

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 18 ottobre 1903.

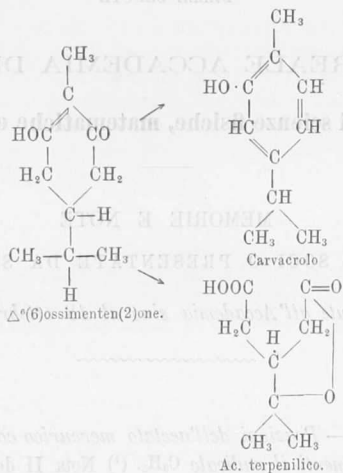
Chimica. — *Reazioni dell'acetato mercurico coi terpeni e con sostanze contenenti il radicale C_3H_5 .* (1) Nota II del Corrispondente L. BALBIANO e di V. PAOLINI.

Facendo seguito alla nostra Nota, *Ossidazione con acetato mercurico* (2), pubblicata l'anno passato, siamo ora in grado di completare le nostre ricerche sul composto $C_{10}H_{16}O_2$ che ottenemmo dal s-pinene. Le esperienze dell'anno passato ci avevano autorizzato a concludere che i due atomi di ossigeno erano contenuti nella molecola sotto forma differente; uno di carbonilo, perchè si ottenne dal composto un'ossima ed un semicarbazone, l'altro sotto forma ossidrilica, perchè dà coll'isocianato di fenile il caratteristico composto di addizione: era pure stato dimostrato nella molecola un legame etilenico, e si era provato che il carbonilo era sotto forma chetonica e non aldeidica. Le esperienze instituite quest'anno condussero al risultato che il composto $C_{10}H_{16}O_2$ bollito con acido solforico diluito dà, quasi integralmente, carvacrolo $C_{10}H_{14}O$ e l'identità del composto così ottenuto col carvacrolo sintetico venne stabilita mediante l'analisi, le proprietà fisiche, le reazioni cromatiche col percloruro di ferro, ed il confronto fra le proprietà dei rispettivi derivati benzoilici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico dell'Università di Roma.

(2) Rend. Accad. Lincei 1902, vol. XI, ser. 5^a, (2) p. 65.

La trasformazione del composto $C_{10}H_{16}O_2$ in carvacrolo fissa la posizione dell'ossidrilile, mentre la sua ossidazione ad acido terpenilico serve a fissare la posizione del carbonilo.



Il prodotto di ossidazione del *s*-pinene coll'acetato mercurico è quindi il derivato idrossilato del Δ^6 -Menten[2]one che C. Harries (1) ottenne per riduzione dell'idrobromocarbone cioè il $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one.

Lo studente G. Vespignani ossidò nelle stesse condizioni un campione di *d*-pinene, che ottenne da un'essenza di trementina russa, che originariamente deviava a $15^\circ[\alpha]_D = -12^\circ,9$ e che lavorata secondo le indicazioni di Flawitzky elevava il suo potere rotatorio fino a $[\alpha]_D = +17^\circ,05$. Questo *d*-pinene ossidato coll'acetato mercurico dà lo stesso $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one inattivo, bollente a $164^\circ,5-165^\circ$ alla pressione di 13 mm.; psp. a $0^\circ = 1,0728$; $N_D^{14,5} = 1,5065$ mentre l'indice di rifrazione del composto derivante dal *s*-pinene è $N_D^{14,0} = 1,5085$.

Il semicarbazone cristallizza in aghi bianchi raggruppati e fonde a $175^\circ-176^\circ$; la determinazione del punto di fusione si fece col termometro di Anschütz di confronto col semicarbazone derivante dal *s*-pinene e si trovò per tutti e due i composti $175^\circ-176^\circ$. Riscaldato coll'acido solforico diluito dà carvacrolo.

(1) Berl. Ber. 1901, t. 34, p. 1924.

L'ottenere dal *s*-pinene e da un pinene ricco in *d*-pinene lo stesso $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one inattivo dimostra che la reazione esercitata dall'agente ossidante ha luogo contemporaneamente sui due atomi di carbonio asimmetrici che lo schema di Wagner e von Baeyer fa prevedere nel pinene.

Si tentò di idrogenare nelle più svariate condizioni il $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one nella speranza di ottenere un isomero del *Sobrerol* o del pinenglicole di Wagner, ma non si riuscì ad ottenere sostanze definite, resinificandosi la maggior parte del composto.

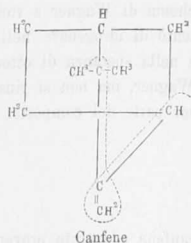
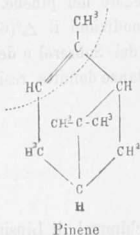
Canfene.

Il canfene adoperato proveniva dalla casa Schimmel di Lipsia; fondeva a 51° e distillava tutto fra 155° - 156° .

Si agita una soluzione di canfene nell'etere di petrolio (40° - 50°) con una soluzione satura di acetato mercurico; il liquido ingiallisce leggermente e dopo quattro a cinque ore comincia a depositarsi una sostanza bianca peciosa che poi va lentamente indurendo e diventa cristallina. Perchè non rimanga canfene inalterato bisogna adoperare 2 p. mol. di acetato mercurico per 1 p. mol. di canfene. Dopo 30 giorni di contatto si raccoglie la sostanza cristallina; si lava con acqua ed etere di petrolio; si asciuga fra carta; si dissecca all'aria, ed infine sull'acido solforico. Questa sostanza è cristallizzata in belle lamine bianche splendenti, inodore, pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcool; fonde a 188° - 189° ed ha la composizione corrispondente alla formola $C_{10}H_{16}O(H_2C_2H_3O_2)^2$ che venne comprovata anche coll'analisi del composto clorurato corrispondente $C_{10}H_{16}O(H_2Cl)^2$. Quest'ultimo composto è una polvere amorfa, inodora, insolubile in tutti i solventi neutri; riscaldato in tubicino di vetro diventa pastoso a 150° , ma non fonde nemmeno a 250° . Il composto acetico sospeso in acqua acidulata con acido cloridrico si decompone lentamente con gas solfidrico, ridando canfene; così pure il composto clorurato sospeso in acqua e ridotto con amalgama di sodio, oppure con zinco e soluzione di idrato potassico ridà canfene fusibile a 51° e bollente a 155° . Se questo comportamento del canfene non ci rischiarà la sua costituzione, serve però a comprovare l'esistenza di un legame etilenico nella sua molecola e ad appoggiare la struttura che il Wagner ⁽¹⁾ propone per questo terpene, perchè, come si vedrà in seguito la catena $\cdot C_3H_5 \cdot$ a struttura propenilica $— CH = CH — CH_3$ dà coll'acetato mercurico prodotti di ossidazione, mentre quella a struttura alillica $— CH_2 — CH = CH_2$ dà composti mercuri-

(1) Journal russ. phys. Chem. Ges. 1899, 31, p. 680, riportato in Ossian Aschan, *Die constitution des Kamphers*, p. 100.

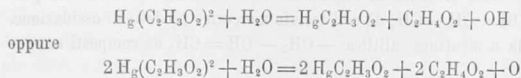
rici di addizione. Ora noi vediamo negli schemi di costituzione del pinene e del canfene secondo Wagner designarsi appunto queste due catene



ed un analogo comportamento coll'acetato mercurico.

Il risultato più importante di questo gruppo di ricerche l'abbiamo ottenuto proseguendo a studiare l'azione dell'acetato mercurico sui prodotti naturali contenenti il radicale « C₃H₅ », perchè siamo riusciti a trovare una reazione distintiva delle due forme *allilica* e *propenilica* di esso.

Le ricerche di Gladstone, Nasini ed Eykman sul potere dispersivo, erano le sole che avevano dato costanti capaci di differenziare le due forme, e qualche anno fa Angeli (1) ritenne per qualche tempo che l'anidride nitrosa fosse il reagente adatto a questo scopo, perchè mentre i composti contenenti la catena allilica non sono in grado di reagire coll'anidride nitrosa, i corrispondenti isomeri propenilici facilmente l'addizionano per dare prodotti del tipo R—C₃H₅N₂O₃ che corrispondono ai nitrositi di Wallach. Un anno dopo (2) l'Angeli trova che anche dai composti contenenti il « C₃H₅ » allilico si può ottenere, variando un po' le condizioni sperimentali, composti di addizione coll'anidride nitrosa, perciò il problema di differenziare con mezzi chimici le due forme del radicale, problema al quale si annette una certa importanza, era rimasto insoluto. Ora noi abbiamo trovato che la soluzione acquosa satura di acetato mercurico, esplica l'azione ossidante sui composti che contengono il « C₃H₅ » propenilico — CH = $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$ — CH₃ riducendosi ad acetato mercurioso secondo le equazioni



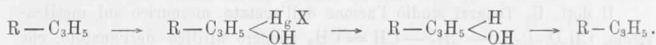
(1) Gazz. chim. ital. 1892, t. 22, p. 325.

(2) Gazz. chim. ital. 1893, t. 23, p. 124.

ed invece dà prodotti di addizione contenenti mercurio col C_3H_5 allilico $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$, perciò l'acetato mercurico serve a differenziare nettamente i due radicali. La reazione in alcuni casi si presta per la sua rapidità ad esperienza di lezione. Se a 5 cm.³ di soluzione acquosa satura di acetato mercurico (1=4) si sovrappone uno straterello di 1 a 2 mm. di benzolo contenente in soluzione due a tre gocce di anetolo, metileugenolo, isosafrolo, composti contenenti il propenile —CH=CH—CH_3 e si agita vivamente, indi si tappa il tubo da saggio in cui si fa la reazione si vedono comparire, dopo un tempo variabile da 15 a 45 minuti, le laminette brillanti caratteristiche dell'acetato mercurioso, mentre se il benzolo col quale si è agitata la soluzione di acetato mercurico, contiene disciolto il metilcavicolo, metilsocueugenolo ed il safrolo, composti che contengono l'allile $\text{—CH}^2\text{—CH=CH}^2$, i due strati si separano limpidi e tali si mantengono per due, tre giorni.

La reazione qualitativa non può farsi coll'apiolo perchè esso dà immediatamente il composto mercurico di addizione, il quale essendo insolubile nell'acqua precipita, quantunque un'occhio un po' esercitato differenzia subito questo precipitato da quello delle laminette caratteristiche dell'acetato mercurioso.

I composti di addizione mercurici che si ottengono hanno la composizione espressa dalla formola generale $\text{R—C}_3\text{H}_5\text{—}\begin{matrix} \text{H}_g\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ e sono miscele di due isomeri, che si separano trasformandoli coi cloruri alcalini nei cloruri corrispondenti $\text{R—C}_3\text{H}_5\text{—}\begin{matrix} \text{H}_g\text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Si è tentato di decifrare questi casi d'isomeria sostituendo il radicale mercurico coll'idrogeno, sperando di arrivare ad un ossipropile di cui i prodotti di ossidazione avrebbero stabilita la posizione dell'ossidrile, ma ciò non fu possibile, perchè nello stesso tempo che avviene la sostituzione dell'idrogeno al radicale mercurico si elimina acqua e si ritorna al composto non saturo di partenza



Soltanto nel caso dell'apiolo si è riuscito ad ottenere un'idrossiapiolo di cui lo studio verrà continuato nel prossimo anno.

Safrolo ed isosafrolo.

Il dott. E. Luzzi ha proseguito le ricerche sul safrolo: egli ripreparò il composto di addizione mercurico cristallino $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{—}\begin{matrix} \text{H}_g\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ che convertì colla quantità stechiometrica di cloruro sodico nel corrispondente cloderivato $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{—}\begin{matrix} \text{H}_g\text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$, il quale si presenta sotto forma di

una farina cristallina bianca insolubile nell'acqua e pochissimo solubile sull'alcool assoluto bollente. Riscaldato in tubicino di vetro si decompone annerendo verso i 170°. Ridotto coll'idrogeno sviluppato dallo zinco ed idrato sodico dà safrolo.

Il composto isomero sciroposo dà parimenti colla quantità stechiometrica di cloruro sodico il composto $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{H}_2\text{Cl} \\ \text{O} \end{matrix}$ che cristallizza dall'alcool in aghi prismatici duri e splendidi raggruppati a rosetta, solubili nell'alcool bollente. Riscaldato in tubicino di vetro fonde a 138°, e col raffreddamento si rappiglia in massa vetrosa. Ridotto coll'idrogeno svolto collo zinco ed idrato sodico dà safrolo.

L'isosafrolo agitato colla soluzione satura di acetato mercurico dà riduzione di acetato mercurioso ed abbandonata la miscela alla temperatura dell'ambiente per 10-12 giorni si ha anche riduzione a mercurio. Il prodotto di ossidazione è il glicole $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})^2$ già ottenuto dalla Bouschmakin (!) e presenta tutti i caratteri da essa descritti. Cristallizza in grossi cristalli fondenti a 101°-102°. Se però l'ossidazione si fa nel mese di agosto in cui la media della temperatura ambiente fu di + 27° ed il contatto delle sostanze reagenti si prolunga per 40 giorni, si ottiene invece del glicole un composto liquido leggermente colorato in giallo che distilla a 142° alla pressione di 23 mm., che all'analisi dimostra la composizione data dalla formula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, cioè di un composto risultante dall'eliminazione di 1 mol. d'acqua dal glicole $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Questo composto reagisce coll'idrossilamina dando un'ossima cristallizzata in aghi che fondono a 89°, e colla semicarbazide dà il semicarbazone cristallizzato in lamine bianche fusibili a 158°.

Metilcavicolo.

Il dott. U. Tonazzi studiò l'azione dell'acetato mercurico sul metilcavicolo, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ isomero allilico dell'anelato, che egli estrasse dall'essenza di Dracuncolo mediante ripetute distillazioni frazionate. Il metilcavicolo adoperato distillava fra 214°-216° e l'indice di rifrazione era $n_D^{15.0} = 1,5244$. Un peso molecolare di metilcavicolo agitato con una soluzione satura di 1 p. mol. di acetato mercurico, dà un composto mercurico $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$ che si presenta sotto forma di un sciropo denso dal quale, dopo alcuni mesi, si separa una parte cristallina: esso si scioglie in acqua ed in alcool, specialmente a caldo. Questo composto sciroposo è una miscela di due composti, che si possono separare trasfor-

(¹) Berl. Ber. 1891, t. 24, pag. 3490.

mandoli in cloroderivati; perciò la soluzione alcoolica dell'aceto-composto si trattò a caldo con una soluzione acquosa concentrata contenente la quantità stechiometrica di cloruro potassico; rimase indisciolta una piccola quantità di un composto resinoso giallo, e la soluzione filtrata e convenientemente diluita con acqua calda, lascia depositare col raffreddamento il composto $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, che cristallizza in begli aghi bianchi splendenti, quasi insolubili in acqua, solubili in alcool, fus. a $81^\circ-82^\circ$.

Il composto ridotto con idrogeno svolto per azione dello zinco sull'idrato sodico dà metilcavicolo.

La sostanza resinosa, rimasta insolubile, col tempo indurisce, diventa friabile e si lascia facilmente polverizzare. Ha la stessa composizione della sostanza cristallizzata: riscaldata in tubicino di vetro comincia a rammollirsi a 55° e non presenta un punto di fusione netto. Ridotta coll'idrogeno dà parimenti metilcavicolo.

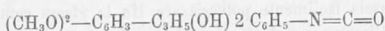
Adoperando per la trasformazione dell'aceto composto, bromuro di potassio, si ottiene il composto bromurato corrispondente ed anche in questo caso sotto due forme isomeriche. Una cristallizzata in aghi bianchi, solubili in alcool, quasi insolubili in acqua e fusibile a 70° : l'altra resinosa gialla che essendo in piccola quantità non venne ulteriormente studiata.

Metileugenolo e metilisoegenolo.

Il dott. F. Bernardini studiò l'azione dell'acetato mercurico sopra questi due composti. Il metileugenolo dà coll'acetato mercurico un composto di addizione che si ottiene agitando un peso mol. di metileugenolo con una soluzione satura di 1 p. mol. di acetato mercurico. Si svapora a bagno maria la soluzione acquosa, rimane come residuo uno sciroppo che lentamente si rapprende in una massa solida formata da aghi raggiati. L'analisi di questo composto gli assegnò la formola $(\text{CH}_3\text{O})^2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ e la trasformazione in cloroderivato dimostrò essere la miscela di due isomeri: uno che dà un cloroderivato $(\text{CH}_3\text{O})^2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ cristallizzato in prismetti bianchi duri, che si raccolgono attorno ad un punto formando degli aggregati sferici; quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool; fonde a $112^\circ-113^\circ$; questo isomero è quello che si forma in prevalenza e ridotto coll'idrogeno ridà metileugenolo. L'altro isomero rimane sotto forma di una resina giallognola che col tempo indurisce ed all'idrogenazione dà parimenti metileugenolo.

Il metilisoegenolo agitato con acetato mercurico dà luogo, dopo dieci minuti di contatto a deposito di acetato mercurioso e prolungando l'azione

per 25 giorni si riduce in gran parte a mercurio metallico. La massa della reazione estratta con etere, lascia, colla distillazione del solvente, un residuo oleoso, che viene liberato dal metiliso Eugenolo inalterato colla distillazione in corrente di vapore. Il residuo fisso venne dapprima concentrato a bagno maria, indi agitato con etere, il quale lascia indisciolta una sostanza cristallina che si presenta in laminette prismatiche fus. a 120°-121°, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcool. La composizione della sostanza è rappresentata dalla formola $(\text{CH}_3\text{O})^2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})^2$: essa dà coll'isocianato di fenile un composto cristallizzato in aghetti bianchi, insolubili nell'acqua, solubili in alcool bollente; fondenti a 166°-168°. La composizione di questo composto è



il che indica la presenza di due ossidrilii nel prodotto d'ossidazione del metiliso Eugenolo. La soluzione eterea col disseccamento mediante il cloruro di calcio dette luogo ad un precipitato che si filtrò, indi si ridiscioglie in acqua e la soluzione acquosa si riestrasse con etere. Colla distillazione dell'etere rimase una sostanza cristallizzata in prismi splendidi, solubilissimi nell'acqua calda, che diventano opachi col disseccamento, e che fondono a 88°-89°. La composizione è la stessa della sostanza sudescritta $(\text{CH}_3\text{O})^2 \text{ C}_6\text{H}_3-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})^2$, come pure identico è il peso molecolare determinato col metodo ebulliscopico. Le proprietà fisiche delle due sostanze coincidono con quelle dei due glicoli stereoisomeri ottenuti da Kolokoloff⁽¹⁾ ossidando col permanganato potassico il metiliso Eugenolo. Finalmente la distillazione dell'etere dal quale si sono separati i due glicoli, lasciò una grande quantità di residuo sciropposo contenente mercurio, dal quale per ora non si potè ricavare sostanze definite.

Apiolo ed isoapiolo.

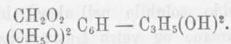
Lo studente G. Mammola ha intrapreso lo studio della reazione fra acetato mercurico e questi due composti, studio che presentò maggiori difficoltà degli altri casi finora studiati. L'apiolo adoperato fondeva a 30°-30°,5. Si fece reagire colla soluzione satura di acetato mercurico (1 p. mol.) la soluzione benzolica di apiolo (1 p. mol.). Dopo un'ora si deposita una sostanza bianca cristallina, che aderisce fortemente alle pareti del recipiente e che non si altera menomamente anche pel contatto di un mese coll'acqua. Dopo quattro o cinque ore la reazione è completa. Il composto si cristallizzò dall'alcool bollente ed all'analisi dette risultati concordanti colla formola $\frac{\text{CH}_2\text{O}_2}{(\text{CH}_3\text{O})^2} \text{ C}_6\text{H} - \text{C}_3\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{H}_6\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$. Cristallizza in piccoli mammelloni for-

(1) Chem. c. blatt. 1897, I, 915.

mati da aghi minutissimi riuniti a sfera; è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo, solubile nell'alcool bollente; fonde a 115°, e col raffreddamento rimane un vetro trasparente. Il composto clorurato $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{<H}_2\text{Cl}$ cristallizza in aghetti bianchi splendenti, leggeri, quasi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool caldo: fonde a 157°-158°. Ridotto coll'idrogeno svolto per azione dello zinco sull'idrato sodico, estratto il prodotto di riduzione con etere e distillato in corrente di vapore si ottenne il composto $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{<H}$, che cristallizza in begli aghi splendenti, che odorano leggermente d'apiolo; insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, etere e benzolo; fonde a 29°.5-30°.5. Il derivato benzoilico è un liquido denso, che raffreddato col ghiaccio si raggia in una massa di cristalli aghiformi che si fondono alla temperatura dell'ambiente (20°): distilla verso 165° alla pressione di 4 mm. e saponificato ridà idrossiapiolo ed acido benzoico.

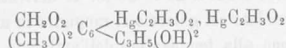
L'isoapiolo adoperato venne preparato riscaldando l'apiolo (15 gr.) con alcoolato sodico secco (2 gr.) a 180° per tre ore, indi si distillò in corrente di vapore e si ricristallizzò dall'alcool; si ottenne gr. 10,5 di isoapiolo fondente a 54°.5-55°.5. La reazione coll'acetato mercurico si complica in questo caso, perchè il glicole che si ottiene si combina alla sua volta dando un composto mercurico complicato ed insolubile. Si potè dimostrare che subito si deposita acetato mercurioso perchè agitando 1 p. mol. di isoapiolo sciolto in benzolo con $\frac{1}{4}$ di p. mol. di acetato mercurico in soluzione acquosa saturata e raccogliendo dopo 7 ore il precipitato che si forma, esso contiene la quantità di mercurio corrispondente all'acetato (trov. 76,01 % calc. 77,22); dopo 50 ore la porzione di precipitato mercurico depositatosi conteneva solo il 67,2 % di mercurio perchè già era accompagnato dal composto mercurico dell'idrodiossiapiolo. L'ossidazione dell'isoapiolo si fece adoperando 1. p. mol. di composto, 2 p. mol. di acetato mercurico e si prolungò il contatto delle sostanze alla temperatura ordinaria per 21 giorni. Si estrasse la massa con etere, la soluzione eterea si lavò con carbonato sodico, col che si ottenne una piccola quantità di precipitato bianco caseoso del composto mercurico dell'idrodiossiapiolo, indi si lavò con acqua e distillato il solvente rimase una certa quantità d'isoapiolo inalterato. Il magma cristallino di composto mercurico e di acetato mercurioso con mercurio ridotto si sospese in acqua, si aggiunse idrato sodico e polvere di zinco e si lasciò reagire l'idrogeno per 8 giorni, indi si estrasse un etere. Si ottenne colla distillazione dell'etere una sostanza cristallizzata in begli aghi bianchi soffici alquanto solubile nell'acqua bollente, solubile nell'alcool caldo, poco solubile nel benzolo e nell'etere; fonde a 120°. La composizione di questa sostanza conduce

alla formola



Dà un composto di addizione coll'isocianato di fenile ed un derivato dibenzolico che finora non si è riusciti a depurare completamente, perchè il primo è uno sciroppo che indurisce lentamente, ed il secondo è mescolato col derivato monobenzolico.

Coll'acetato mercurico dà un composto che cristallizza in laminette bianche, insolubili nell'acqua, fusibili con decomposizione a 174° cominciando a rammollire a 160°, e che ha la composizione espressa dalla formola



Continueremo nel prossimo anno accademico queste ricerche estendendole all'asarone ed altri terpeni come il limonene e fellandrene e da saggi fatti avendoci alcuni alcaloidi come la stricnina e la chinina ridotto l'acetato mercurico a mercurioso ed a mercurio libero ci rimane aperto un campo di studio che man mano percorreremo.

Matematica. — *Ordine della varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di dato ordine estratti da una data matrice di forme.* Nota di GIOVANNI ZENO GIAMBELLI, presentata dal Socio C. SEGRE.

In una importante Nota di questi Rendiconti ⁽¹⁾ il prof. Segre, per mezzo di una formola dello Schubert sul problema della correlazione negli iperspazi ⁽²⁾, ha determinato l'ordine della varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di dato ordine, estratti da una data matrice generica, nel caso particolare in cui gli elementi della detta matrice siano forme tutte del medesimo ordine. Nella medesima Nota il prof. Segre, servendosi di un'altra formola dello Schubert ⁽³⁾, risolve anche la stessa questione per un determinante simmetrico. Siccome poi in questi Rendiconti vi

⁽¹⁾ *Gli ordini delle varietà che annullano i determinanti dei diversi gradi estratti da una data matrice*, Rend. R. Acc. Lincei, (5), 9, 1900.

⁽²⁾ Tale formola fu solo enunciata dallo Schubert, *Correlative Verwandtschaft in n Dimensionen*, Jahresber. der Deutsch. Math. Verein, 4, 1894-95. La dimostrazione si trova in G. Z. Giambelli, *Il problema della correlazione negli iperspazi*, Mem. R. Istituto Lombardo, (3), 10, 1903.

⁽³⁾ *Allgemeine Anzahlfunctionen für Kegelschnitte, Flächen und Räume zweiter Grades in n Dimensionen*, Math. Annalen, 45, 1894.