

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

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 $C_{16}H_{13}O_9N_3$
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 $C_{15}H_{11}O_{11}N_3$
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.

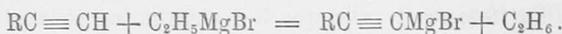
Nel 1902 Jotsitch (2) facendo passare una corrente d'acetilene puro e secco in una soluzione eterea di bromuro di magnesioetile ottenne svolgimento d'etano e formazione di acetiluro doppio di magnesioibromuro:



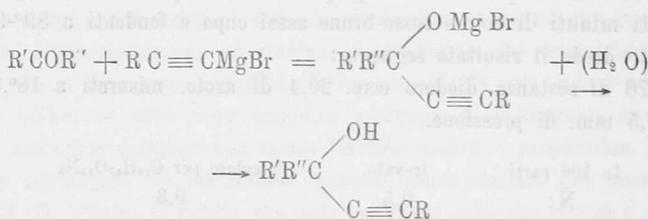
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Estratto dalla tesi di laurea in chimica generale.

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

Impiegando gli omologhi superiori dell'acetilene, ottenne i monoacetiluri corrispondenti:



Questi composti magnesioacetilenici, del tutto analoghi per costituzione a quelli organomagnesiacci descritti da Grignard (1), ne hanno pure il comportamento chimico; e così l'acqua li decompone rimettendo in libertà l'idrocarburo acetilenico impiegato; con gli acetoni si ottengono gli alcoli acetilenici terziari:



lo stesso con gli ester; con le aldeidi si hanno gli alcoli secondari acetilenici, ecc.

Essendo però essi bisostituiti, o con due radicali — MgBr nell'acetilene, o da uno di essi ed un alchile negli omologhi superiori, tutti i composti acetilenici che per essi si son potuti preparare contengono sempre il gruppo funzionale — C ≡ C — in mezzo alla molecola, fra due atomi di carbonio, e mai all'estremo di essa.

Anch'io nel corso di quest'anno ho intrapreso a studiare l'azione dell'acetilene sui composti organomagnesiacci, ignorando i lavori di Jotsitch, che si trovano, pare soltanto per riassunto, nel Journ. phys. Chem. R. (2); di essi manca però ogni minimo accenno nel Chemisches Central-Blatt, che ho seguito come guida nella ricerca letteraria, mentre poi ne ho riscontrato i riassunti nel Bulletin (3).

Questa ricerca mi ha condotto ad un risultato alquanto diverso, e forse più interessante: io ho impiegato la soluzione eterea di bromuro di magnesiofenile; facendovi passare una corrente di acetilene puro e secco, ho ottenuto un composto acetilenico nel quale un solo atomo d'idrogeno dell'acetilene è sostituito dal radicale — MgBr, come mi ha mostrato l'analisi del composto piridico che ne ho preparato.

Questo composto organomagnesiaccio quindi ci permetterà di preparare, con facili processi sintetici, derivati dell'acetilene col gruppo funzionale — C ≡ C —

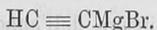
(1) Ann. de Phis. et de Chim., 24, 1902.

(2) T. 34, 100-102; 239-241; 241-242; 242-244.

(3) Loc. cit.

terminale nella molecola, siano essi idrocarburi, che prodotti di funzione diversa.

Preparazione del monobromuro monoacetiluro di magnesio



In un pallone di circa 300 cc. chiuso con turacciolo a due fori, per uno dei quali passava la canna di un refrigerante ascendente e per l'altro un tubo di sviluppo ad estremità larga, ho versato gr. 15,7 di bromobenzolo (una molecola in dgr.), circa otto volumi d'etere assoluto e gr. 2,4 di polvere di magnesio (un atomo in dgr.) e qualche cristallino di iodio per facilitare la reazione: dopo pochi secondi il miscuglio entra in ebollizione, si decolora ed è necessario mitigare la reazione tuffando in una vaschetta piena d'acqua fresca il pallone; quando diventa lenta si toglie il pallone dal bagno ed infine si riscalda per un po' di tempo a ricadere.

Dopo un'ora circa tutto il magnesio, eccettuata talvolta una piccola frazione trascurabile, si è disciolto; allora si sospende di riscaldare e si fa passare per mezzo del tubo, che deve pescare nella soluzione eterea del bromuro di magnesiofenile, una corrente d'acetilene puro e secco. L'acetilene in parte viene assorbito, in parte sfugge per la canna del refrigerante — ed è bene condurlo con un tubo dentro la canna di tiraggio della cappa — mentre il liquido va diventando sempre più bruno. Si lascia così per circa due ore a freddo, indi si riscalda a bagno-maria facendo passare sempre acetilene finchè non viene affatto assorbito.

Sciacciato quindi il solvente rimane un liquido oleoso, che all'aria umida si altera, trattato con acqua dà sviluppo tumultuoso di acetilene, si può conservare però inalterato per vari giorni in vaso chiuso.

Composto piridico del monobromuro monoacetiluro di magnesio. —

Il monobromuro monoacetiluro di magnesio in soluzione eterea si combina facilmente con la piridina, ed il composto che ne risulta me ne ha svelato la costituzione. L'ho preparato seguendo le norme descritte nella Nota precedente: quando i due reattivi vengono a contatto precipita come sostanza gialla, che si raccoglie al fondo del pallone. Ho raccolto il precipitato mentre era ancora caldo, l'ho lavato al solito rapidamente sul filtro con etere anidro e l'ho lasciato disseccare a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2238: MgSO_4 = gr. 0,0927.

" " = " 0,3222: Azoto letto = cc. 16,00 a 17° e 766,7 mm.

Trovato %	Calcolato per $\text{HC} \equiv \text{CMgBr} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Mg 8,31	8,62
N 5,80	4,97

Azione dell'aldeide benzoica sul $\text{HC} \equiv \text{CMgBr}$.

Non permettendomi la chiusura dell'anno scolastico uno studio esteso sul comportamento del $\text{HC} \equiv \text{CMgBr}$ rispetto ai corpi di funzione diversa, riservandomi di farlo nell'anno venturo, accennerò qui i risultati ottenuti finora con l'aldeide benzoica.

La reazione fra i due corpi in soluzione eterea avviene molto vivamente, tanto che è necessario raffreddare con miscuglio di ghiaccio e sale: ogni goccia produce cadendo un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua, originando fiocchi giallastri che si depositano al fondo del pallone sotto forma di magma cristallina.

Allorchè tutto il miscuglio è stato introdotto nel pallone, si abbandona per circa ventiquattro ore alla temperatura di laboratorio, agitando frequentemente. Allora si tratta il prodotto del pallone con ghiaccio pesto, si discioglie la magnesia formatasi aggiungendo a piccole porzioni dell'acido acetico in soluzione diluita. Si decanta lo strato etereo di colorito giallo d'oro, si lava con del bicarbonato sodico, si agita in seguito con bisolfito alcalino e si termina con un nuovo lavaggio al bicarbonato.

Il liquido etereo così trattato, dopo asciugato con cloruro di calcio fuso, viene distillato a pressione ordinaria: passato tutto l'etere il termometro sale quasi ininterrottamente fino a 220° , e passa solo poca acqua ed aldeide. A questa temperatura la sostanza prende un colorito bruno e dà dei fumi.

Allora si sospende di riscaldare e si lascia alla temperatura ambiente: poco prima che passi un'ora tutto si rapprende in una sostanza cristallina.

Si lava questa ripetutamente con etere che asporta la parte nera che inquinava la sostanza, resta così un prodotto giallognolo, poco solubile in alcool ed etere, solubile in ligroina, benzina ed acetone.

Cristallizzata due-tre volte da benzina dà cristalli madreperlacei bianchi, p. di fusione $213-214^\circ$.

L'olio separato con etere, dopo scacciato il solvente, fu distillato frazionatamente alla pressione di cm. 1 di Hg. Dopo tre distillazioni ho ricavato due frazioni; la prima p. e. $155^\circ-160^\circ$, liquido appena colorato in giallo, scorrevole; la seconda p. e. $196^\circ-200^\circ$, liquido un po' denso, colorato ancora di più in giallo. L'una e l'altra avevano l'odore caratteristico dell'etere benzilico. Il residuo nel pallone della prima distillazione, alquanto abbondante, col raffreddamento si rapprese in massa solida cristallina e fornì nuova quantità di sostanza p. f. $213^\circ-214^\circ$. I residui delle altre distillazioni, molto scarsi, col lungo riposo tendevano anch'essi a cristallizzare.

Ecco i risultati dello studio che ho fatto finora di questi prodotti:

1. *Sostanza p. f.* 213-214°.

Sostanza impiegata gr. 0,2120: CO₂ gr. 0,7270, H₂O gr. 0,1265

Trovato %

C 93,52

H 6,62

Essendo pochissimo solubile a freddo sia in acido acetico che in benzina, ne ho determinato il peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione nella benzina.

Concentrazione	Innalz. term.	Peso molecolare
0,3415	0,030	303,9
0,6188	0,056	295,8
3,0314	0,265	305,2
3,6776	0,322	304,5

Calcolato per

	C ₁₈ H ₁₂	C ₁₈ H ₁₄	C ₁₈ H ₁₆
C	94,7	93,9	93,1
H	5,3	6,1	6,9
Pm	228	230	232

È inodora, brucia con fiamma fuliginosa, riscaldata accuratamente in tubo da saggio fonde e sublima inalterata in scaglette splendenti o lunghi aghi; se però porzione del tubo si soprarisalda si sente un odore che rammenta un po' quello dell'acido benzoico. È pochissimo solubile in alcool ordinario o assoluto, sia a freddo che all'ebollizione, ma col raffreddamento della soluzione bollente cristallizza. Similmente è pochissimo solubile sia a freddo che all'ebollizione in etere e ligroina. I migliori solventi sono la benzina, il solfuro di carbonio e il cloroformio, che ne disciolgono una discreta quantità anche a freddo.

La soluzione in alcool assoluto trattata con nitrato d'argento ammoniacale non dà un precipitato. Lo stesso si comporta con acetato di piombo.

La soluzione cloroformica agitata con acqua di bromo si colora prima sciogliendo questo e si decolora poscia un po' lentamente.

In sospensione nell'acqua decolora molto lentamente, anche a caldo, il permanganato potassico.

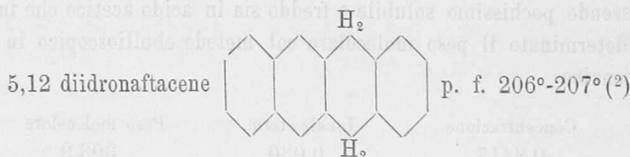
Nell'acido solforico ordinario non si discioglie anche all'ebollizione: fonde in questo caso e col raffreddamento cristallizza.

Nell'acido nitrico si discioglie all'ebollizione e col raffreddamento cristallizza in aghi dai quali la soluzione di carbonato sodico nulla asporta; disseccati e riscaldati fino a 270° ancora non fondono.

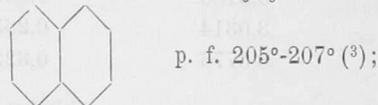
Tutto questo comportamento mostra che la funzione acetilenica è sparita in questa sostanza.

Ora si conoscono parecchi idrocarburi aventi la formula $C_{18}H_{14}$ corrispondenti più alla composizione centesimale ed al peso molecolare trovato; quelli il cui punto di fusione più si avvicina sono:

1,4 difenilbenzolo $C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5$ p. f. 205°-206° (1)

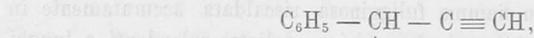


fenil- α -naftiletene. $-CH=CH.C_6H_5$

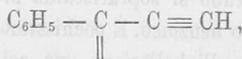


oltre che però nel punto di fusione ne differiscono per il comportamento rispetto ai solventi.

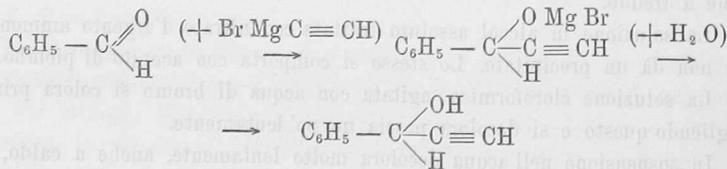
Continuerò lo studio di questa sostanza, la quale evidentemente si è formata per condensazione dimerica del radicale:



ovvero



che resta dall'alcool $C_6H_5 - \dot{C}H - C \equiv CH$ formatosi nella prima fase della reazione:



fase che viene dimostrata dallo studio dei due liquidi raccolti.

(1) Berichte 9, 11; 11, 1333; 26, 1998; 27, 3385; 29, 116.

(2) Id. 31, 1276.

(3) Id. 32, 1297.

Ho osservato intanto che se l'aldeide benzoica si fa agire sul composto piridico del monobromuro monoacetiluro di magnesio, si formano esclusivamente i prodotti liquidi e nessuna traccia d'idrocarburo ho isolato finora.

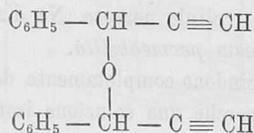
2. *Liquido p. e. 155-160° a un cm. di Hg pressione.*

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1923; CO₂ gr. 0,6179; H₂O gr. 0,1099.

Trovato %	Calcolato per C ₁₈ H ₁₄ O
C 87,63	87,75
H 6,35	5,74

La formola grezza C₁₈H₁₄O corrisponde a quella dell'etere del fenil-acetilenecarbinolo, alcool che teoricamente doveva formarsi, cioè:



Bollito in soluzione nell'alcool assoluto con nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato bianco un po' oscuro. La piccola quantità che ne ho avuto finora a disposizione non mi ha permesso di farne altro studio.

Liquido p. e. 196-200° a 1 cm. di Hg di pressione.

La composizione centesimale è molto vicina a quella del liquido precedente.

Sostanza gr. 0,2650; CO₂ 0,8443; H₂O 0,1380.

Trovato %
C 86,99
H 5,77

Bollito in soluzione in alcool assoluto con nitrato d'argento ammoniacale dà un discreto precipitato bianco. Ne continuerò le ricerche.