

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

della (E) (cioè il resto R_{mn}) si compone di tre parti X_m, Y_n, Z_{mn} , ciascuna delle quali, a causa delle (13), ha per limite lo zero, quando m ed n tendono all'infinito, o insieme, o da soli, in un modo qualunque.

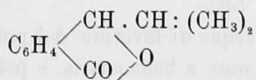
Possiamo dunque enunciare il teorema:

« Condizione necessaria e sufficiente perchè una funzione $f(x, y)$ di due variabili reali x ed y sia sviluppabile in serie doppia di Taylor, relativa al punto (x_0, y_0) per tutti i valori di h e k tali che $0 \leq h < R_1, 0 \leq k < R_2$, in guisa che la serie stessa sia per questi valori assolutamente convergente, è (oltre all'aver la $f(x, y)$ nel campo considerato le derivate di tutti gli ordini finite e continue) che ciascuna delle tre quantità (14) tenda *uniformemente* allo zero per *tutti* i valori di h e k che soddisfanno alle disuguaglianze superiori e delle θ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) tali che $\theta \leq \theta_i \leq 1$, quando m ed n tendano all'infinito, o insieme o da soli, in un modo qualunque ».

Condizioni affatto analoghe, che è inutile enunciare, si hanno quando una o ambedue le h e k prendano valori negativi o valori negativi e positivi insieme.

Chimica. — *Sull'isopropilftalide* (1). Nota di P. GUCCI, presentata dal Corrisp. A. PICCINI.

In una precedente Nota dal titolo: *Intorno all'azione del ioduro isopropilico sull'anidride ftalica in presenza di polvere di zinco ecc.* (2), feci menzione di una sostanza oleosa da me ottenuta, la quale, per la sua origine, per il modo con cui l'isolai e per la sua composizione, poteva essere l'isopropilftalide



e anzi feci rilevare che il suo punto di ebollizione e altri caratteri corrispondevano a quelli dell'isopropilftalide di Roser (3) da lui preparata colla riduzione dell'acido isobutirilbenzoico ed espressa coll'indicata formula. Malgrado questo, non volli riguardare in modo assoluto tale sostanza quale isopropilftalide non essendo tutti, come accennai, di pieno accordo sulla verità della formula assegnata da Roser al detto prodotto di riduzione dell'acido isobutirilbenzoico. La quantità di sostanza di cui poteva disporre era troppo poca, e così per continuarne lo studio ho dovuto aspettare a quando ho potuto riprenderne la costosissima preparazione. Ed ora, tanto per ottenere il prodotto grezzo, quanto

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena.

(2) Gazz. Chim. ital., t. XXVIII, parte seconda.

(3) Ber., 17, 2777.

per depurarlo, ho fatto come descrissi nella mia Nota surricordata, ed ho avuto risultati presso che eguali, ricavando, in media, gr. 0,25 di ftalide per ogni preparazione fatta con gr. 20 di anidride ftalica, gr. 50 di polvere di zinco e gr. 50 di joduro isopropilico.

Non mi pare inutile riferire che in due preparazioni fatte collo zinco depurato dall'ossido due anni prima, sebbene conservato in bottiglia di vetro con turacciolo a smeriglio, ebbi 16 grammi d'olio invece di circa 6, ma era quasi tutto ftalato isopropilico e non vi potei ricavare che gr. 0,27 di ftalide grezza e tracce soltanto di acido isobutirilbenzoico.

Ora, per decidere se la sostanza in parola fosse veramente l'isopropil-ftalide, la sottoposi, come le altre ftalidi alchiliche da me studiate (¹), all'azione degli alcali caustici coi quali avrebbe dovuto fornire benzoati ed isobutirradi; e così ne fu scaldato un grammo a bagno di lega con circa gr. 6 di soda all'alcool e un poco d'acqua, operando come già descrissi nelle Note citate. A circa 240° (*t* del bagno) cominciò a svolgersi l'idrogeno e verso 260° era scomparso ogni segno di reazione.

Il residuo, massa solida giallognola, fu sciolto nell'acqua e la soluzione fu agitata più volte con etere, il quale estrasse un po' di materia gialla appiccaticcia di odore aromatico indefinito. Ciò fatto, fu acidificato il liquido con acido cloridrico e di nuovo agitato a più riprese coll'etere; e distillato quest'etere rimase un olio giallastro d'intenso odore butirrico, che ben presto si ruppe in una massa bianca, la quale, però, si vedeva imbevuta di liquido giallognolo. Questa massa fu trattata con acqua di barite, che sciolse tutto, meno un pochino di materia appiccaticcia; fu precipitato poi l'eccesso della barite col biossido di carbonio e separato per filtrazione il precipitato formatosi. Tale precipitato fu ben lavato e poi ripreso con acido cloridrico da cui venne disciolto, si può dire, del tutto.

Il filtrato, unito alle acque di lavatura del precipitato, fu ridotto a piccolo volume facendolo evaporare a bagnomaria, e poi fu acidulato con acido cloridrico; si formò un precipitato bianco voluminoso di acido benzoico e intanto ricomparve intenso l'odore butirrico. Questo precipitato fu raccolto e lavato con acqua fredda, spremendolo alla pompa, finchè non ebbe perduto l'odore butirrico. Tutto il filtrato, reso alcalino con soda, fu concentrato molto e poi acidulato con acido cloridrico, il quale dette luogo ad altro precipitato simile al primo; e come quello fu raccolto e lavato. Le acque madri di questo secondo precipitato e le relative acque di lavatura furono insieme agitate a più riprese coll'etere, ed il residuo poi della distillazione di questo etere fu lasciato in riposo; si separò altro acido benzoico, ma in quantità assai

(¹) Reale Acc. dei Lincei, vol. I, 2° sem., ser. 5^a, Rendiconti, 1892; Ib. vol. VI, 1° sem., ser. 5^a, fasc. 8, 1897; Ib. vol. VII, 1° sem., ser. 5^a, fasc. 7, 1898; Gazz. chim. ital., t. XXVIII, parte I, 1898; Ib. ib. parte II, 1898.

piccola, ed anch'esso fu raccolto su filtro e lavato. Ripetei l'operazione sul nuovo filtrato e dal residuo etero si separarono poche lamelline soltanto, che non credei opportuno di raccogliere.

Le tre porzioni di acido benzoico raccolte furono messe a seccare in presenza di acido solforico nel vuoto.

L'ultimo residuo etero, liquido giallastro acidissimo, di odore butirrico penetrante e con quelle poche lamelle, fu ripreso con acqua in cui scioglievasi difficilmente, ma intanto impartiva ad essa reazione acidissima e forte odore butirrico. Vi fu aggiunto carbonato di calcio e tutto si disciolse con sviluppo di anidride carbonica. Il liquido, divenuto neutro, fu separato per filtrazione dall'eccesso del carbonato di calcio ed evaporato a bagnomaria in capsula di vetro. Durante l'evaporazione non si separarono mai laminette cristalline come sarebbe successo colla soluzione di butirrato normale di calcio, ma si arrivò a pellicola, e per raffreddamento si separò il sale cristallizzato. Si trattava quindi di isobutirrato di calcio.

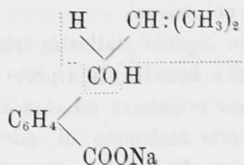
Il benzoato di calcio, come da prove che feci, non toglie visibilmente al butirrato calcico normale la proprietà di separarsi col riscaldamento dalle sue soluzioni concentrate in laminette cristalline, che salgono lungo le pareti del recipiente, e di ridisciogliersi col raffreddamento; e questo, com'è noto, è il carattere analitico differenziale più importante fra l'acido butirrico normale e l'acido isobutirrico il cui sale di calcio è più solubile a caldo che a freddo.

Le tre porzioni di acido benzoico, quando furono secche a peso costante erano complessivamente gr. 0,64 (calc. gr. 0,69); fatte sublimare insieme in un tubo d'assaggio fra 100 e 110°, rimase un residuo di quasi due centigrammi e privo, si può dire, di materia organica. Altre volte questo residuo mi ha dato la reazione dell'acido ftalico proveniente da flalato isopropilico sfuggito alla saponificazione.

Il sublimato presentava notevoli differenze nel punto di fusione: da circa 120°, i cristalli più bianchi, a circa 100°, le parti colorate in giallastro. Ma si sa che tracce d'impurezze abbassano notevolmente il punto di fusione dell'acido benzoico, e così disciolsi il sublimato col carbonato sodico, filtrai ed agitai il filtrato con etere, il quale asportò un pochino di materia gialla d'odore indefinito. L'acido benzoico precipitato da questa soluzione coll'acido cloridrico ed estratto coll'etere, fu sciolto nell'acqua bollente ed il soluto fu filtrato a caldo; per raffreddamento si separò una massa di lamelle bianche miste ad aghetti, che furono raccolte, spremendole alla pompa, e seccate in presenza d'acido solforico; si fondevano a 120-121° sublimandosi nel tubicino, e minime quantità di esse, riscaldate all'aperto, davano, come l'acido benzoico, fumi provocanti la tosse e dello stesso odore di quelli prodotti dall'acido benzoico puro.

In altre prove ho sostituito la potassa alla soda, ma non vi ho apprezzato differenze rimarchevoli.

Dunque il prodotto in parola è veramente l'isopropilftalide corrispondente alla formula soprascritta e quindi l'ortoossibutilbenzoato formatosi per azione dell'alcali sull'isopropilftalide, per es. quello sodico, si scinde in benzoato di sodio e aldeide isobutirrica secondo lo schema:



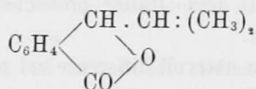
ossidandosi poi l'aldeide ad acido isobutirrico coll'eccesso dell'alcali secondo l'equazione seguente:



Ho sottoposto ad eguali trattamenti l'isopropilftalide di Roser, che ho preparato appositamente secondo le sue indicazioni⁽¹⁾, riducendo cioè coll'amalgama di sodio l'acido isobutirrilbenzoico in soluzione alcalina ecc.; e tutto è proceduto come colla ftalide più pura ottenuta da me, a partire dallo svolgimento dell'idrogeno, nel riscaldamento colla soda, che cominciò sui 240° (*t* del bagno) e sui 260° era cessato; ed il residuo della sublimazione dell'acido benzoico, come l'altro, non arrivava a due centigrammi e non conteneva, si può dire, materia organica.

L'acido benzoico raccolto, per un grammo di ftalide risultò, non senza sorpresa, gr. 0,64 come l'altro, ed egualmente depurato, si fondeva a 120-121°.

Mi sembra che non possa cader dubbio sull'identità dei due prodotti e che quindi anche a quello di Roser spetti la formula:



già da lui assegnatagli.

Chimica. — *Sulla preparazione dei fulminati* (2). Nota del dott. FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Il fulminato di mercurio, come è noto, viene impiegato sopra larga scala come detonatore quando si adoperano come esplosivi le dinamiti, gelatine esplosive, fulmicotone, acido picrico ecc., e viene preparato sempre secondo l'antico metodo per azione cioè dell'alcool sopra una soluzione di mercurio in eccesso di acido nitrico. La reazione procede oltremodo tumultuosa, e buona

(1) Ber. 17, 2777.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.