

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

che si possa giungere allo stesso risultato con formule che sono essenzialmente diverse, come ho dimostrato.

Credo che ormai si sia discusso abbastanza a questo proposito, e per conto mio non voglio più tornare un'altra volta sugli argomenti finora trattati; ma sarò sempre pronto a discuterne di nuovi, specie per quanto concerne le Note ⁽¹⁾ da me ulteriormente pubblicate in prosecuzione allo studio precedentemente intrapreso.

Chimica. — *Sui borati. CaO-B²O³-H²O a 30°.* Nota di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni dichetoni aromatici* ⁽²⁾. Nota preliminare del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI.

H. v. Pechmann, a cui spetta il merito d'aver dimostrato con le sue classiche ricerche la grande capacità di reagire del diazometano, nella Nota: *Sopra l'addizione del diazometano ai chinoni* ⁽³⁾ afferma che anche il β naftochinone reagisce col diazometano, ma non ottenne che un olio vischioso.

Non trovando nelle comunicazioni posteriori altri accenni a questa reazione, e sospettando che il risultato di essa dipendesse dalla decomponibilità grande del β -naftochinone, volli ripeterla su qualche altro dichetone.

Il fenantrenchinone, il quale nel suo comportamento assomiglia assai al β -naftochinone ma è alquanto più stabile, messo a reagire col diazometano dette subito con buon rendimento un bellissimo prodotto cristallino, privo di azoto, che invece si sviluppa durante la reazione; esso non può, quindi, rientrare nella serie dei prodotti descritti nella Nota citata del Pechmann.

Nella soluzione eterea di diazometano, ottenuta distillando infino a che si svolgeva tale gas la mescolanza di 12 cc. di nitrosometiluretano con cc. 14,4 di potassa metilica al 25 % e 480 cc. d'etere solforico anidro, vennero introdotti in una volta gr. 6,5 di fenantrenchinone ben polverizzato e secco. Il pallone contenente la soluzione eterea era immerso in acqua fredda per

⁽¹⁾ Queste sono: Rend. R. Accad. Lincei (I), 1911, 398-405; Bulletin Académ. Roy. Belgique, 1912, pp. 55-80; 252-282; 283-291; 525-543; 610-655 e 719-752.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

⁽³⁾ H. v. Pechmann ed Eugenio Seefl, Berl. Ber., 32, II, pag. 2292 (1899).

moderar la reazione e collegato ad un refrigerante ascendente munito all'altra estremità d'un tubo a potassa.

Appena aggiunto il chetone cominciò un regolare sviluppo di gas, che continuò lasciando il tutto a sè nelle condizioni descritte: era agevole accorgersi che mentre il prodotto aggiunto si discioglieva colorando la soluzione in arancio, se ne separava via via un altro di aspetto molto simile.

Dopo 16 ore circa lo sviluppo gassoso si era ridotto quasi insensibile, ma il color giallo dell'aria sovrastante alla soluzione eterea indicando che v'era diazometano che non avea reagito, scaldai lievemente a bagnomaria il recipiente per altre 6 ore circa allo scopo di completar la reazione.

Notando ancor dopo ciò diazometano inalterato, feci raffreddar bene il liquido e vi aggiunsi gr. 0,5 di fenantrenchinone. Ricominciò subito lo sviluppo di gas, ripresi a scaldar come sopra per qualche ora ed infine la preparazione fu lasciata a sè a raffreddare per una intera nottata.

Trovai allora che la soluzione più non conteneva diazometano, avea un color giallo aranciato e nel raffreddamento si era separata una nuova porzione di prodotto cristallino. Questo venne raccolto su filtro e lavato con etere: dal filtrato cacciai completamente l'etere e ne ottenni una discreta quantità di prodotto pure cristallino, un po' meno puro.

Bollendo una piccola porzione del prodotto separato per filtrazione con soluzione acquosa di bisolfito sodico, potei accertarmi che non conteneva fenantrenchinone inalterato, giacchè trattando con acido solforico il bisolfito trovai che non avea sciolto traccia della sostanza: questa venne poi lavata con acqua e purificata separatamente, finchè, avendo riconosciuto che era rimasta identica al prodotto non trattato col bisolfito, venne riunita ad esso: così pure riuniti a queste porzioni anche il residuo cristallino ottenuto evaporando la soluzione eterea filtrata, dopo averlo convenientemente purificato e riconosciuto identico ad esse.

Ripresi infine tutto il prodotto con alcool, nel quale si scioglie poco anche a caldo, adoperando un po' di nero animale: concentrando fortemente le acque madri alcooliche ottenni anche un po' di olio rosso bruno, che non ho ancora esaminato.

La sostanza così purificata si presenta in aghetti sottili, lunghi e brillanti di color giallo aranciato, che fondono a 167°: dal fuso scaldando ancora si svolge gas e verso 200° si separano come dei minuti cristalli, che a 210° ca. non accennano a fondere. Ho trovato poi, ripetendo l'esperienza un po' più in grande, che in questa decomposizione, operata dal calore, si rigenera almeno in parte del fenantrenchinone.

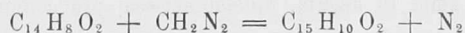
In benzolo è assai più solubile specialmente a caldo.

Gr. 0,1618 di sostanza sottoposti alla determinazione di azoto non dettero traccia di esso.

Gr. 0,2117 di sostanza dettero gr. 0,6301 di CO₂ e gr. 0,0874 di H₂O.
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₀ O ₂
C	81,17	81,08
H	4,62	4,50

Questi dati analitici corrispondono ad un prodotto di addizione di un metilene CH² per una molecola di chetone, dimodochè la reazione avverrebbe secondo l'eguaglianza



La sostanza è stabile al permanganato (reazione di Baeyer).

Bollita a lungo con soluzione alcoolica di idrossilammina, preparata da cloridrato d'idrossilammina ed etilato sodico (giacchè l'alcali la decomporrebbe) in parte rimase inalterata, in parte fornì due prodotti che per le loro proprietà corrispondono alla mono e diossima del fenantrenchinone.

Essendo però queste esperienze ancora incomplete e non avendo fra altro determinata la grandezza molecolare della sostanza non posso ancora pronunciarmi sulla sua struttura.

Aggiungerò infine che avendo ripetuta, in condizioni del tutto analoghe a quelle descritte pel fenantrenchinone, una esperienza di saggio sul β-naftochinone, ottenni assieme a molta resina rosso-bruna una sostanza un po' volatile in corrente di vapore e d'odore gradevole, ed un prodotto cristallino. A causa del rendimento invero piccolo con cui quest'ultimo si forma, e della sua grande insolubilità nei solventi ordinari si incontrano non lievi difficoltà a studiarlo: mi riservo tuttavia di continuare queste promettenti ricerche.

Cristallografia chimica. — *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare »* (1). Nota I preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio GIOVANNI STRÜVER.

Come è noto, si è ritenuto per lungo tempo che gli elementi i cui ossidi costituiscono le così dette « terre rare » (elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, torio ecc.) fossero bivalenti, e, come tali, capaci di sostituire isomorficamente gli elementi del gruppo del calcio e del magnesio, non solo, ma anche i metalli alcalini. Così, per esempio, nel *Manuel de minéralogie*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.