

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

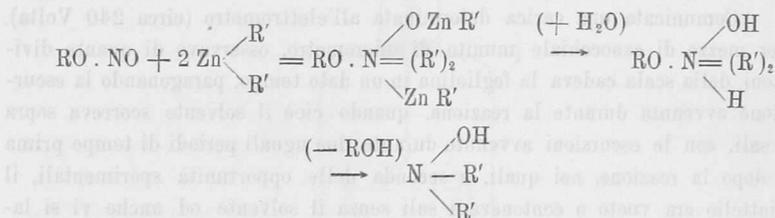
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Dalla semplice ispezione della tabella può subito notarsi che le variazioni nella perdita dell'elettrometro nel periodo della reazione sono rigorosamente dello stesso ordine di quelle dovute alle variazioni di conducibilità dell'aria ambiente e degli isolanti; non si può quindi affermare in alcun modo l'esistenza di una ionizzazione. Credo quindi poter concludere che nelle reazioni da me studiate non si riscontra (nei limiti di sensibilità della disposizione adoperata) alcuna produzione di elettroni liberi.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesioetile sulla nitrobenzina* (1). Nota di BERNARDO ODDO (2), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

I. Bevad ha dimostrato che i zincoalchili sono capaci di reagire con gli ester dell'acido nitroso, quantunque molto lentamente, attraverso dei mesi, per dare origine alle idrossilamine bialchilate (3):



Ottenne così per azione di $\text{Zn} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$ sui nitriti degli alcoli isopropilico e isoamilico la β, β -dietilidrossilamina; per azione dello zincopropile sul nitrito di propile la β, β -dipropilidrossilamina.

Con i composti organomagnesiaci la medesima reazione è stata studiata da Ch. Moureu (4): egli osservò ch'essi reagiscono con grande energia coi nitriti alcoolici e così pure con le nitroparaffine, e analogamente per azione dell'ioduro di magnesioetile sul nitrito d'amile, come sul nitroetane, ottenne la β, β -dietilidrossilamina.

Wieland (5) finalmente ha osservato che l'ipoazotide, a differenza della CO_2 , reagendo con i composti organomagnesiaci alifatici non fornisce degl'acidi, ma si comporta come le nitroparaffine, donde le dialchilidrossilamine; così

(1) Estratto dalla tesi di laurea in Chimica generale.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1904.

(3) Chemisches Centralblatt 1900 II, 724.

(4) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, 132, 839.

(5) Berichte 1903, 2315.

per azione dell'ioduro di magnesioetile ha pure ottenuto la β . β -diethylidrossilamina.

Con questa reazione però non è riuscito a preparare la difenilidrossilamina per azione del bromuro di magnesiofenile, ed ha osservato inoltre che i nitrosocomposti reagiscono lentamente con i composti organomagnesiaci; poco prodotto fornisce il nitrosobenzolo, e dà una base la nitrosodimetilanilina, ch'egli non ha ancora studiato.

Nessuna ricerca, ch'io sappia, è stata eseguita finora sui nitrocomposti aromatici. Io ho voluto intraprendere tale studio, pigliando a guida la formazione dei composti piridici analizzabili, da me scoperti, per svelare la prima fase della reazione.

Espongo per ora i primi risultati ottenuti con la nitrobenzina.

La reazione fra nitrobenzina ed ioduro di magnesioetile in soluzione eterea avviene molto energicamente, tanto che ho pensato di raffreddare il pallone nel quale si compiva la reazione tenendolo immerso nel miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale, agitando continuamente e facendo cadere a gocce lente la nitrobenzina diluita con egual volume di etere.

Appena una goccia di soluzione di nitrobenzina arrivava a contatto della soluzione di ioduro di magnesioetile, si sentiva una sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua e precipitava una sostanza gialla, che da principio si scioglieva facilmente nell'etere.

Continuando a versare con la lentezza suddetta la soluzione di nitrobenzina, si osservò ad un dato istante che la massa, la quale prima era gialla, diventò quasi istantaneamente oscura, con passaggio così netto, da potersi paragonare a quello delle analisi volumetriche. Perciò sospesi di versare nitrobenzina.

Io ne avevo preparato una molecola per una molecola di composto organomagnesiaco, invece ne ho impiegato circa $\frac{2}{3}$ di molecola di nitrobenzina; ed in tutte le preparazioni mi son lasciato guidare dal mutamento di colore della soluzione, anzichè da rapporti stechiometrici, ed è di tal prodotto che descriverò in questa Nota il comportamento con la piridina e l'acqua. Durante la reazione non si svolge quasi affatto o pochissimo gas.

Composto piridico.

Al prodotto della reazione fra nitrobenzina e ioduro di magnesioetile, quantunque fosse in massima parte raccolto attorno alle pareti del pallone come precipitato bruno attaccaticcio, ho aggiunto piridina circa 2 molecole sulla quantità impiegata di composto organo magnesiaco: agitando la massa nera divenne in parte gialla polverulenta. Riscaldai per circa sei ore, agitando frequentemente e poscia, mentre la soluzione era ancora calda, filtrai,

cercando di raccogliere tutta la polvere mobile in seno del solvente. Rimase tuttavia la massima parte del prodotto attaccato alle pareti del recipiente.

La polvere raccolta sul filtro, di colorito giallognolo, venne lavata rapidamente e bene con etere assoluto, disseccata a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina, ed analizzata. Dalla soluzione eterea col raffreddamento si ebbe pochissimo precipitato.

Sostanza impiegata gr. 0,1420; Mg SO₄ trovato gr. 0,0461
 " " " " 0,2409; azoto raccolto cc. 15,50
 a 23° e mm. 762, 3 di Hg.

Trovato %	Calcolato per	$\begin{array}{c} \text{O Mg I} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Mg . . . 6,54		6,36
N . . . 7,27		7,34

Azione dell'acqua.

Al composto con la nitrobenzina, preparato impiegando gr. 20 d'ioduro d'etile, ho aggiunto a poco a poco del ghiaccio in pezzi: la reazione avviene con un po' di sviluppo di calore e perciò è bene da principio tenere il pallone immerso in altro ghiaccio, poscia diviene un po' lenta ed occorre agitare per più di un'ora per disgregare con l'acqua tutta la massa attaccata alle pareti del pallone.

Senza separare lo strato etereo, che del resto era fortemente emulsionato, distillai a vapor d'acqua. Passato l'etere incominciò ad essere trascinato un olio giallo: la distillazione di esso è però molto lenta, dopo 15 ore d'ebollizione continua ne passava ancora piccolissima quantità, che non aumentò per aggiunta di carbonato sodico al contenuto del pallone. Allora si sospese.

L'olio distillato fu estratto con etere, scacciato la maggior parte del solvente fu trattato con acido cloridrico concentrato, che ne disciolse buona parte, colorandosi in bruno, la soluzione eterea fu agitata con altro acido cloridrico; viceversa la soluzione cloridrica fu agitata due volte con etere per togliervi ogni traccia di olio che contenesse in sospensione.

La soluzione eterea, disseccata su Ca Cl₂, scacciato il solvente, col riposo di 3-4 giorni in un essiccatore, non cristallizzò; distillata a pressione di cm. 1-2 di Hg la temperatura salì rapidamente a 160°, se ne raccolse circa un terzo fra 165°-170°; un altro terzo fra 170°-200° e ne rimase un terzo circa nel pallone. Tutte e tre queste porzioni sono di colorito rosso, hanno odore alquanto di mandorle amare, nessuna cristallizza nè col riposo, nè sul miscuglio frigorifero e raschiando le pareti del recipiente. Non le ho ancora studiate.

La soluzione cloridrica fu trattata con soluzione concentrata di carbonato sodico sino a reazione fortemente alcalina: si separò un olio alquanto abbondante che venne estratto con etere, la soluzione eterea fu lavata con acqua, quindi dissecata su carbonato sodico anidro, filtrata e scacciato il solvente fu conservato il prodotto in un essiccatore a potassa e paraffina. Era un olio oscuro, di odore di anilina.

Analizzato senz'altro per evitare una possibile decomposizione nel distillarlo, diede i seguenti risultati:

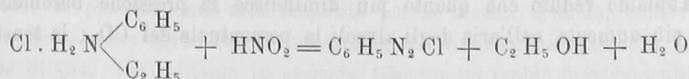
Sostanza impiegata gr. 0,2552: CO₂ 0,7252; H₂O gr. 0,2178
 " " " 0,3146: azoto raccolto cc. 29,6 a 23°
 e mm. 759,5 di Hg.

	Trovato %
C	77,50
H	9,48
Az	10,58
	97,56

Aveva ottenuto dunque una base non ossigenata, la piccola differenza dovendosi attribuire alle impurezze. La composizione centesimale, il punto dell'ebollizione ed il comportamento caratteristico mi dimostrarono subito ch'essa era etilanilina C₆H₅NH per la quale si calcola:

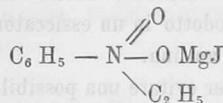
	C ₂ H ₅	
C	79,3	
H	9,1	
Az	11,6	

Difatti distillata anzitutto alla pressione di cm. 1 di Hg, passò in gran parte a 130°-135°, poco fra 135°-160° e rimase un residuo scarso. La frazione 130°-135° ridistillata a pressione ordinaria venne raccolta in massima parte a 205°-208° (etilanilina p. e. 206°). Era pochissimo solubile in acqua; tuttavia comunica a questa reazione alcalina, la soluzione cloridrica s'intorbida appena con soluzione concentrata di AuCl₃, PtCl₄, PtJ₄. KJ. Diede la reazione caratteristica dell'etilanilina: trattata cioè con un po' di soluzione di nitrito sodico, si separarono delle goccioline oleose (nitrosoetilanilina) ma la soluzione si copulò con la soluzione alcalina di β-naftol dando la nota reazione diazoica, perchè conteneva un po' di cloruro di diazoniobenzina, formatosi, come descrisse P. Griess (1) per la reazione:



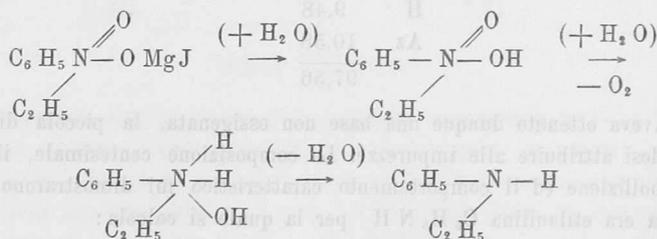
(1) Berichte 7, 218.

Queste ricerche mi hanno condotto finora dunque a stabilire due termini, uno iniziale e l'altro finale della reazione: il primo è il prodotto d'addizione dell'ioduro di magnesioetile ad un solo atomo d'ossigeno della nitrobenzina:



il secondo è l'etilamilina formatasi come prodotto principale per azione dell'acqua su questo composto.

Per quale successione di reazioni si passi da un prodotto all'altro verrà chiarito in altro lavoro. Per ora possiamo rappresentare questo passaggio schematicamente a questo modo:



Fisiologia. — *Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari* (1). Nota del Dott. A. AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. Mosso.

In una precedente Nota (2) abbiamo veduto come si modifichi la composizione dell'aria negli alveoli polmonari, quando diminuisce la pressione barometrica; esposti sommariamente i risultati delle analisi in due tavole, ora esaminiamo meglio quei dati dandone una rappresentazione col metodo grafico, che ne faciliti lo studio.

Tensione parziale del CO₂.

Abbiamo veduto che quanto più diminuisce la pressione barometrica, tanto più aumenta nell'aria degli alveoli la percentuale del CO₂; la tensione

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Torino.

(2) A. Aggazzotti, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, 19 giugno 1904, pag. 732.