

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Nelle Rane, Halliburton (1) trovò 2,54 % di sostanze proteiche, mentre io ne ho trovate 3,77 %.

Nelle Tabelle XXII e XXV del vol. II della mia *Chimica fisiologica*, pp. 174 e 176, sono riferiti molti dati numerici riguardanti il contenuto in sieroproteine di vari animali, e specialmente quelli ottenuti dal di Frassineto nel laboratorio di Fano. Il di Frassineto però separava le globuline mediante precipitazione col solfato di magnesio, le albumine mediante cottura del filtrato, e pesava i precipitati disseccati. Questo metodo non è il più sicuro per determinare il contenuto totale in sostanze proteiche del siero, e forse a ciò è dovuto il fatto che i valori ottenuti da quell'Autore sono sempre più bassi di quelli degli altri autori.

5) Le mie ricerche, finalmente, confermano i risultati di Lewinsky, che cioè fra animali della stessa specie, ma anche fra i diversi individui, esistono differenze nel contenuto del siero in sostanze proteiche, differenze che non sono trascurabili, quando si vede che per es. l'azoto proteico del siero di sangue di gatto è solamente 0,8106 % e quello del siero di cane è 0,9512 %, e quello del siero di bufalo ammonta a 1,3636 %.

**Chimica.** — *Sopra alcuni omologhi della naftalina* (2). Nota di G. BARGELLINI e G. MELACINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Mentre sono ben conosciuti molti omologhi del benzene, soltanto pochi omologhi della naftalina sono stati preparati sinteticamente. Lo studio di questi potrebbe essere importante perchè per decomposizione di alcune sostanze naturali (specialmente nella distillazione con polvere di zinco o con  $P_2O_5$ ) si formano idrocarburi che sono stati caratterizzati come omologhi della naftalina.

È vero che gli idrocarburi ottenuti in tal modo con reazioni troppo energiche, non ci possono mostrare in modo sicuro la costituzione delle sostanze dalle quali si ottengono, ma pure ci possono talvolta fornire qualche utile indizio.

Pensando quindi che fosse interessante imparare a conoscere meglio gli omologhi della naftalina, ci siamo occupati di prepararne alcuni che finora non erano conosciuti. Abbiamo per ora ottenute le due propil-naftaline normali e le due butil-naftaline normali, delle quali in questa Nota descriviamo brevemente la preparazione e le proprietà.

Facendo agire il cloruro di propionile o il cloruro di butirrile normale sulla naftalina sciolta nel  $CS_2$  in presenza di cloruro di alluminio, secondo

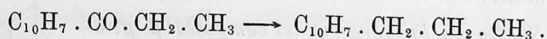
(1) Cit. da Hammarsten.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

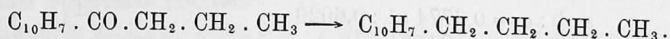
le indicazioni di Rousset (1), si ottengono contemporaneamente i due chetoni isomeri  $\alpha$  e  $\beta$  che si possono separare facilmente per mezzo dell'acido picrico, come indicò il medesimo Rousset che per il primo li descrisse.

Ottenuti così i chetoni puri, li riducemmo con iodio, fosforo rosso e acqua, nelle stesse condizioni in cui Claus (2) aveva trasformato in idrocarburi alcuni chetoni derivati del benzene.

Per riduzione dell' $\alpha$ -, e del  $\beta$ -etil-naftil-chetone ottenemmo l' $\alpha$ -, e la  $\beta$ -propil-naftalina normale:



Per riduzione dei due propil-naftil-chetoni, ottenemmo le due butil-naftaline normali:



Abbiamo ancora cominciato a studiare la riduzione dei due isobutil-naftil-chetoni (preparati dal cloruro dell'acido isovalerianico) per avere le iso-amil-naftaline corrispondenti, allo scopo di confrontarle coll'idrocarburo, che il prof. Paternò (3), ottenne dal lapacone. Crediamo migliore, però, di render noti subito i risultati che abbiamo per ora ottenuti, perchè in una recente pubblicazione di Darzens e Rost (4), viene descritta la riduzione con Ni ridotto e H a 180°, dei due etil-naftil-chetoni e dei due isopropil-naftil-chetoni, come mezzo per preparare le due etil-naftaline e le due isobutil-naftaline.

La preparazione dei chetoni fu eseguita seguendo esattamente le indicazioni di Rousset, facendo cioè agire il cloruro di propionile, o il cloruro di butirile normale sulla naftalina sciolta in CS<sub>2</sub> in presenza di cloruro di alluminio. Si ottiene come prodotto della reazione una mescolanza dei due isomeri  $\alpha$  e  $\beta$ , che si separano, aggiungendo acido picrico in soluzione alcoolica, alla soluzione alcoolica della mescolanza dei chetoni. Nel caso degli etil-naftil-chetoni, si deposita cristallizzato il picrato dell' $\alpha$ -etil-naftil-chetone meno solubile. Nel caso dei propil-naftil-chetoni si deposita cristallizzato il picrato meno solubile che è quello del  $\beta$ -propil-naftil-chetone.

Decomposti i picrati con carbonato sodico, si ottengono i quattro chetoni che, purificati per distillazione frazionata, mostrano le proprietà descritte da Rousset:

*$\alpha$ -etil-naftil-chetone.* Bolle a 305°-307°. Il suo picrato fonde a 77°-78°.

*$\beta$ -etil-naftil-chetone.* Bolle a 312°-314°.

(1) Bl. (3) 15, 58.

(2) J. für pr. Ch. (2) 45, 380; 46, 490.

(3) Atti R. A. Lincei, vol. XII (8-1-1882).

(4) Comp. Rend. 146, 933.

*α-n-propil-naftil-chetone*. Bolle a 316°-318°.

*β-n-propil-naftil-chetone*. Fonde a 50°51°; bolle a 322°-324°. Il suo picrato fonde a 68°-69°.

Di questo *β*-propil-naftil-chetone potemmo isolare alcuni cristalli appiattiti, lunghi qualche centimetro, che furono studiati nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma, dal prof. A. Rosati, il quale ci ha gentilmente comunicati i seguenti risultati:

« A. Rosati, *Studio cristallografico del composto: β-propil-naftilchetone*.

Sistema triclino:

$$a : b : c = 0,6774 : 1 : 0,6029$$

$$\alpha = 94^{\circ},31'$$

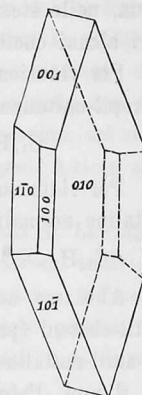
$$\beta = 140^{\circ},3' \frac{1}{2}$$

$$\gamma = 90^{\circ},27'$$

Combinazione delle forme:

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{1\bar{1}0\}, \{10\bar{1}\}$$

come si vede dal seguente disegno:



*β*-propil-naftil-chetone.

Le facce, generalmente molto regolari, si prestano a buone misure goniometriche.

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.°	Limiti	Medie	
(001). (010)	5	82,10' — 82,44'	82,25'	*
(100). (010)	4	83,51 — 83,56	83,53	*
(100). (110)	3	24,21 — 24,41	24,28	*
(001). (110)	3	47,3 — 47,16	47,10	*
(001). (101)	4	60,39 — 60,53	60,45	*
(010). (101)	5	86,27 — 86,44	86,36	86,42
(110). (101)	1	—	78,40	78,23
(110). (010)	5	71,40 — 71,53	71,47	71,39

I cristalli ottenuti per lenta deposizione dall'alcool sono incolori, trasparenti, tabulari per prevalente sviluppo della  $\{010\}$ .

Sulla faccia (010), a luce bianca, una direzione di estinzione fa circa 20° con l'asse *z* nell'angolo *β* ottuso. Sulla stessa faccia, a luce convergente, si nota una figura d'interferenza biassica, alquanto confusa.

La riduzione dei chetoni a idrocarburi fu eseguita nelle condizioni seguenti:

Una parte di chetone si mescola con un egual peso di fosforo rosso e con un terzo del suo peso di acqua: poi riscaldando leggermente a b. m.

si aggiungono (per ogni peso molecolare di chetone) 4 o 5 pesi molecolari di iodio.

Dopo aver terminato di mettere l'iodio, si comincia con precauzione il riscaldamento a fiamma diretta e a ricadere aggiungendo di tanto in tanto qualche goccia di acqua. Dopo 7-8 giorni si aggiunge acqua al prodotto della reazione e si fa distillare in corrente di vapor d'acqua: il distillato si estrae con etere, si fa svaporare l'etere e il residuo, dopo essiccamento con  $\text{CaCl}_2$  fuso, viene distillato sul sodio.

Si ottengono così dei liquidi scolorati che odorano di naftalina e di petrolio. La rendita non è grande: raramente si ha più del 20 %.

*$\alpha$ -propil-naftalina normale.* La frazione bollente a  $274^\circ$ - $275^\circ$  dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,6495 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1412 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$
C	91,5	91,8
H	8,1	8,2

Il suo picrato fonde a  $141^\circ$ - $142^\circ$ .

*$\beta$ -propil-naftalina normale.* La frazione bollente a  $277^\circ$ - $279^\circ$  dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,6105 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1362 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$
C	91,78	91,8
H	8,34	8,2

Il suo picrato fonde a  $90^\circ$ - $92^\circ$ .

Si conosce una  $\beta$ -propil-naftalina preparata da Roux <sup>(1)</sup> facendo agire il bromuro di propile normale sulla naftalina sciolta in  $\text{CS}_2$  in presenza di cloruro d'alluminio. Tale propil-naftalina bolle a  $265^\circ$  (755 mm.). Il suo picrato fonde a  $89^\circ$ - $90^\circ$ .

Molto probabilmente però la nostra  $\beta$ -propil-naftalina non è identica a quella di Roux, sebbene i punti di fusione dei due picrati siano assai vicini.

La propil-naftalina di Roux, come fece già notare lo stesso autore, deve essere la  $\beta$ -isopropil-naftalina formatasi a causa dell'azione isomerizzante del cloruro d'alluminio. È noto infatti come facendo agire per esempio sul benzene in presenza di cloruro d'alluminio, il cloruro di propile, oppure il cloruro di isopropile, si ottiene il medesimo isopropil-benzene <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. (6) 12, 315.

<sup>(2)</sup> Berichte, 11, 1251.

*α-butil-naftalina normale.* La frazione bollente a 281°-283° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,6336 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1536 di H<sub>2</sub>O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
C	90,92	91,3
H	8,97	8,7

Il suo picrato fonde a 104°-106°.

*β-butil-naftalina normale.* La frazione bollente a 283°-285° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2822 di sostanza diedero gr. 0,9428 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2168 di H<sub>2</sub>O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
C	91,11	91,3
H	8,53	8,7

Il suo picrato fonde a 71°-74°.

Una *β*-butil-naftalina fu preparata prima da Wegscheider (1) e poi da Baur (2) per azione del cloruro o del bromuro di isobutile sulla naftalina sciolta in CS<sub>2</sub>, in presenza di cloruro di alluminio. Bolle a 280°. Il suo picrato fonde a 96°.

Questa butil-naftalina che contiene probabilmente il gruppo butilico terziario, è certamente differente della nostra *β*-butil-naftalina normale.

**Chimica.** — *Su alcuni ozosali complessi del tungsteno.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e GIUSEPPE INGHILLERI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente di uno di noi fu affermata in termini generali la possibilità di ottenere sali complessi del tungsteno ove a far parte dell'anione entri il perossido WO<sub>4</sub> (3). La presente Nota è destinata a render conto dei risultati cui siamo giunti finora nella preparazione di questo tipo di composti.

Anche qui, come nel caso del molibdeno (4), si sono presi come oggetti di esperimento gli ossalati complessi: sali che, mentre sono dotati di notevole stabilità, hanno anche una composizione stechiometricamente semplice,

(1) Monatshefte, 5, 237.

(2) Berichte, 27, 1623.

(3) Questi Rendiconti, XVI, 1907, 1° sem., 966.

(4) Loc. cit.