

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Sulla miristicina* (1). Nota di E. RIMINI e F. OLIVARI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Come è noto, Bougault (2) in una serie d'interessanti ricerche applicando la reazione di Hübl ai composti ciclici a catena laterale allilica e propenilica trovò un mezzo facile ed elegante per la diagnosi dei composti allilici e propenilici. Mentre, infatti, questi per azione dello iodio e dell'ossido giallo di mercurio danno in una prima fase prodotti d'addizione coll'acido ipiodoso che, in presenza di un eccesso di ossido, si trasformano in aldeidi del tipo

$R - CH \begin{cases} CHO \\ CH_3 \end{cases}$, quelli invece, per identico trattamento, danno composti ipo-

iodosi i quali, fatta eccezione per lo stirolo, nè per azione di un eccesso di ossido giallo nè di nitrato d'argento, non si convertono, come si poteva supporre in aldeidi a catena normale, bensì in sostanze di cui Bougault non definì la natura.

Facendo seguito alle ricerche di uno di noi (3), ed a complemento di quelle di Bougault e di Szeki (4), riferiremo brevemente nella presente nota sull'ossidazione della miristicina e del suo isomero col reattivo di Bougault.

Ad una soluzione alcoolica (alcool 95 %) di gr. 12 di miristicina addizionata di gr. 7-8 di ossido giallo di mercurio, raffreddata e mantenuta fortemente agitata da agitatore meccanico, si aggiunsero poco per volta gr. 17 di iodio. Si filtrò e dal filtrato per aggiunta di acqua addizionata di ioduro potassico e bisolfito sodico, per eliminare l'eccesso di iodio, si separò un olio incolore, denso, molto rifrangente che riscaldato si decompone e perciò non purificabile.

Una determinazione di iodio diede numeri i quali concordano sufficientemente con quelli richiesti dalla formola $C_{11}H_{13}IO_4$.

Gr. 0,4300 di sostanza diedero gr. 0,2868 di ioduro d'argento.

In cento parti:

Calcolato	Trovato
I = 37.79	36.04

Trattando in modo analogo due molecole di isomiristicina con una di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

(2) Ann. d. Chim. et Phys., XXV, pag. 483.

(3) Rimini E. Gazz. Chim. It., 1904, II, pag. 281; 1905, I, pag. 406.

(4) Ber. d. Deuts. Chem., 1906, pag. 2421.

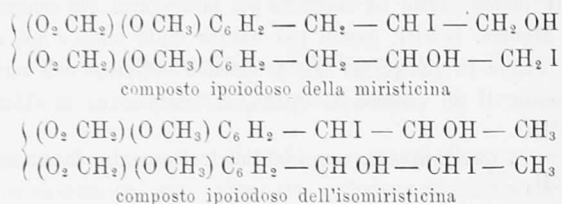
ossido di mercurio e quattro di iodio si ottiene un liquido oleoso che all'analisi risulta isomero del precedente.

Gr. 0,5493 di sostanza diedero gr. 0,3380 di ioduro d'argento.

In cento parti:

Calcolato	Trovato
I = 37.79	33.26

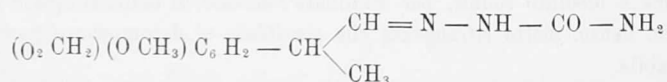
Queste due sostanze possono essere rispettivamente rappresentate colle seguenti formole di costituzione:



Se peraltro per la stessa quantità di isomiristicina e di iodio, si impiega una quantità doppia di ossido di mercurio si perviene del pari ad un olio denso incolore; ma di natura ben diversa.

Esso ha tendenza a combinarsi col bisolfito, trattato in soluzione alcoolica con cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico si trasforma in minutissimi cristalli abbastanza solubili nell'alcool bollente, dal quale per ripetute cristallizzazioni si separano in forma di mammelloncini bianchi fondenti a 140°.

All'analisi si ebbe una percentuale di azoto corrispondente a quella richiesta dal semicarbazone dell'aldeide *metossimetilendioidratropica*:



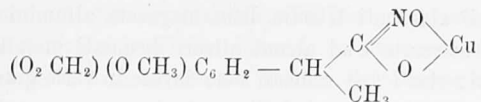
gr. 0,139 di sostanza diedero cc. 19 di azoto misurati a 12° e 740 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12} H_{15} N_3 O_4$	Trovato
N = 15,84	15,79

Da questo semicarbazone agevolmente si pone in libertà l'aldeide allo stato puro, liquido oleoso, denso che bolle senza decomporsi a 288°-290°. E che veramente si tratti di un aldeide lo si desume dal fatto che, per trattamento con acido benzolsolfidrossilamminico si converte in un acido idrossammico che con cloruro ferrico dà un intensa colorazione rosso-violetta e con acetato di rame un precipitato voluminoso color verde bottiglia che, la-

vato ripetutamente su filtro e seccato nel vuoto sino a costanza di peso, dà numeri che conducono alla formola:



gr. 0,3520 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto misurati a 12° e 745,5 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11} H_{11} N Cu O_3$	Trovato
N = 4,65	5,12

Allorquando si ossida l'isomiristicina in soluzione alcoolica si ha una rilevante formazione di acetale, analogamente a quanto ebbe ad osservare Bougault nell'ossidazione dell'isosafrolo, e perciò anche in questo caso è consigliabile di preparare l'aldeide idratropica ossidando l'isomiristicina sciolta in etere saturo di acqua. Risulta così confermato anche per mezzo di questo reattivo che nella miristicina e nella isomiristicina si contengono rispettivamente una catena laterale allilica e propenilica, conformemente a quanto ha dimostrato uno di noi in due memorie precedenti, servendosi dell'azione dell'acido picrico, dell'acido nitroso e dall'acetato mercurico.

Chimica. — *Il Fencone in ebullioscopia* (1). Nota di E. RIMINI e F. OLIVARI presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Sulla grandezza molecolare degli elementi e dei composti inorganici in solventi organici si posseggono oggigiorno numerose ricerche sperimentali. Le prime determinazioni riferentesi ai metalloidi bromo, jodio, solfo e fosforo eseguite da Paternò e Nasini (2) e ripetute in seguito da Beckmann (3), I. Biltz (4), Hertz (5) e da altri dimostrarono in modo indubbio che ad essi spettano le formole molecolari Br_2 , I_2 , S_8 e P_4 .

In seguito alle ricerche sulla grandezza molecolare dei sali, intraprese da Beckmann (6) in soluzione alcolica, da Werner (7) in piridina, piperidina,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

(2) Rend. Accad. Lincei (4) 1888, t. IV, pag. 782.

(3) Z. f. physik. Chem., 1895, XVII pag. 107.

(4) Z. f. physik. Chem., 1888, t. II, pag. 920.

(5) Z. f. physik. Chem., 1890, t. IV, pag. 686.

(6) Z. f. physik. Chem., t. VI, pag. 437.

(7) Z. f. anorg. Chem., t. XV, pag. 1.