

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

La soluzione più generale di queste equazioni è:

$$Y_0 = \frac{\partial \Phi}{\partial x_0}, Y_i = \frac{\partial \Phi}{\partial y_i} + \eta_i,$$

ove Φ è una funzione arbitraria di tutte le variabili e le η_i sono funzioni arbitrarie delle sole: $y_1, y_2 \dots y_{2n}$. Per conseguenza le (X) costituiscono il primo sistema di Pfaff dell'espressione differenziale:

$$d\Phi + \sum_{i=1}^{2n} \eta_i dy_i,$$

nella quale si devono porre per le η_i delle funzioni delle y_i tali che non risulti nullo il determinante gobbo formato colle $\frac{\partial \eta_i}{\partial y_k} - \frac{\partial \eta_k}{\partial y_i}$, affinchè essa sia della classe $2n + 1$. Per esempio, basterebbe scegliere:

$$\eta_j = y_{n+j} \quad \eta_{n+j} = 0 \quad (j = 1, 2 \dots n).$$

Adunque si ha il teorema seguente che parmi più curioso che utile. *Qualsiasi sistema di $2n$ equazioni differenziali è sempre riducibile alla forma canonica di Hamilton.*

Chimica. — *Intorno all'olivile, la sua composizione e costituzione* (1). Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. L. VANZETTI.

L'olivile estratto dal Pelletier sin dal 1816 dalla gomma dell'olivo, di cui è il costituente principale, è stato più volte oggetto di studi chimici, specialmente per parte del compianto Sobrero, il quale lo sottopose ripetutamente all'analisi e gli attribuì la formula $C_{14}H_{18}O_5$.

Anche uno di noi, in unione al prof. Carnelutti (2), si era da tempo occupato di quella sostanza, ed in base a numerose analisi si credette poter attribuire all'olivile cristallizzato dall'acqua la formula: $C_{14}H_{18}O_6$ e a quello ottenuto da soluzione alcoolica l'altra: $C_{16}H_{22}O_6$, colle quali formule si accordava anche la composizione dei prodotti di trasformazione allora studiati. Alcuni fatti venuti successivamente alla luce ed in specie la determinazione quantitativa del ioduro metilico ottenibile scaldando l'olivile ed i suoi derivati con acido iodidrico, non si interpretavano felicemente colle predette for-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo Serie II^a, vol. XV, pag. 654.

mule ed indicavano per esso una composizione assai più complessa, probabilmente corrispondente per l'idrato dell'olivile alla formula $C_{25}H_{32}O_{10}$, od anche $C_{30}H_{38}O_{12}$, che si accordavano parimente ed anzi ancor meglio coi risultati analitici.

Noi abbiamo ripreso lo studio di questo interessante composto e siamo ora in grado di stabilirne con certezza la formula, il peso molecolare ed alcuni suoi rapporti con sostanze affini di costituzione nota.

Esporremo brevemente i principali risultati finora ottenuti, riservandoci di descrivere diffusamente e corredati di tutti i dati analitici raccolti, i dettagli delle nostre ricerche a lavoro compiuto.

Dobbiamo premettere che l'olivile gode della proprietà di combinarsi colla maggior parte dei suoi solventi, ed in ispecie con alcoli e con acqua.

Numerose analisi istituite sul prodotto cristallizzato da acqua diedero in media per cento:

$$C = 60,74$$

$$H = 6,59$$

mentre si calcola per:

	$C_{20}H_{26}O_8$	$C_{25}H_{32}O_{10}$	$C_{30}H_{38}O_{12}$
C	60,91	60,98	61,01
H	6,59	6,50	6,44

Avendo constatato la presenza del gruppo ossimetilico nell'olivile, si procedette alla determinazione del carbonio contenutovi sotto quella forma, deducendone col metodo di Zeisel il rapporto tra il carbonio ossimetilico ed il carbonio totale. Si trovò che la decima parte del carbonio complessivo era contenuto come carbonio ossimetilico, il che autorizzava ad escludere per l'olivile ogni formula che non contenesse 10, o n. 10 atomi di carbonio.

L'analisi dell'olivile cristallizzato da alcoli di differente natura ha confermato questa conclusione.

Di fatto il composto cristallizzato da alcool metilico corrisponde alla formula $C_{21}H_{28}O_8$; quello dall'alcool etilico possiede la composizione $C_{22}H_{30}O_8$; i due prodotti risultanti per cristallizzazione dagli alcoli propilico ed isopropilico contengono $C_{23}H_{32}O_8$; il composto preparato coll'alcool alilico corrisponde alla formula $C_{23}H_{30}O_8$. Tutti questi corpi cristallizzano assai bene e possono essere riscaldati a 100° senza perdere alcool. Non siamo riesciti a combinare coll'olivile gli alcoli butilico terziario e benzilico.

Tanto l'idrato quanto gli alcoli cristallini, riscaldati in corrente di anidride carbonica secca ad una temperatura di 130 a 160° si scindono, abbandonando il solvente e trasformandosi nel composto anidro che risulta come massa vetrosa perfettamente trasparente e incolore, fortemente rifrangente. Il suo punto di fusione è a circa 66° . Ricristallizzando questo prodotto da

uno dei solventi suddetti si ottengono i prodotti addizionali (idrato o alcoolati), mentre la sostanza cristallizza inalterata anidra da acetone secco, da alcool benzilico e dal trimetilcarbinolo. Allora fonde a 142°,5 e possiede la composizione $C_{20}H_{24}O_7$, dedotta dall'analisi e confermata determinando le quantità di acqua o di alcool che perdono rispettivamente l'idrato ed i vari alcoolati.

Parecchi tentativi fatti per determinare per crioscopia il peso molecolare impiegando il fenolo come solvente, ebbero esito poco confortante; nè si ottennero risultati migliori ricorrendo al metodo ebullioscopico e servendosi dell'alcool etilico e dell'acetone quali solventi. Questo insuccesso forse proviene dalla presenza degli ossidrili fenolici ed alcoolici nella molecola dell'olivile.

Prove istituite in seguito sui rispettivi anisoli, p. e. sul derivato bietilato condussero a risultati soddisfacenti e pienamente concordanti colla formula $C_{20}H_{24}O_7$, e così ottennero conferma le formule date superiormente per l'olivile idrato e per i vari alcoolati.

Con questa formula l'olivile contiene due nuclei benzinici con due ossimetili e due ossidrili fenolici, i quali ultimi possono alla loro volta essere trasformati coi noti metodi in ossimetili, ossietili ecc. Abbiamo preparato tra altri i composti dimetil- e dietil-olivile e siamo anche riusciti ad introdurre un solo residuo alcoolico nella molecola dell'olivile; fatto questo che conferma un'altra volta la formula $C_{20}H_{24}O_7$ per il composto anidro.

Nell'intento di raccogliere altro materiale onde poter stabilire la costituzione dell'olivile, abbiamo sottoposto il suo derivato dimetilico e quello acetilato all'ossidazione, seguendo quantitativamente la reazione. Il derivato acetilico nell'ossidazione eseguita con $K Mn O_4$, fornisce con discreto rendimento acido acetovaniglico a fianco a poca acetovaniglina; mentre il dime-tilolivile dà come prodotti principali, acido veratrico e acido veratroilformico; del primo circa 50% sul peso della sostanza ossidata e quasi altrettanto, o poco meno, del secondo, accompagnati però costantemente da acido ossalico (7 a 14 p. c.). Ciò dimostra che nella molecola dell'olivile devono esistere due nuclei benzinici, i quali forniscono i due acidi appartenenti alla serie protocatechica e ne risulta altresì che questi due nuclei sono legati tra loro evidentemente da un gruppo $C_6H_{10}O_3$ e contengono ciascuno un ossimetile ed un ossidrile fenico nelle posizioni in cui questi gruppi trovansi nella serie vaniglica. In appoggio a ciò sta l'altro fatto da noi constatato che l'olivile a temperatura elevata si decompone e lascia distillare un liquido bruno, da cui facilmente si può separare un prodotto incolore, avente punto di ebollizione fisso e corrispondente per questo e per gli altri suoi caratteri al *creosolo*, di cui possiede anche la composizione. Questo prodotto era già stato osservato dal Sobrero, che lo ritenne per un isomero dell'eugenolo, non avendo potuto ottenere cristallizzato un composto potassico, il quale invece risulta facilmente col nostro prodotto puro.

Trattando il dimetilolivile con anidride acetica si ottiene un derivato biacetilico, sotto forma di una sostanza vetrosa trasparente ed incolore, che non siamo riusciti ad avere cristallizzata e che colla potassa rifornisce la sostanza primitiva; questo dimostra la presenza di due ossidrilici alcoolici nella catena $C_6H_{10}O_3$.

I fatti sin qui esposti conducono alla conclusione che l'olivile altro non è che un prodotto di condensazione tra due molecole di alcool coniferilico, o di un suo isomero, avvenuta coll'intervento di un atomo di ossigeno: sulla posizione e funzione di questo atomo di ossigeno non abbiamo ancora dati sufficienti per poter decidere con sicurezza.

Isoolivile. L'olivile idrato od alcoolato, riscaldato per pochi minuti con acido acetico diluito (1 a 4) e meno bene con altri acidi, si trasforma quantitativamente in un isomero, Isoolivile, che è pure due volte fenolo e due volte anisolo e possiede l'identico peso molecolare dell'olivile anidro, da cui differisce per tutte le proprietà fisiche: la forma cristallina, il punto di fusione, l'azione sulla luce polarizzata ecc. Questa trasformazione non abbiamo potuto realizzare coi derivati metilato od etilato dell'olivile e, d'altra parte, ad onta di numerosi tentativi eseguiti in condizioni differenti, non siamo riusciti a ritornare dall'isolivile, o da un suo derivato, all'olivile primitivo, o ad un derivato di esso.

L'isolivile cristallizza pure con diversi alcoli e si unisce all'etere etilico. Devia energicamente a destra il piano della luce polarizzata, mentre l'olivile è levogiro e devia con assai minore intensità.

L'isoolivile fornisce derivati mono- e bi- alchilici, tutti facilmente e bene cristallizzabili; i prodotti mono-alchilati cristallizzano coi solventi (acqua ed alcoli). I prodotti di ossidazione del dimetil- e del dietil- isoolivile sono interessantissimi sotto diversi riguardi. Sono più complessi di quelli ottenuti dai dialchilolivile corrispondenti. Tra essi vi sono due acidi ed un composto neutro meno ossigenato, intermedio tra la sostanza primitiva ed uno degli acidi.

In altra nota descriveremo queste sostanze, la cui costituzione molto probabilmente condurrà al riconoscimento della struttura della catena laterale e della funzione dell'ultimo atomo di ossigeno non idrossilico in essa contenuto.