lasciai asciugare a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2485; Mg SO₄ trovato = gr. 0,0730.
 " " = " 0,2621; " " = " 0,0767,
 " " = " 0,2360 diedero cc. 15,5 di azoto a 17°.

e mm. 750,8 di Hg.

	Trovato %	Calcolato per (C ₅ H ₅ N) ₂ .CH ₃ .Mg.J.O(C ₂ H ₅) ₂
Mg	5,91 ; 5,89	6,11
N	7,55 —	7,04

È un corpo che si altera all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, eccetto che nell'etere in cui è poco solubile.

Ho potuto inoltre osservare che, si metta in difetto o in eccesso la piridina, il composto che s'ottiene presenta sempre la costituzione data.

Difatti in una seconda preparazione, avendo impiegato una molecola di piridina per due di composto organo-magnesiaco, osservai fin da principio la formazione della solita sostanza bianca, di cui arrivò a precipitarne nel fondo del pallone; però insistendo nel riscaldamento arrivai ad ottenere una soluzione completa nell'etere. Allora filtrai, caldo com'era, in campana ad acido solforico, tappai per bene la bevutina in cui avevo raccolto il filtrato e lascia raffreddare: col raffreddamento si depose una sostanza bianca, amorfa, che raccolta e lavata per bene con etere anidro e messa poi ad asciugare nel vuoto su acido solforico e paraffina diede all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,1691: Mg O trovato = gr. 0,0184.

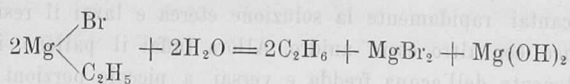
	Trovato %	Calcolato per (C ₅ H ₅ N) ₂ .CH ₃ .Mg.J.O(C ₂ H ₅) ₂
Mg	6,50	6,35

Analoghi risultati ebbi impiegando in una terza preparazione per una molecola di ioduro di magnesio metile cinque molecole di piridina.

La formazione di questo corpo e degli altri due susseguenti, che descriverò, confermano l'esistenza della molecola d'etere di costituzione nei composti organo-magnesiaci, in modo più rigoroso di quello che non abbia potuto ottenere Grignard con l'analisi diretta dei suoi prodotti.

Azione dell'acqua sull'ioduro di magnesiometile biperidico.

Le combinazioni organo-magnesiache di Grignard trattate con acqua si decompongono dando l'idrocarburo saturo corrispondente (1):



Analogamente l'ioduro di magnesiometile biperidico reagisce subito con l'acqua con sviluppo di metano.

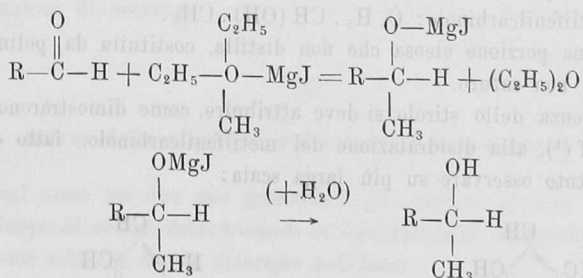
Servendomi della stessa disposizione d'apparecchi indicata da Grignard, ho ottenuto un rendimento in idrocarburo quasi corrispondente alla quantità teorica.

Azione dell'aldeide benzoica sull'ioduro di magnesiometile biperidico.

Dimostrata la costituzione di questo prodotto d'addizione, importava vedere se esso conservava le proprietà di reagire come i composti organo-magnesiaci di Grignard.

È noto infatti che le ricerche, di già numerose, intraprese con queste combinazioni organo-metalliche, hanno mostrato che esse reagiscono facilmente su corpi di funzione diversa, e risultano delle combinazioni le quali per azione dell'acqua o rigenerano il prodotto primitivo, o ciò che è interessante ed avviene più spesso, danno luogo ad idrocarburi, alcoli, aldeidi, chetoni, acidi... ecc., a seconda della natura della sostanza con la quale hanno reagito, con metodi così semplici ed eleganti da doversene preferire già alcuni ad altri processi più noti usati finora.

Trattate con le aldeidi danno a temperatura ordinaria prodotti d'addizione che reagiscono con l'acqua, originando un alcool secondario, variabile con la natura dell'alchile del composto organo-magnesiaco impiegato (2):



(1) Loc. cit.

(2) Uso in questa equazione per il composto organo-magnesiaco la formula di Bayer e Villiger (Berich. deut. chem. Gesell. 35, 1902) modificata da Grignard (Bull. Soc. chim. de Paris, 29, 945).

Per raggiungere il mio scopo, studiai pertanto il comportamento rispetto all'aldeide benzoica.

Preparata una molecola di ioduro di magnesio metile biperidico, allorchè la reazione fu completata col riscaldamento di due ore a bagno maria, calda com'era, decantai rapidamente la soluzione eterea e lavai il residuo polverulento bianco con altro etere anidro. Allora tuffai il pallone in una vaschetta contenente dell'acqua fredda e versai a piccole porzioni per mezzo di un imbuto a rubinetto una molecola d'aldeide benzoica diluita del suo volume d'etere anidro. Ogni aggiunta di questo miscuglio produceva una viva reazione e bisognava aver cura di non farne cadere una nuova porzione, prima che la reazione non si mitigasse.

Quando tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, lo lasciai alla temperatura dell'ambiente per 24 ore; la massa da bianca si era colorata leggermente in giallo.

Allora feci cadere il prodotto in un pallone contenente un miscuglio di acido acetico ed acqua ghiacciata, ed aggiunsi altro acido acetico fino a reazione debolmente acida e separai lo strato etereo dall'acquoso.

Quest'ultimo distillato a vapor d'acqua non diede nulla.

Lo strato etereo venne lavato con bicarbonato sodico per togliere l'acido acetico in eccesso, poi sbattuto per lungo tempo con bisolfito sodico, preparato di recente, per togliere l'aldeide rimasta inalterata, ed infine rilavato con bicarbonato alcalino, lo asciugai su cloruro di calcio fuso, scacciai la maggior parte del solvente e poi distillai a pressione ridotta.

Ottenni così:

1° Una piccola porzione, p. e. 26 — 29° a 22^{mm} di pressione che aveva l'odore di piridina.

2° Una porzione che passa fra 50-55° a 20^{mm} di pressione, costituita da stirolo: $C_6H_5 - CH = CH_2$.

3° Una porzione che passa fra 110°-115° alla stessa pressione, costituita da metilfenilcarbinolo: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4° Una porzione oleosa che non distilla, costituita da polimeri dell'idrocarburo non saturo.

La presenza dello stirolo si deve attribuire, come dimostrarono Klages ed Allendorff (1), alla disidratazione del metilfenilcarbinolo, fatto che Grignard ha potuto osservare su più larga scala:



(1) Berichte XXX, p. 1004.

Il comportamento del composto organo-magnesiaco biperido, da me ottenuto, è quindi del tutto identico a quello del composto organo-magnesiaco di Grignard.

Qualitativamente poi ho potuto constatare che il composto organo-magnesiaco biperidico reagisce ugualmente coi chetoni e verosimilmente agirà con tutte le altre funzioni studiate di già per i composti organo-magnesiaci di Grignard.

II.

Azione della piridina sul bromuro di magnesiofenile.

Ad una molecola di composto organo-magnesiaco, preparata al solito in soluzione nell'etere anidro, aggiunti a poco a poco due molecole di piridina pura ed anidra in soluzione nel doppio suo volume d'etere. La reazione avvenne con sviluppo di calore tale da fare ricadere l'etere, dando luogo alla formazione di una sostanza bianco-sporca polverulenta, solubile in parte in etere.

Dopo riscaldamento per un'ora, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene il residuo sul filtro con etere assoluto e lasciai asciugare a pressione ridotta su acido solforico e paraffina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata	= gr. 0,3210;	Mg SO ₄ trovato	= gr. 0,0890.
"	"	= "	0,2436; Azoto
"	"	"	" = " 0,01604.
	Trovato %	Calcolato per	(C ₅ H ₅ N) ₂ C ₆ H ₅ Mg Br . O(C ₂ H ₅) ₂
Mg	5,60		5,88
N	6,51		6,78

È un corpo anch'esso alterabile all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, ad eccezione dell'etere, in cui è poco solubile e reagisce con l'acqua con formazione di benzina.

III.

Azione della chinolina sull'ioduro di magnesiofenile.

Operai come nei due casi precedenti; la reazione avviene con debolissimo sviluppo di calore, determinando la formazione di un precipitato bianco sporco, poco solubile fin da principio nell'etere.

Seguendo il solito processo filtrai rapidamente il prodotto ancora caldo, lavai con etere e lasciai asciugare a pressione ridotta: non tardò a pigliare una colorazione giallognola e l'aspetto di massa spugnosa, dovuto evidentemente alla pochissima stabilità del prodotto.

Per questo fatto bisogna operare molto rapidamente nel raccogliere il prodotto per fare le pesate per le analisi, altrimenti si hanno dei risultati del tutto discordanti. Per poter eseguire poi la determinazione d'azoto si rende necessario introdurre la sostanza nel tubo a combustione con lo stesso tubicino in cui si è fatta la pesata della sostanza.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,3852; Mg. SO₄ trovato = gr. 0,0940.
 " " = " 0,2935; Azoto " = " 0,01562.

	Trovato %	Calcolato per (C ₉ H ₇ N) ₂ .CH ₃ .Mg J. O(C ₂ H ₅) ₂
Mg	4,93	4,88
N	5,32	5,63

Rispetto ai solventi si comporta come i composti precedenti.

IV.

Azione della chinolina sul bromuro di magnesiofenile.

Il prodotto che s'origina ad ogni aggiunta di chinolina sul composto organo-metallico, sotto forma di precipitato bianco, non tarda a comparire come olio denso di colorito rosso-sangue.

Dopo avere aggiunto poco più della metà del miscuglio di chinolina ed etere, si osserva che per ulteriore aggiunta non si forma più alcun precipitato.

Lasciato in riposo a freddo dopo pochi minuti l'olio formatosi si riprende in una massa aderente al fondo del pallone, che lascia scorgere alla sua superficie della sostanza cristallizzata a ciuffo. Si riscalda allora per farla distaccare ed indi si filtra, terminando col solito lavaggio all'etere e disseccamento a pressione rarefatta.

All'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2267; Mg SO₄ = gr. 0,0672.
 " " = " 0,2267; Azoto = " 0,01493.

	Trovato %	Calcolato per (C ₉ H ₇ N) ₂ - C ₂ H ₅ .Mg Br.
Mg	5,95	5,54
N	6,58	6,38

Dei quattro composti con le basi terziarie, che ho preparato, quest'ultimo dunque è il solo che non contenga la molecola d'etere di costituzione iniziale del composto organomagnesiaco.