

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

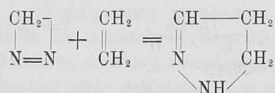
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Azione del diazometano sull'etilene e sul diallile* (1). Nota di E. AZZARELLO, presentata dal Socio A. BORZI.

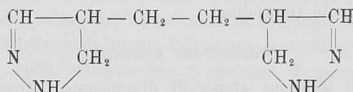
Fra le diverse sostanze che si son fatte sinora reagire col diazometano non figurano gl'idrocarburi a legame etilenico. H. von Pechmann nella sua seconda comunicazione sul diazometano (2) dice solo di sfuggita che questo ultimo non esercita sull'etilene alcuna notevole azione.

Avendo ripetuto l'esperienza in proporzioni relativamente grandi, ho potuto constatare che il diazometano, come era da prevedersi, reagisce col l'etilene come generalmente con tutti i composti contenenti atomi di carbonio uniti per più di una valenza, addizionandosi cioè e dando luogo nel caso attuale alla pirazolina



che si dimostra identica a quella ottenuta da Wirsing (3), come mi risulta dallo studio del cloridrato.

Anche col diallile, il diazometano fornisce una sostanza azotata per la quale si attenderebbe la seguente costituzione



ma data la sua massima decomponibilità, non mi fu possibile ottenere una quantità sufficiente di prodotto puro per eseguire anche una semplice analisi e tanto meno uno studio.

Diazometano ed etilene.

50 cc. di soluzione eterea di diazometano (da 6 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico) furono posti in un grande tubo da saggio, della capacità

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Berichte 28, 855.

(3) Jour. f. prak. Ch., 50, 540.

di 100 cc. circa, ben raffreddato con sale e neve, e munito di refrigerante ascendente e di un tubo adduttore che arrivava sino al fondo. Così ho fatto lentamente passare attraverso al liquido etereo una corrente di etilene secco.

Dopo circa venti ore la colorazione gialla del diazoidrocarburo non era scomparsa, ciò non pertanto cessai di far passare etilene e saturai il liquido con acido cloridrico gassoso secco. Si decompose così l'eccesso del diazocomposto e si separò una sostanza bianca che raccolsi su filtro, lavai bene con etere anidro e seccai nel vuoto su acido solforico e calce. Il filtrato lasciai per svaporamento un po' di residuo giallognolo. La quantità di sostanza ottenuta per ognuna di queste preparazioni ammontò a gr. 0,4 circa. Essa è identica al cloridrato della pirazolina descritto da Wirsing⁽¹⁾: fonde a 128-129° decomponendosi a più elevata temperatura, è igroscopica, con cloruro platinico in soluzione alcoolica dà precipitato giallo e colora in giallo intenso la cellulosa (reazione caratteristica). All'analisi:

- I. Gr. 0,0605 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto a 20° e 748 mm.
 II. Gr. 0,0812 di sostanza diedero gr. 0,1110 di AgCl.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_4H_6N_2 \cdot HCl$
	I	II	
Azoto	26,42	—	26,29
Ac. cloridrico	—	34,75	34,27

Il cloridrato fu aggiunto con soluzione concentrata di idrato potassico, estrassi quindi con etere e seccai la soluzione eterea, che divisi in due porzioni: la prima trattata con acido picrico mi fornì il picrato della pirazolina fusibile a 130°, la seconda evaporata all'aria lasciò un po' di residuo liquido di odore leggermente ammoniacale e che dà un precipitato bianco con nitrato di argento (pirazolina).

Diazometano e diallile.

A porzioni di soluzione eterea di diazometano, ottenuto da 11 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico, aggiunsi gr. due di diallile⁽²⁾. Dopo 24 ore il colore del diazoidrocarburo essendo scomparso, fu svaporato l'etere e si ottenne un residuo liquido poco scorrevole, che non solidificò nè per forte raffreddamento, nè per prolungato soggiorno su acido solforico nel vuoto. Lo sottomisi allora a distillazione a pressione ridotta riscaldandolo a bagnomaria con grande precauzione; ma ad un tratto il prodotto si decompose con produzione di densi fumi ed arrivai ad ottenere solo qualche goccia di olio che distillò fra 70-80° a 28 mm. di pressione. Esso ha odore spiacevole penetrante, ha reazione nettamente alcalina, contiene azoto e dà con acido cloroplatinico un precipitato giallo.

(1) Loc. cit.

(2) Ottenuto per distillazione secca del iodomercurallile secondo Linnemann (Ann. ch. ph. 110, 180) e Sorokin (Jour. f. pr. Ch. 23, 5).