

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

La presenza del fluoruro favorisce la formazione di ditionato, cioè del composto cui corrisponde un potenziale anodico più elevato; il rendimento in ditionato si eleva del 2.7 % per la presenza in soluzione dell' 1.25 % di fluoruro, del 5.1 % per la presenza del 3 % di fluoruro; questo finchè si elettrolizza con anodo di platino liscio.

Quando invece l'elettrolisi viene eseguita con anodo platinato, il rendimento è sempre zero anche in presenza di fluoruro; questo accertato coincide in generale coi dati di Friessner e con quelli di Müller sia per quanto riguarda la trasformazione del solfito in ditionato, sia per quanto riguarda l'azione specifica dovuta ai fluoro-ioni. Già il Friessner aveva accertato un rendimento nullo in ditionato quando si elettrolizzano soluzioni di solfito con anodo platinato e quindi in seguito alla platinatura stessa polarizzato catodicamente: a questo elettrodo si ha anche sempre un potenziale anodico inferiore a quello che si ha al platino liscio ed inferiore di quel tanto che basta perchè non si possa avere formazione di ditionato ma si abbia invece la completa ossidazione a solfato. La presenza di fluoro-ioni che secondo il Müller eleva il potenziale anodico e per conseguenza favorisce nel caso del platino liscio la formazione di ditionato, non è sufficiente, sembra, nel caso dell'anodo platinato a rialzare il potenziale al valore necessario perchè ditionato si possa formare; questo almeno nelle condizioni di elettrolisi studiate da noi.

Chimica. — *Azione del reattivo di Grignard su alcune indolenine* (1). Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra le numerose ricerche intorno alle reazioni di Grignard estese ai corpi più disparati di tutta la chimica organica, alcune riguardano le sostanze a funzione amminica.

L. Meunier (2) ha trovato che i composti misti organo-magnesici reagiscono sull'ammoniaca e sulle ammine in modo che un atomo d'idrogeno del gruppo amminico viene sostituito dal residuo — MgX mentre l'idrogeno o l'idrocarburo da cui proviene il composto viene rigenerato e si formano i complessi $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > N \cdot MgX$. Così l'anilina con C_2H_5MgBr dà etano e $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > N$. MgBr, ecc. Questi ultimi corpi, insolubili in etere, vengono decomposti dall'alcool nelle ammine primitive. Mostrò pure che questa reazione va nello

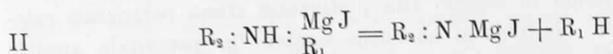
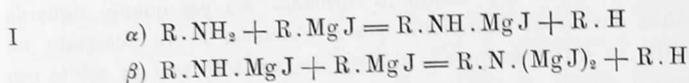
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria di Bologna e in quello di farmaceutica a Palermo.

(2) C. r. d. l'Accad. d. Sciences, 136, 758-59. Bull. Soc. Chim. serie 3, 29, 314-15. Central Blatt. 1903, 1, 1024.

stesso senso anche per reazione diretta di una miscela delle ammine e del joduro o bromuro alcoolico in presenza di polvere di magnesio.

I. I. Sudborough e H. Hibbert (¹), sperimentando in soluzione di etere amilico, hanno trovato che le ammine primarie reagiscono nel senso dato da Meunier, a freddo; ma a caldo sviluppano ulteriormente idrocarburo, e che anche per azione delle ammine secondarie sui reattivi di Grignard, viene messa in libertà, solo a caldo però, una molecola di idrocarburo.

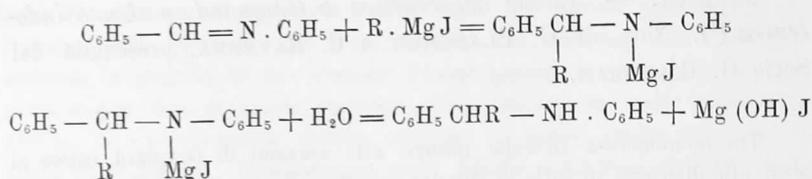
Probabilmente in seguito alle reazioni schematiche:



Le ammine terziarie invece non danno idrocarburo in questo modo, ma solo quando si decompone con acqua il composto doppio formatosi.

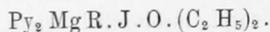
W. Tschelinzeff (²) ha dimostrato che le ammine terziarie, es. dimetil-anilina, possono sostituire l'etere nelle combinazioni organo-magnesiache e che i composti risultanti sono insolubili in etere.

M. Busch (³) ha stabilito invece che le alchilidenaniline, quali risultano dall'azione delle aldeidi sulle aniline e che contengono il complesso -CH:N- reagiscono col reattivo di Grignard nel modo seguente:



e insieme con A. Rinck (⁴) trovò che analogamente reagiscono le basi di Schiff.

Colle ammine cicliche terziarie che pure contengono l'aggruppamento -CH=N-, come la piridina e la chinolina B. Oddo (⁵) per azione del reattivo di Grignard in soluzione eterea potè ottenere dei corpi della formola sottosegnata, contenenti etere



(¹) Proc. chem. Soc. 20, 165-166. Central Blatt 1904, II, 415.

(²) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2081.

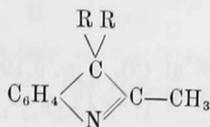
(³) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2691.

(⁴) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1761.

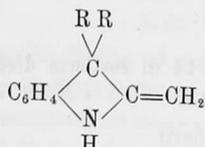
(⁵) Gazz. chim. ital. 34, II, 421.

Mentre F. Sachs e L. Sachs (1), altrimenti operando, ottennero dalle chinoline i composti di addizione (Ch).R Mg X, i quali per azione dell'acqua ridanno la chinolina.

In vista delle tautomerie che possono presentare le indolenine metilate nel posto α (2)



(I)



(II)

ci sembrano interessanti alcuni risultati preliminari, da noi ottenuti da parecchio tempo, per l'azione del reattivo di Grignard su questi corpi, e che ci ripromettiamo di riprendere tosto in esame.

Quando si trattano la $\alpha.\beta\beta$ -trimetilindolenina e la p-Bz-metil. $\alpha.\beta.\beta$ -trimetilindolenina in soluzione eterea col reattivo di Grignard, si ottiene un composto solido e se si è impiegato il joduro di metilmagnesio, riscaldando leggermente la massa, questa entra in ebollizione e svolge un gas infiammabile (metano). Decomponendo in seguito con acqua ghiacciata e con molta cautela il prodotto rimasto, si ottengono non già le indolenine primitive ma bensì le loro polimere bimolecolari.

Quindi in questa reazione, come si osserva in taluni casi (3) coi cloruri dei radicali acidi le indolenine sembrano comportarsi secondo la forma tautomerica di metilenindoline (II).

Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla $\alpha.\beta\beta$ -trimetilindolenina.

Il bromuro di fenilmagnesio fu preparato da grammi 9.8 di bromobenzolo e grammi 1,5 di magnesio in circa 20 cc. di etere. Quando tutto il magnesio fu sciolto si aggiunse la base diluita con etere a piccole porzioni e raffreddando con ghiaccio. Ad ogni goccia che cade si rende manifesta la reazione e la soluzione si intorbida e poi solidifica completamente. Dopo qualche ora la miscela, dopo breve riscaldamento, fu decomposta con acqua ghiacciata ed il prodotto solido ottenuto fu separato per filtrazione. La sostanza rimasta sul filtro fu esaurita con etere. L'estratto etereo fu svaporato a bassa temperatura a bagno maria ed in corrente d'aria. Rimase una massa cristallina

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3088.

(2) Rend. Soc. chim. di Roma 2, 152.

(3) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. ital. 27, II, 396, 398, 400; Plancher, Gazz. chim. ital. 28, II, 36 e 356-359; Rend. Acc. Lincei 14, II, 36; A. Kanschegg, Monatsh. f. Chem. 26, 937 e 27, 253.

Analisi:

gr. 0,2080 di sostanza diedero gr. 0,6316 di CO₂ e gr. 0,1580 di H₂O e in cento parti

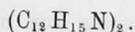
	Trovato	Calcolato per (C ₁₁ H ₁₃ N) ₂
C	82,82	82,94
H	8,50	8,23

Questa base sciolta in acido cloridrico molto diluito ed operando rapidamente si può riprecipitare in fiocchi; nella maggior parte dei casi invece, alcalizzando lo sciolto, si ottiene la base monomolecolare liquida. Riscaldata sopra il suo punto di fusione o distillata, dà la base liquida che è impossibile far cristallizzare anche seminandola di cristalli di base solida. Con acido nitroso in soluzione acetica dà l'ossima caratteristica della trimetilindolenina.

*Azione del joduro di metilmagnesio sulla
p-Bz-metil-α.ββ-trimetilindolenina.*

Volemmo vedere se anche questa indolenina che si ottiene dalla p-tolilidrazina si comporta come la sua analoga. Infatti sul reattivo preparato con grammi 1,38 di magnesio e 8,21 di joduro di metile in presenza di circa 20 cc. di etere si versò nel solito modo la base (grammi 10). Anche in questo caso si ebbe un magma gialliccio che, svolgendo gas infiammabile, si solidificò. Venne decomposto con acqua ed estratto con etere. Dalla soluzione eterea si depositò per evaporazione un prodotto, cristallino solo in parte. Sottoposto a distillazione al vapor d'acqua passò nel distillato la base monomolecolare primitiva inalterata e restò nel pallone una sostanza gialla che, sciolta a caldo in etere di petrolio, cristallizzò per raffreddamento in cristalli giallo-chiaro che ricristallizzati dall'alcool fondono a 111-112°.

Dalla sua analisi e dalla determinazione crioscopica si deduce che essa pure ha la formola bimolecolare



Analisi:

gr. 0,2064 di sostanza diedero gr. 0,6276 di CO₂ e gr. 0,1650 di H₂O; e in cento parti

	Trovato	Calcolato per (C ₁₂ H ₁₅ N) ₂
C	82,93	83,15
H	8,94	8,73

La determinazione del peso molecolare ha dato i seguenti numeri:

	Solvente: Benzolo (K = 51) concentrazione	Peso molecolare (C ₁₂ H ₁₅ N) ₂ = 346 abbassamento	Pm. trovato
I	1,3451	0,21	327
II	2,7736	0,43	329

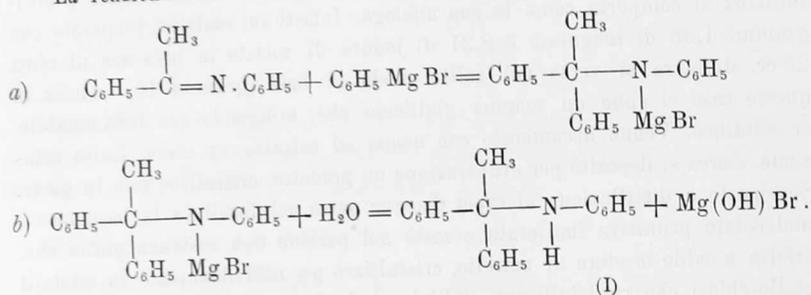
Questa base dimera si spolimerizza meno facilmente della sua omologa suddescritta, però trattata con acido nitroso dà l'ossima corrispondente alla base semplice.

*Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla
α-metil-ββ-dietilindolenina.*

Questa reazione procede come le precedenti; anche in questo caso ottenemmo una base solida. Però con rendimento scarso cosicché non la potemmo purificare ed analizzare, a cagione anche della quantità limitata di indolenina su cui operammo.

Dubitando a tutta prima che la reazione procedesse in modo differente da quello osservato da Busch per la benzilidenanilina, a causa dell'impedimento che potesse arrecare il metile posto in α, e per metterci in identiche condizioni, tentammo l'azione del bromuro di fenilmagnesio sulla acetofenon-anilide di Claisen.

La reazione nell'un caso doveva procedere così:



Se realmente il metile costituiva un ostacolo allora doveva ottenersi l'acetofenon-anilide inalterata.

L'acetofenon-anilide fu preparata con un metodo che il prof. Claisen alcuni anni fa ebbe gentilmente a comunicarci, e che crediamo non abbia ancora pubblicato. L'avemmo in buona quantità e pura.

Sul reattivo organomagnesiaco preparato da 2,31 grammi di magnesio e 14,9 di bromobenzolo in 20 cc. di etere versammo a poco a poco l'acetofenon-anilide. Separammo nel solito modo un prodotto cristallino che si cristallizza dall'alcool e fonde a 94-96°. Non è ancora puro nè lo potemmo ancora purificare. In due analisi successive, su due prodotti di successiva purificazione si ottennero però numeri molto approssimati (1% in meno pel carbonio) a quelli che si calcolano pel prodotto (I) della formola bruta $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$. Prova evidente che anche colla acetofenon-anilide la reazione va nel senso indicato da Busch, e le ragioni per cui le indolenine agiscono in modo differente è da ricercarsi nelle ragioni dette sopra.

Vogliamo qui aggiungere che anche nelle indolenine pure, conservate a lungo si ha polimerizzazione, cosicchè il reattivo di Grignard attraverso a prodotti di addizione affretterebbe questo processo, agirebbe cioè come un catalizzatore.

Sulla formola delle indolenine polimere crediamo utile pel momento non azzardare alcuna ipotesi, lasciando cioè impregiudicato se essa dipenda dalla formola indoleninica o dalla sua tautomera metilenindolinica; nell'uno caso si avrebbe una tendenza simile a quella delle basi di Schiff, che però sono trimolecolari, e dipenderebbe dal collegamento azometino —N=CH— ; nel secondo potrebbe assomigliarsi ai polimeri dimolecolari della serie benzenica osservati da Nef.

Questo studio verrà tosto ripreso.

Chimica. — *Sopra alcuni seleniati* (1). Nota preliminare di ENRICO RIMINI e GIOVANNI MALAGNINI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

I sali ossigenati inorganici dell'idrazina a tutt'oggi noti non sono molti, e dobbiamo la loro conoscenza per la maggior parte alle ricerche di Curtius e suoi collaboratori, i quali prepararono e studiarono altresì parecchi sali doppi d'idrazina e di metalli pesanti.

Del gruppo dello zolfo, la bibliografia chimica registra soltanto il solfato acido e neutro d'idrazina, nè risulta che sia stato fatto mai alcun tentativo per ottenere i sali d'idrazina da altri acidi ossigenati di questo importante gruppo, quali il selenico ed il tellurico.

Ciò forse dipende dalla grande facilità colla quale questi due acidi vengono ridotti dall'idrazina a selenio e tellurio, tanto che per quest'ultimo acido la riduzione è quantitativa (2).

Noi abbiamo tentato la loro preparazione, e per ora siamo riusciti ad ottenere un seleniato d'idrazina. Se si mescola una soluzione di cloridrato o di idrato di idrazina con una soluzione non troppo diluita di acido selenico, si forma un precipitato cristallino rossastro, perchè buona parte dell'acido selenico viene ridotta a selenio; riduzione che si va accentuando rapidamente in seno al liquido e che non si arresta neppure se si filtra rapidamente e si lava su filtro con alcool ed etere. Questo precipitato, posto in essiccatore al riparo della luce, diviene sempre più rossastro, va cioè lentamente decomponendosi, tanto che dopo pochi giorni la massa è quasi per intero costituita da selenio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico centrale delle gabelle.

(2) Gutbier, Berl. Ber. 34, 2114.