

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

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

In una Nota presentata alcuni mesi or sono a questa Accademia ⁽²⁾ furono descritti i composti d'addizione che i fenoli ed eteri fenolici a catena laterale propenilica formano coll'acido picrico. Numerose altre ricerche erano state intraprese; stante la partenza del dott. Tornani da questo laboratorio si espongono qui i risultati sperimentali finora ottenuti, astenendosi per ora completamente da considerazioni o deduzioni teoriche.

Il lavoro viene da me proseguito colla collaborazione del sig. L. Ferrari e speriamo di poter presto riferire nuovi fatti che servano a chiarire la teoria della formazione dei composti d'addizione.

G. BRUNI.

Indene e s. trinitrobenzolo.

Era già noto il picrato di indene ⁽³⁾; noi abbiamo trovato che questo idrocarburo si combina anche con altri polinitroderivati.

Il composto coll' 1.3.5-trinitrobenzolo si ottiene assai facilmente aggiungendo a freddo alla soluzione eterea del trinitrobenzolo, un eccesso di indene. Lasciando svaporare a freddo si ottengono begli aghi lunghi e ben formati di color giallo citrino che fondono a 101°-102°. All'analisi diedero numeri corrispondenti alla formola: $C_9H_8 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,2366 di sostanza diedero 25,5 cm³ di azoto misurati a 11° ed a 758 mm. di pressione:

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{11}O_6N_3$
N =	12,80	12,80

Indene e cloruro di picrile.

Si ottiene esattamente come il composto precedente. Forma cristalli aghiformi assai lunghi di colore giallo citrino i quali fondono a 39°. Corrisponde alla formola: $C_9H_8 \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_3$.

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

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1904, 2° sem., 184.

⁽³⁾ Berichte XXIII, 3276 (1890).

Gr. 0,2444 di sostanza diedero 23,8 cm³ di azoto misurati a 13° ed a 764 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂ Cl
N =	11,57	11,55

Isoapiolo e s. trinitrobenzolo.

Si ottiene in soluzione alcoolica sciogliendo a caldo la quantità equimolecolari dei due componenti. Per raffreddamento della soluzione non molto concentrata si ottengono cristalli aghiformi, di aspetto sericeo, di colore aranciato scuro, i quali fondono a 66°-67°. L'analisi dimostrò che spetta ad essi la formola $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3\text{O})_2 \\ \text{CH}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$.

Gr. 0,2049 di sostanza diedero 16,8 cm³ di azoto misurati a 10° e 760 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₇ O ₁₀ N ₂
N =	9,8	9,7

Isoapiolo e cloruro di picrile.

Si prepara come il precedente. Forma cristalli aghiformi di un bel rosso splendente, fondenti a 55°-56°. La composizione corrisponde a quella del composto col trinitrobenzolo.

Gr. 0,1828 di sostanza diedero 14,1 cm³ di azoto misurati a 18° e 757 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₀ O ₁₀ N ₂ Cl
N =	8,87	8,8

Isoapiolo d'aneto e s. trinitrobenzolo.

Si ottiene come i precedenti. Si presenta in bellissimi aghi rossi splendenti che fondono a 76°-77°.

Gr. 0,1644 di sostanza diedero 14,4 cm³ di azoto misurati a 20° e 756 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₇ O ₁₀ N ₂
N =	9,99	9,7

Isoapiolo d'aneto e cloruro di picrile.

Si prepara come i precedenti. Forma bellissimi cristalli aghiformi rossi splendenti i quali fondono a 43°-44°.

Gr. 0,2140 di sostanza diedero 16,3 cm³ di azoto misurati a 125°, ed a 762 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₆ O ₆ N ₃ Cl
N =	9,04	8,8

Isomiristicina e cloruro di picrile.

Dobbiamo l'isomiristicina impiegata al nostro amico dott. Enrico Rimini, che vivamente ringraziamo. Il composto si ottiene facilmente dalla soluzione alcoolica in bei prismetti di color rosso carico, assai ben formati e splendenti i quali si fondono a 65°-66°. La sua composizione corrisponde alla formola: (CH₂O₂)(CH₃O).C₆H₂.C₃H₅ + C₆H₂Cl(NO₂)₃.

Gr. 0,3783 di sostanza diedero 30,2 cm³ di azoto misurati a 11° e 775 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N ₃ Cl
N =	9,71	9,58

Il picrato dell'isomiristicina venne già descritto dal dott. Rimini (1).

Picrato di tolanio.

Non si era sperimentato finora se idrocarburi aromatici a catena laterale acetilenica dessero picrati. Noi abbiamo trovato che il tolanio dà un picrato ben caratterizzato della composizione: C₁₄H₁₀.2C₆H₂(NO₂)₃.OH.

Questo composto si ottiene mescolando le soluzioni eteree dei due componenti e lasciando evaporare lentamente a freddo. Si hanno grossi cristalli tabulari giallo-chiari, assai ben formati, che fondono a 111°.

Il composto scaldato ad alta temperatura può esplodere; così in una prima determinazione d'azoto si produsse una esplosione però non tanto violenta da rompere la canna da combustione. Quando sia ben diluito con molto ossido di rame pulverulento, si può bruciare senza inconveniente.

I. gr. 0,1470 di sostanza diedero 16,2 cm³ di azoto misurati a 12°,6 e 764 mm. di pressione.

II. gr. 0,1497 di sostanza diedero 16,6 cm³ di azoto misurati a 14°,3 e 762 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	C ₂₀ H ₁₂ O ₇ N ₃
N =	13,12	13,07	13,25

(1) Gazz. chim., XXXIV, a, 298 (1904).

È questo il primo caso di un idrocarburo che formi un picrato con due molecole di acido picrico.

Picrato di chinone.

Si ottiene mescolando le soluzioni eterree dei due componenti; è bene che sia presente un lieve eccesso di chinone. Per lento svaporamento a freddo si ottengono cristallini abbastanza grossi e ben formati color giallo citrino i quali fondono a 78°-79°.

All'analisi diedero numeri che corrispondono alla formola: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3,OH$.

Gr. 0,1730 di sostanza diedero 18,4 cm³ di azoto misurati a 16° e 766 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N =	12,50	12,46.

Ottenemmo con varie altre sostanze risultati negativi, cristallizzando i due componenti inalterati gli uni accanto agli altri. È però ovvio che tali risultati negativi non possono mai ritenersi decisivi. Solo un esame completo delle curve di congelamento dei miscugli di due corpi può rivelarci in modo sicuro se essi formino un composto d'addizione ed in quale rapporto. Noi facciamo ora uso sistematicamente di questo ultimo metodo, pur non trascurando ove si possa, di ottenere i composti col metodo usuale, che permette, ove riesca, di caratterizzarne meglio le proprietà.

Chimica. — *Sulla trasformazione del pirrolo in indoli. Sintesi del Bz-1-4-dimetilindolo* (1). Nota di G. PLANCHER ed A. CARAVAGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota inserita in questi Rendiconti uno di noi (2) ha comunicato il fatto che, condensando il pirrolo con acetonilacetone a mezzo dell'acetato di zinco in soluzione acetica, si forma un corpo cristallino fondente a 101-102° che ha le proprietà di un indolo, della formola $C_{10}H_{11}N$.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Plancher, questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem. 1902, pag. 212; Ber. deutsch. chem. Gesell. 35, 2607.