

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

idrati $\text{Pt}(\text{OH})^4$ ed $\text{Sn}(\text{OH})^4$, che passano subito a combinarsi con due molecole di idrato alcalino, per dare gli ossiplatinati $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ ed ossistannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, a perfetta somiglianza come i due cloruri PtCl^4 ed SnCl^4 si combinano a due molecole di cloruro alcalino per dare i clorosali $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$ ed $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$. Vale a dire gli idrati platinico e stannico ci si presentano in tal caso con la proprietà di addizionarsi a due molecole di idrato alcalino per dare ossi-sali di tipo complesso, discostandosi dal comportamento finora noto degli altri idrati metallici, dai quali si ammettono derivati soltanto tipi salini di sostituzione (ad es.: ZnO^2Na^2 , AlO^3Na^3 , ecc.).

Non è da escludersi che anche dagli idrati stannico e platinico possano considerarsi derivati altri tipi salini. Così per azione del calore sugli stannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, in tutti i casi in cui le molecole di questi non si scindano, si giunge, come si è visto, a sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ che possono ben riferirsi al meta-acido SnO^3H^2 . Ne è da escludersi parimenti, per quanto poco o nulla si conosca ancora in proposito, che alcuni sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ possano essere ottenuti per via secca: così, per es.: fortemente arroventando miscugli di SnO^2 e CaO si giungerebbe secondo Ditte (loc. cit.) al sale SnO^3Ca .

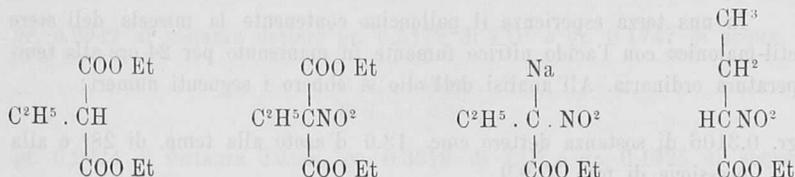
Ma sali che possano riferirsi a tipi di sostituzione (orto o meta) degli idrati platinico $\text{Pt}(\text{OH})^4$ e stannico $\text{Sn}(\text{OH})^4$ non possono, a quanto si conosce finora, esser direttamente ottenuti per via umida perchè questi qualora si trovino ad agire con soluzioni di idrati alcalini, non fanno che addizionarvisi dando luogo alla formazione dei sali complessi $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ ed $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}^2$.

Chimica. — *Per la sintesi dei nitro-eteri.* Nota di C. ULPANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente ⁽¹⁾ io ho descritto il metodo seguito per la preparazione dell'etere α -nitro-propionico facendo reagire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitromalonico, e poi decarbossilando il prodotto ottenuto (l'etere nitro-metil-malonico) con alcoolato sodico. Volendo però estendere questo metodo di sintesi, ho trovato che i rendimenti diventano sempre più scarsi mano mano che cresce il peso molecolare dei joduri alchilici che si fanno reagire; e già nel caso del joduro di etile il rendimento è così poco soddisfacente che ho creduto più conveniente, per preparare l'etere α -nitro-butirrico, partire dall'etere etil-malonico, tentarne la nitratura diretta e poi la decarbossilazione con alcoolato sodico.

(1) Rend. d. R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1° sem, serie V, fasc. 4°.

Effettivamente, mentre l'etere butirrico, come i suoi omologhi, non può essere nitrato per azione diretta dell'acido nitrico, mi è riuscita invece la nitratura diretta dell'etere etil-malonico e quindi la preparazione dell'etere nitro-butirrico secondo il seguente schema:



Con ogni probabilità ciò costituisce un metodo generale per la preparazione dei nitro eteri corrispondenti agli acidi $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$. Le condizioni necessarie per ottenere la nitratura completa degli eteri alchil-malonici debbono però essere sperimentalmente determinate: infatti la loro nitratura deve essere completa perchè gli eteri nitro-alchil-malonici non possono essere separati dagli eteri alchil-malonici sfuggiti alla nitratura nè per distillazione, nè per salificazione non possedendo essi alcun idrogeno salificabile.

Riferisco le esperienze fatte per determinare le condizioni necessarie per la completa nitratura dell'etere etilico dell'acido etil-malonico. Premetto che il per cento d'azoto in questo etere è del 6 %.

Gr. 5 di etere etilico dell'acido etil-malonico sono versati poco alla volta in un palloncino contenente 15 grammi di acido nitrico fumante del p. sp. 1.5 raffreddando in acqua corrente. Dopo $\frac{1}{2}$ ora la mescolanza è stata versata in molt'acqua, con che si deposita al fondo del vaso un olio leggermente colorato in giallo.

L'olio, raccolto su filtro e accuratamente lavato, dopo completo essiccamento in essiccatore è stato analizzato:

gr. 0.2176 di sostanza dettero cmc. 2.3 di N a 26° e mm. 758.4.

Trovato N % 1.17.

Come si vede nelle medesime condizioni in cui l'etere malonico è completamente trasformato in etere nitro-malonico, si ha appena un inizio di nitratura nel caso dell'etere etil-malonico.

In una seconda esperienza l'etere etilico dell'acido etil-malonico è stato mantenuto in contatto coll'acido nitrico fumante (1 di etere per 3 di acido nitrico) per 6 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto nelle medesime condizioni ha dato i seguenti numeri all'analisi:

gr. 0.2722 di sostanza dettero cmc 5.7 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 759.6.

Trovato N % 2.29.

In una terza esperienza il palloncino contenente la miscela dell'etere etil-malonico con l'acido nitrico fumante fu mantenuto per 24 ore alla temperatura ordinaria. All'analisi dell'olio si ebbero i seguenti numeri:

gr. 0.3106 di sostanza dettero cmc. 13.6 d'azoto alla temp. di 28° e alla pressione di mm. 759.9.

Trovato N % 4.80.

Le condizioni necessarie per la nitratura completa furono soltanto raggiunte lasciando stare l'etere etil-malonico a contatto dell'acido nitrico fumante per 48 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto in queste condizioni, analizzato, risultò completamente nitrato:

gr. 0.3028 di sostanza dettero cmc. 18 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 758.2.

Trovato N % 6.50.

L'etere etilico dell'acido etil-malonico non si può distillare, perchè si altera sotto l'azione del calore; però facendo agire su di esso l'alcolato sodico, si ottiene per decarbossilazione l'etere etilico dell'acido α -nitro-butirrico che si ottiene puro o per distillazione o per cristallizzazione del sale ammonico.

Ad una soluzione alcoolica di etere nitro-etil-malonico si aggiunge un equivalente di sodio sciolto nell'alcool. Dopo dodici ore si filtra per separare il carbonato sodico formatosi e si lascia la soluzione alcoolica ad evaporare lentamente alla temperatura ordinaria.

Dopo l'evaporazione completa dell'alcool, si riprende con acqua e si estrae questa soluzione acquosa ripetutamente con etere per allontanare un olio azotato che si forma nella reazione, olio azotato che non si combina cogli alcali mentre l'etere α -nitro-butirrico resta nella soluzione acquosa sotto forma di sale sodico. Acidificando cautamente la soluzione con acido cloridrico diluito, precipita l'etere α -nitro-butirrico sotto forma di olio che si estrae con etere. L'etere α -nitro-butirrico bolle a circa 123° a 20 mm. di pressione. Il suo sale sodico è solubilissimo in acqua, alcool, etere acetico ed acetone. Il suo sale ammonico cristallizza in lamine madreperlacee, che però tenute in essiccatore perdono rapidamente ammoniacale liquefacendosi.

Le analisi dell'etere α -nitro butirrico hanno dato i seguenti numeri:
gr. 0.1640 di sostanza dettero cmc. 12.3 d'azoto alla temperatura di 18° e
alla pressione di mm. 756.3.

N % 8.67

gr. 0.2942 di sostanza dettero gr. 0.5179 di CO² e gr. 0.1747 di acqua.

C % = 44.90

H % = 6.56

gr. 0.2024 di sostanza dettero gr. 0.3318 di CO² e gr. 0.1225 di acqua.

C % = 44.66

H % = 6.71

	Trovato			Calcolato p. $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \\ \text{HCNO}^2 \\ \text{COO Et} \end{matrix}$
	I	II	III	
N	8.67			8.69
C		44.90	44.66	44.72
H		6.56	6.71	6.83

Seguendo questo medesimo metodo della nitrizzazione diretta, il dott. Mastrocinque ha ottenuto in questo laboratorio (e fra breve comunicherà i suoi risultati) l'etere propil-nitro-malonico, da cui per decarbossilazione con alcoolato sodico si ha l'etere α -nitro-valerianico, olio che distilla verso i 130° a 20 mm. di pressione.

Chimica. — *Studi sulla racemia.* Nota di G. BRUNI e F. FINZI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Alcuni anni or sono uno di noi propose un metodo, consistente nell'esame delle curve eutectiche o croidratiche, atto a riconoscere se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo od infine una serie di cristalli misti pseudoracemici (2).

Tale metodo si fonda sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due isomeri ottici in un terzo corpo che funzioni

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

(2) Questi Rendiconti, 8, I, 332 (1899).