

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

Chimica. — *Sui picrati di composti non saturi*. Nota di G. BRUNI e E. TORNANI⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I cosiddetti composti molecolari o di addizione hanno negli ultimi tempi richiamato ripetutamente l'attenzione dei chimici; da un lato in base alla teoria delle fasi ne furono rigorosamente studiate le condizioni di formazione e di dissociazione, dall'altro non mancarono notevoli tentativi teoretici per chiarirne la costituzione meglio che ammettendo una semplice addizione fra molecole.

Già da molto tempo era del resto apparso evidente a vari chimici eminenti quanto sia arbitraria ed artificiosa la distinzione fra composti atomici e molecolari, quanto sia innaturale la divisione delle combinazioni chimiche in due categorie di una delle quali sia assolutamente da non tener conto nello stabilire le teorie sulla valenza ecc. In questo senso si espressero già il Jørgensen nel 1869 ed il Mendelejeff nel 1871⁽²⁾ e non meno esplicitamente il Paternò il quale in una discussione avvenuta nel XII Congresso degli scienziati italiani (Palermo 1875) ebbe a dire che *quelle che si dissero combinazioni molecolari, non differiscono dalle altre che per una minore stabilità e non rappresentano che accidenti delle chimiche combinazioni*⁽³⁾.

Tra le teorie moderne la più interessante ed ingegnosa è senza dubbio quella dell'Abegg⁽⁴⁾ il quale mediante l'ammissione per ogni elemento di valenze e controvalenze in numero complessivamente di otto, riesce a spiegare la formazione dei cosiddetti composti molecolari come il prodotto dell'azione di valenze o controvalenze latenti.

Tra i composti molecolari più degni d'attenzione si trovano quelli che l'acido picrico forma con sostanze di natura non basica, quali gli idrocarburi ed altri corpi aromatici. Tali picrati sono in soluzione in gran parte dissociati nei loro componenti, in piccola parte esistono però anche come molecole complesse; questo fatto risulta dalle esperienze di Behrend⁽⁵⁾ e da quelle crioscopiche di Bruni e Carpenè⁽⁶⁾ ed inoltre dalla circostanza che le soluzioni della maggior parte di tali picrati presentano colorazioni rosso-aranciate o rosso-scure ben differenti dal colore delle soluzioni di acido picrico. Il fatto di essere dissociati nei loro componenti non è del resto

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Cfr. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Ch. XXXIX, 348 (1904).

(3) Gazz. chim. ital., V, 351 (1875).

(4) Loc. cit.

(5) Zeitschr. physik. Chem. XV, 183 (1894).

(6) Gazz. chim. ital., XXVIII, b, 71 (1898).

proprio di questi picrati d'addizione, ma è comune altresì a quelli delle basi organiche non troppo energiche, cosicchè Bruni e Carpenè conclusero (loc. cit., pag. 82) che *non esiste un distacco netto fra il comportamento crioscopico dei picrati d'addizione e quello dei picrati delle basi organiche.*

È notevole che la proprietà di formare prodotti di addizione con certi idrocarburi aromatici, p. es. con la naftalina non spetta solo all'acido picrico, ma altresì a quasi tutti i polinitroderivati aromatici; una eccezione forma solo il trinitromesitilene $C_6 \cdot (CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$ che per non contenere più alcun atomo d'idrogeno sostituibile nel nucleo aromatico, differisce tanto nell'aspetto esterno e nelle proprietà degli altri polinitrocomposti (1).

Dall'altro lato tutti i corpi non basici che danno composti d'addizione con l'acido picrico, appartengono alla serie aromatica e sono perciò non saturi. È però notevole che i composti aromatici a catene laterali o costituiti da più nuclei uniti da una catena grossa (alchilbenzoli, difenilmetano, dibenzile ecc.) non formano picrati. Era interessante vedere cosa accada quando la catena laterale sia non satura. Dello stirolo non si conoscono composti d'addizione, ma il fatto che esso resta liquido fino a temperature assai basse deve influire rendendo in ogni modo il composto estremamente instabile; dello stilbene non si conosce un picrato, ma bensì un composto col cloruro di picrile. Particolarmente interessante si presentava il picrato dell'anelolo $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH_3$ preparato e descritto da Ampola (2). L'anelolo appartiene infatti ad un importante gruppo di fenoli ed eteri fenolici a catene laterali non sature che si divide in due serie, i componenti dell'una delle quali contengono la catena allilica $-CH_2 \cdot CH = CH_2$ e quelli dell'altra la catena propenilica $-CH = CH \cdot CH_3$. Ci proponemmo di ricercare se fra queste due serie di composti esista una differenza quanto alla proprietà di combinarsi coll'acido picrico, ciò che in caso affermativo avrebbe formato un nuovo mezzo di diagnosi sulla costituzione delle catene laterali non sature da aggiungersi a quelli di Angeli dell'acido nitroso ed a quello di Balbiano dell'acetato mercurico.

Abbiamo eseguite le nostre ricerche sui seguenti corpi:

$(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$	e	$(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$
Metileugenolo		Isometileugenolo
$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$	e	$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$
Safrolo		Isosafrolo
$(CH_3O)_2 \cdot C_6H \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$	e	$(CH_3O)_2 \cdot C_6H \cdot CH = CH \cdot CH_3$
Apiolo ordinario		Isoapiolo
Apiolo d'aneto	e	Isoapiolo d'aneto
—		$(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3$
—		Asarone

(1) Bruni e Berti, Gazz. chim. ital., XXX, b, 317 (1900); Bruni e Sala, Rend. Soc. chim. Roma, 22 maggio 1904.

(2) Gazz. chim. ital. XXIV, a, 382 (1894).

Tutti i composti adoperati, salvo l'asarone che proveniva dalla fabbrica di Merek, si trovavano nella collezione del laboratorio ed erano stati preparati da Ciamician e Silber nel corso delle loro ricerche.

Il risultato da noi ottenuto è il seguente: i composti allilici non formano picrati, invece tutti i composti propenilici sperimentati si uniscono con grande facilità all'acido picrico ciò che si riconosce anche assai prontamente dal colore rosso o rosso-bruno intenso che si ottiene mescolando le loro soluzioni con quella d'acido picrico. I derivati contenenti il gruppo biossimetilenico (isosafrolo ed isoapioli) danno picrati ben cristallizzati, relativamente assai stabili e che potrebbero servire opportunamente ad isolare e caratterizzare questi corpi. I derivati invece che non hanno che gruppi ossimetilici (isometileugenolo ed asarone), danno picrati che cristallizzano meno facilmente e sono assai instabili. Il comportamento coll'acido picrico costituisce quindi un modo assai semplice e comodo di distinguere se un composto aromatico contenga una catena laterale allilica o propenilica. Possiamo infatti aggiungere che per cortese privata comunicazione del nostro amico il dott. E. Rimini ci risulta che egli nel corso delle sue ricerche sulla miristicina ed isomiristicina che appartengono pure ai due gruppi di sostanze da noi studiate, ha potuto ottenere dalla isomiristicina un picrato ben caratterizzato.

Evidentemente il doppio legame propenilico ha una tendenza assai maggiore di quello allilico a sciogliersi per formare composti di addizione, ciò che sta in accordo coi fatti già conosciuti.

Diamo ora una breve descrizione dei picrati ottenuti:

Picrato di isometileugenolo. — Si ottiene mescolando le soluzioni eteree o benzoliche dei componenti e lasciando evaporare a freddo, oppure raffreddando con miscuglio frigorifero le soluzioni alcooliche concentrate e spremendo rapidamente alla pompa. Si presenta in aghi rosso-bruni che si decompongono rapidamente e fondono a 40-45°; spremuti fra carta, seccati in un essicatore in cui si trova un tubetto contenente isometileugenolo e sottoposti all'analisi diedero il seguente risultato:

Gr. 0,2009 di sostanza diedero ccm. 19,3 di azoto misurati a 25° e 764 mm. di pressione

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{17}H_{17}O_2N_2$
N:	10,8	10,8

Picrato di asarone. — Si ottiene come il precedente ed è alquanto più stabile. Si presenta in aghetti di color bruno quasi nero, fondenti a 81°-82° che analizzati diedero il seguente risultato:

Gr. 0,1328 di sostanza diedero ccm. 11,8 di azoto, misurati a 28° e 762 mm. di pressione

In 100 parti	trovato	calcolato per $C_{18}H_{18}O_2N_2$
N:	9,8	9,6

Picrato di isosafrolo. — Si ottiene mescolando le soluzioni alcooliche dei componenti; cristallizza in begli aghi splendenti di color rosso vivo che fondono a 73° e sono abbastanza stabili. Fu analizzato col risultato seguente:

gr. 0,2206 di sostanza diedero ccm. 20,9 di azoto, misurati a 26° e 756 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per C ₁₆ H ₁₃ O ₉ N ₃
N:	10,5	10,7

Picrato di isoapiolo. — Si prepara come il precedente; si presenta in aghetti minuti di colore rosso-bruno assai cupo e fondenti a 89°-90°. Analizzato diede il risultato seguente:

gr. 0,2476 di sostanza diedero ccm. 20,4 di azoto, misurati a 18°,3 e a 759,5 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per C ₁₅ H ₁₁ O ₁₁ N ₃
N:	9,5	9,3

Picrato di isoapiolo d'aneto. — Si prepara come i due precedenti; cristallizza in magnifici prismetti aghiformi di un colore rosso intenso assai simile a quello dell'anidride cromica; è più stabile di tutti gli altri composti analoghi e fonde a 81°. Fu analizzato col seguente risultato:

gr. 0,2102 di sostanza diedero ccm. 17,6 di azoto, misurati a 17°,6 e 762 mm. di pressione.

In 100 parti	trovato	calcolato per C ₁₅ H ₁₀ O ₁₁ N ₃
N:	9,5	9,3

Degli ultimi due picrati fu eseguita la determinazione del peso molecolare in soluzione di acetofenone; come era da prevedersi essi sono quasi completamente scissi nei loro componenti.

Chimica. — *Azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile* (1). Nota di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio E. PATERNO.

Nel 1902 Jotsitch (2) facendo passare una corrente d'acetilene puro e secco in una soluzione eterea di bromuro di magnesioetile ottenne svolgimento d'etano e formazione di acetiluro doppio di magnesioibromuro:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Estratto dalla tesi di laurea in chimica generale.

(2) Bull. Soc. chim. de Paris, 28, 922; 29, 208, 209 e 210.