

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

Chimica. — *Sul lapaconone* ⁽¹⁾. Nota III^a del dott. C. MANUELLI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Nella seconda comunicazione ⁽²⁾ da me fatta su questo stesso argomento, ho descritto l'azione degli acidi minerali sul lapaconone, e dissi che la formazione di due polimeri, in quelle condizioni trova riscontro nella polimerizzazione dei composti a doppio legame. Per dimostrare la presenza di un doppio legame ho tentato l'azione del bromo; non ottenni prodotto di addizione, ma un monobromo derivato $C_{16}H_{15}BrO_2$ ed un prodotto di ossidazione, pure bromurato, della composizione $C_{15}H_{15}BrO_4$.

L'azione del bromo ho tentato in diverse condizioni, sia sulla sostanza solida, che sulla sostanza sciolta in diversi solventi, ma sempre con gli stessi risultati, cioè ottenendo i prodotti sopradetti misti a quantità maggiore, o minore di resina.

Operando sulla soluzione acetica e fredda di lapaconone si ha un miscuglio nel quale predomina il $C_{16}H_{15}BrO_2$; facendo arrivare sul lapaconone sospeso in acqua, una lenta corrente di aria satura di bromo, si ha esclusivamente il prodotto $C_{15}H_{15}BrO_4$.

Azione del bromo,
sulla soluzione acetica di lapaconone.

Ho sciolto 10 gr. di lapaconone, in circa 100 gr. di acido acetico glaciale, ed alla soluzione mantenuta fredda ho aggiunto la soluzione pure acetica di bromo (7 gr. di bromo in 10 gr. di solvente). Il liquido rapidamente si decolora. Versando subito il tutto su acqua, raffreddata con ghiaccio, si separarono dei fiocchetti bianchi che ho raccolto su filtro alla pompa. Il prodotto ancora umido, ho trattato con una quantità di alcool bollente, insufficiente a scioglierlo tutto: dalla soluzione filtrata per raffreddamento ottenni dei cristallini bianchi misti a molta resina. Lavando con alcool freddo si separano i cristallini, che rimangono indisciolti, dalle resine.

La sostanza rimasta indisciolta nel primo trattamento con alcool bollente, ho sciolto in alcool assoluto pure caldo. Per raffreddamento si separarono dei cristallini gialli, pure misti a molte resine, e che isolai come ho fatto sopra per il prodotto bianco.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, fasc. 3^o, 2^o sem., 1900.

Dei due prodotti si ha con rendimento maggiore il primo, però rispetto alla quantità di lapaconone non se ne ha che circa il 10 %.

Descriverò il secondo prodotto, in seguito, essendo riescito in condizioni diverse ad ottenerlo con maggiore rendimento.

I cristallini bianchi, separati dall'alcool ho ricristallizzati da questo stesso solvente, si hanno fondenti a 126° poco solubili in acido acetico, costituiti da piccoli prismi bianchi brillanti. È questo prodotto un monobromo lapaconone, come lo dimostra l'analisi e la determinazione del peso molecolare.

All'analisi da gr. 0,3908 di prodotto ho ottenuto gr. 0,2338 di Ag Br (metodo Carius) calcolando per 100 parti si ha

Br trovato	Br calcolato per $C_{16}H_{15}BrO_2$
25,37	25,08

La grandezza molecolare ho determinato col metodo crioscopico, adoperando come solvente la benzina.

Concentrazione della soluzione.	1,76
Abbassamento osservato	0,27

Il peso molecolare che si calcola da questi dati è di 325, valore assai vicino a quello calcolato, pel monobromo lapaconone



Azione del bromo sul lapaconone sospeso in acqua.

Sospesi 10 gr. di lapaconone ben polverizzato in poca acqua vi ho fatto arrivare sopra 7 gr. di bromo, agitando continuamente. Il bromo è assorbito rapidamente e la sostanza si trasforma in grumi verdognoli, che raccolti e lavati, ho trattati come sopra i fiocchetti precipitati dalla soluzione acetica. Qui pure si ha un piccolissimo rendimento di prodotto cristallino.

Facendo arrivare una corrente di aria satura di vapori di bromo su soluzioni di lapaconone, non ebbi che resine.

Il rendimento migliore ebbi sospendendo 10 gr. di lapaconone bene polverizzato in circa 1 litro di acqua, facendo arrivare la corrente di aria satura di vapori di bromo lentamente, in modo che 30 gr. di bromo sono asportati in circa 3 ore. Il rendimento è migliore operando al buio, anziché alla luce. Il prodotto si va mano mano raggrumando, terminando la reazione raccolti alla pompa di aspirazione, e lavai rapidamente; ancora umido ho sciolto nella minor quantità possibile di alcool assoluto caldo. La soluzione è intensamente bruna e per raffreddamento si separano dei cristallini gialli pesanti, concentrando le acque madri ottenni poco altro prodotto, misto ad un po' di lapaconone inalterato, ed un liquido nero, denso, dal quale nulla potei ricavare.

Il rendimento in prodotto giallo è circa il 40 % del lapaconone impiegato. Questo prodotto è lo stesso che in piccola quantità accompagna il monobromo lapaconone sopra descritto. In questa reazione non ottenni monobromo lapaconone.

Il prodotto giallo ricristallizzato dall'alcool a 98° si ha in bei prismetti giallo-cetrino, pesanti, che fondono a 140°; solubili in quasi tutti i comuni solventi organici, alla luce poco si alterano e vanno assumendo una tinta più oscura, tendente al rossastro.

Il nuovo prodotto, è un prodotto di ossidazione e bromurazione che corrisponde alla formula $C_{15}H_{15}BrO_4$, come la dimostrano le analisi e le determinazioni del peso molecolare.

- I. Gr. 0,4912 di sostanza hanno consumato 14,4 cc. di soluzione $N/10$ di $AgNO_3$ (dopo abbruciato con calce).
 II. Gr. 0,5838 di prodotto hanno dato gr. 0,3269 di $AgBr$ (metodo Carius).
 III. Gr. 3788 di prodotto hanno dato gr. 0,7357 di CO_2 e gr. 0,1596 di H_2O .
 IV. Gr. 0,5526 di prodotto hanno dato gr. 1,0712 di CO_2 e gr. 0,2203 di H_2O .
 Per 100 parti si ha:

	Trovato				Calcolato per $C_{15}H_{15}BrO_4$
	I.	II	III	IV	
Br	23,86	23,87	—	—	23,59
H	—	—	4,68	4,42	4,42
C	—	—	53,02	52,86	53,09

Il peso molecolare ho determinato col metodo crioscopico in soluzione nella benzina:

Concentrazione della soluzione	3,46
Abbassamento osservato	0,40

Da questi valori si calcola per peso molecolare 314, mentre 339 è quello calcolato per $C_{15}H_{15}BrO_4$.

Il prodotto ora descritto contiene un atomo di carbonio meno del lapaconone e quest'atomo di carbonio si elimina sotto forma di CO_2 . L'aria che satura di bromo arriva sul lapaconone, ho fatto passare attraverso a molta acqua perchè cedesse a questa l'eccesso di bromo e poi su acqua di barite. L'aria prima di arrivare sul bromo era spogliata dell'acido carbonico facendola passare su potassa. Non tardò a formarsi nella barite un precipitato bianco che andò aumentando; raccolto e lavato, lo trovai costituito di carbonato di bario.

Biacetildervato. Gr. 2 del prodotto ora descritto ho riscaldato a ricadere con un piccolo eccesso di anidride acetica, il liquido subito divenne bruno e dopo $1/4$ d'ora di ebollizione nerastro: sospeso il riscaldamento, decomposi

con acqua l'eccesso di anidride acetica, ottenni dei grumi di sostanza che dall'alcool cristallizzano in sottili pagliette giallo oro fondenti a 132°; a temperatura più elevata il prodotto si decompone. Il prodotto ottenuto con anidride acetica è un biacetilderivato.

I. Gr. 0,1784 di sostanza, hanno dato gr. 0,8283 di CO₂ e gr. 4180 di H₂O.

II. Gr. 0,3462 di sostanza abbruciati con calce, hanno consumato 8,1 cc. di soluzione N/10 di Ag NO₃.

Per 100 parti si ha:

Trovato		Calcolato
		per C ₁₀ H ₁₀ Br O ₆
I	II	
C 54,04		53,90
H 4,74		4,49
Br —	18,71	18,91

Per un monoacetilderivato si calcola C. 53,54; H 4,46; Br 20,99.

Fenilidrazone. Ho sciolti 2 gr. di prodotto bromurato giallo in acido acetico glaciale, alla soluzione ho aggiunti 5 gr. di fenilidrazina (2 mol.). La soluzione ho riscaldata pochi minuti a ricadere, il liquido divenne intensamente rosso e con acqua si separò una sostanza di colore rosso carminio che raccolta, lavata con acqua e seccata all'aria mantenne lo stesso aspetto. È solubilissima in quasi tutti i solventi organici, poco solubile negli eteri del petrolio; adoperai per la purificazione la benzina, pure con questo solvente non si ottengono cristalli isolati ma bensì delle croste rosse, aderenti alle pareti del recipiente, che all'aria divengono più oscure e prendono dei riflessi verdastri da ricordare quelli della fucsina; questa sostanza non fonde, ma verso 150° annerisce, ed a temperatura più elevata si decompone.

Il prodotto è un monofenilidrazone.

Gr. 0,1742 di sostanza hanno dato 8,8 cc. di azoto a 13° ed a 764.

Per 100 parti si ha:

Trovato	Calcolato
	per C ₁₅ H ₁₅ O ₅ Br, N ₂ H. C ₆ H ₅
N 5,99	6,52

Per un bifenilidrazone si calcola N % 10.79.

Mono ossima. Sciolti 2 gr. di prodotto bromurato giallo in alcool metilico ho aggiunta la soluzione, pure nello stesso solvente, di due molecole di idrossilamina. Il liquido si colora in rosso e dopo riposo di 24 ore, con acqua ho precipitato una sostanza in fiocchetti rossi solubilissima in tutti gli ordinari solventi organici, meno gli eteri del petrolio; è pure un po' solubile in acqua. Dalla benzina si separa in minuti cristallini rossi, che scaldati a 140° anneriscono, ma però mantengono la loro forma cristallina anche a 250°. È questa sostanza una monoossima del prodotto bromurato giallo.

Gr. 0,1990 di sostanza hanno dato 6 cc. di azoto a 15 ed a 761,5 di pressione.

Trovato	Calcolato
	per $C_{15}H_{15}BrO_3:NOH$
N % 3,53	3,93

Per una biossima si calcola N % 7,58.

Come il bromo, pure lo iodio è rapidamente assorbito dal lapacone; gr. 0,1837 di sostanza ho sciolti in 10 cc. di cloroformio. Alla soluzione ho aggiunto 10 cc. di una soluzione alcoolica di iodio e 10 cc. di una soluzione pure alcoolica di cloruro mercurico. Titolando dopo mezz'ora trovai presenti gr. 0,2075 di iodio libero, mentre operando in bianco con eguali quantità di cloroformio, e delle soluzioni sopra adoperate, trovai iodio gr. 0,4254. Vennero quindi assorbiti di iodio gr. 0,2179, ossia poco più della quantità calcolata (che è gr. 0,1900) ammettendo che una molecola di lapacone assorbe due atomi di alogeno.

L'assorbimento dello iodio, oltre la rapidità colla quale è assorbito il bromo, confermano l'esistenza del doppio legame nel lapacone. La formazione del monobromo derivato sopra descritto si può pure spiegare ammettendo che prima si assorba bromo e poi si elimini acido bromidrico.

Il prodotto giallo è un bromo diossichinone: la presenza dei due ossidrilici è dimostrata dalla formazione del derivato biacetilico; la natura chinonica, oltrechè dalla formazione dell'ossima e dell'idrazone, dalla colorazione gialla della sostanza, e dalla facilità colla quale per riduzione si ottengono prodotti incolori; la colorazione intensamente rossa dell'ossima e del fenilidrazone è comune con quella di eguali derivati di altri chinoni.

Confrontando questo prodotto con altro derivato del lapacone, che è un nitro diossichinone, e con l'idrocarburo $C_{15}H_{18}$ che si ottiene nell'azione dell'acido iodidrico e fosforo, devo ammettere che il bromo sia entrato nella molecola, fissandosi una molecola di acido bromidrico; a conferma di ciò sta il fatto, che questo bromoderivato non assorbe più iodio, e quindi non deve più avere doppio legame. A gr. 0,2228 di sostanza sciolta in 10 cc. di cloroformio ho aggiunto la soluzione di iodio e cloruro mercurico. Dopo 18 ore di iodio vennero assorbiti gr. 0,030, mentre ammettendo la presenza del doppio legame, avrebbero dovuto essere assorbiti gr. 0,1370.

Delle relazioni del diossichinone descritto col lapacone e delle deduzioni che se ne possono tirare per la costituzione del lapacone stesso, dirò in una prossima comunicazione.