

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Chimica. — *Sui composti organometallici dell'alluminio:*
II, *Azione dei chetoni.* Nota di P. LEONE e A. BRAICOVIC, presentata dal Corrisp. PARRAVANO ⁽¹⁾.

L'utilità che i composti metallorganici presentano nella sintesi organica risiede principalmente nella loro instabilità, per cui in una reazione il radicale, staccandosi dal metallo e legandosi al più debole punto del corpo col quale è messo a reagire, dà luogo, dopo saponificazione, alla formazione di nuovi corpi con nuove funzioni.

È stato dimostrato da Zeltner ⁽²⁾ che la instabilità dei composti organometallici cresce col diminuire del peso atomico del metallo, e questo è forse il motivo per cui le combinazioni del magnesio (p. at. 24) sono capaci di tutte le innumerevoli reazioni di cui non sono capaci i corrispondenti composti dallo zinco (p. at. 65). Ora poichè l'alluminio, come ha già dimostrato uno di noi, dà combinazioni metallorganiche con facilità paragonabile a quella dello zinco e del magnesio e poichè possiede un peso atomico (27) così vicino a quello di quest'ultimo elemento, ci è sembrato non del tutto privo di interesse lo studiare il comportamento delle sue combinazioni su qualche funzione organica.

Diamo nel presente lavoro comunicazione delle esperienze eseguite su qualche chetone, verso cui detti composti organici agiscono semplicemente da energici agenti di condensazione sottraendo acqua al chetone e mettendo in libertà l'idrocarburo corrispondente al radicale alchilico legato al metallo.

I chetoni vengono trasformati in chetoni non saturi o addirittura in idrocarburi benzenici. È così che dall'acetone abbiamo ottenuto ossido di mesitile e dall'acetofenone trifenilbenzina.

PARTE SPERIMENTALE.

Ioduro di alluminio etile e acetone. — In un pallone della capacità di mezzo litro abbiamo messo circa gr. 40 di ioduro di alluminio etile (ottenuti con gr. 4 di alluminio e 36 di ioduro di etile) sciolti in circa 200 cc. di etere anidro.

Il pallone è munito di refrigerante a ricadere e di imbuto a rubinetto; da questo abbiamo fatto cadere a piccolissime porzioni gr. 30 di acetone,

⁽¹⁾ Presentata nella seduta del 7 dicembre 1924.

⁽²⁾ Journ. prakt. Chem., 77, 394.

puro ed anidro diluito in cc. 100 di etere. Ogni porzione di acetone, venendo a contatto col composto organometallico, produce un leggero riscaldamento accompagnato da energico sviluppo gassoso, mentre nel pallone va formandosi un abbondante precipitato rosso-mattone aderente alle pareti. Le ultime porzioni di acetone reagiscono molto lentamente e bisogna scaldare a b. m. circa un'ora finchè si nota sviluppo gassoso. La sostanza entro il pallone ha preso un aspetto solido mammellonare, di colore rosso-bruno, con soli pochi cc. di liquido. Il gas svolto è etano. Nel pallone abbiamo aggiunto acido cloridrico diluito per sciogliere la massa solida formatasi. Si formano due strati, da questi separato quello etero, si torna a spossare con nuovo etere. Eliminato questo a b. m., rimane un residuo (gr. 30) che, lavato con soluzioni di carbonato sodico, contiene ancora tracce di alogeno, che non ci è riuscito di eliminare nè con soluzioni alcaline, nè con argento molecolare o mercurio metallico, mentre viene alterato dalla potassa alcoolica.

Seccato su CaCl_2 , è stato distillato frazionatamente. Sono state separate tre frazioni: fra 90° e 125° gr. 2; fra 125° e 150° gr. 15; fra 150° e 190° gr. 4. È rimasto nel pallone un leggero residuo denso, rosso bruno scuro.

La frazione 125° - 150° , ridistillata, ci ha fornito gr. 10 di olio fra 129° e 135° , che sono stati analizzati.

Gr. 0,2433 di sostanza diedero gr. 0,6530 di CO_2 e gr. 0,2210 di H_2O ,
da cui trovato $\text{C}\% = 73,2$; $\text{H} = 10,33$;
calcolato per ossido mesitile . $\text{C}\% = 73,5$; $\text{H} = 10,20$.

IODURO DI ALLUMINIO ISOAMILE ED ACETONE.

Sono stati messi a reagire gr. 24 di ioduro di alluminio isoamile (ottenuti con gr. 2 di alluminio e gr. 22 di ioduro di isoamile) sciolti in 200 cc. di etere.

Si sono fatti cadere a piccolissime porzioni gr. 15 di acetone sciolti in 100 cc. di etere anidro. Ogni aggiunta di acetone provoca una vivace reazione accompagnata da sviluppo di pentano che va lentamente smorzandosi, finchè le ultime porzioni non reagiscono più. La reazione si completa con un'ora di riscaldamento sino a che cessa lo sviluppo di gas.

Entro il pallone si è formata come nel caso precedente, una massa solida mammellonare rosso-bruna.

Si è aggiunto KOH non molto diluito per portare in soluzione l'alluminio come alluminato, e si è separato lo strato etero.

Eliminato l'etere, sono rimasti gr. 8 di olio, che, seccato su CaCl_2 , è stato distillato frazionatamente: gr. 5 sono passati fra 120° e 150° , e gr. 1 fra 150° e 190° . La frazione 120° - 150° è stata ridistillata, e la maggior parte, che passa a 129° - 132° , è stata analizzata.

Gr. 0,2286 diedero gr. 0,6150 di CO_2 e gr. 0,2150 di H_2O ; da cui:
trovato C % = 73,3; H % = 10,4
calcolato per ossido di mesitile . C % = 73,5; H % = 10,2.

IODURO DI ALLUMINIO ETILE ED ACETOFENONE.

Gr. 10 di ioduro di alluminio etile (ottenuti da gr. 1 di alluminio e gr. 9 di ioduro di etile), sciolti in 100 cc. di etere anidro, sono messi a reagire nel solito pallone, munito di refrigerante e di imbuto a rubinetto, con gr. 15 di acetofenone sciolto in cc. 100 di etere.

La soluzione di acetofenone è stata introdotta a piccole porzioni. Ogni aggiunta è accompagnata da energico sviluppo gassoso (etano) mentre nel pallone va separandosi una massa solida. Le ultime porzioni di acetofenone non reagiscono più. La reazione è stata completata con un'ora di ebullizione. Si è trattato con acido cloridrico diluito, e, separato lo strato eterico, eliminato l'etere è rimasta una massa solida-rosso scura, che si è cristallizzata dall'etere di petrolio e dall'alcool. Fonde a 173° - 174° . (p. f. del trifenilbenzolo, 174°).

Gr. 0,1923 di sostanza diedero gr. 0,6621 di CO_2 e gr. 0,1021 di H_2O da cui:

trovato C % = 93,9; H % = 5,9
calcolato per trifenilbenzolo. . . C % = 94,1; H % = 5,8.

Cristallografia. — *Pesi specifici e distanze interleptoniche nei cristalli.* Nota di UGO PANICHI, pres. dal Socio F. MILLOSEVICH (1).

Per mettere in correlazione i valori delle costanti cristallografiche con quelli delle distanze interparticellari di un reticolato cristallino, i vari autori sogliono riferirsi a volumi e pesi elementari della materia cristallizzata. Così alcuni suppongono un parallelepipedo unitario, i cui lati a' , b' , c' non sono altro se non i valori dei parametri fondamentali a , b , c del cristallo espressi in centimetri. Altri, riferendosi al *mol.* e considerandone il volume nei cristalli come un parallelepipedo, ne ricavano gli spigoli a'' , b'' , c'' proporzionali rispettivamente ai parametri a , b , c . Altri poi prendono in esame una « cella elementare » corrispondente ad un parallelepipedo i cui lati esprimano la distanza fra due particelle (leptoni) della stessa specie e consecutive, distanza che in un certo numero di casi è già stata desunta sperimentalmente mediante i diagrammi Laue. Questa distanza suole esprimersi o in cm. $\times 10^{-8}$, o in $\mu\mu$. Si hanno anche qui tre parametri elemen-

(1) Pervenuta all'Accademia il 23 ottobre 1924.