

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

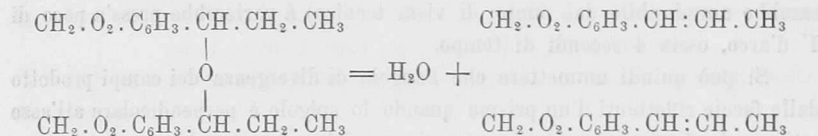
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

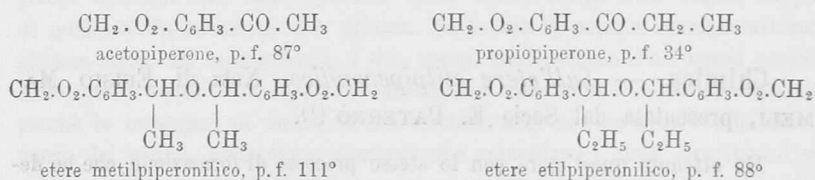
1904



— Che si ottenga veramente un corpo a funzione eterea viene dimostrato, oltre che dalla perfetta analogia di formazione che esso presenta con l'etere metilpiperonilico, dall'analogia di comportamento chimico, compresa l'inattività rispetto ai reattivi ordinari dell'ossigeno ossidrilico e carbonilico. Come il suo omologo inferiore, esso, per effetto del calore, si scinde nell'idrocarburo non saturo corrispondente — l'isosafrolo — e acqua



Noterò che il punto di fusione dell'etere etilpiperonilico è più basso di quello del suo omologo inferiore. Questo fatto non è nuovo nel gruppo dei derivati del piperonal e ricorderò che esso si riscontra anche confrontando l'acetopiperone con il propiopiperone:



### Parte sperimentale.

L'alcool etilpiperonilico, fu ottenuto decomponendo con acqua e acido acetico il prodotto della reazione tra piperonal e ioduro di magnesio-etile in soluzione eterea (1). Dopo separazione dello strato acquoso, la soluzione eterea dell'alcool si purifica sbattendola a lungo con soluzione acquosa di bicarbonato sodico, onde allontanare l'eccesso di acido usato per la decomposizione del composto organo-magnesiaco, poi con soluzione concentrata di bisolfito sodico, che asporta il piperonal rimasto inalterato, indi nuovamente con bicarbonato sodico, per scacciare l'eccesso di anidride solforosa. Infine la si dissecca su cloruro di calcio e si scaccia il solvente a b. m. Il residuo oleoso così ottenuto trattiene oltre un poco di etere, anche delle tracce di sali inorganici e abbandonato liberamente a sè, va a mano a mano divenendo sempre più denso e meno scorrevole, nello stesso tempo che il colorito giallo diventa più intenso. Dopo quindici giorni circa, si notano, in seno al liquido, delle nuvole bianche tenuissime, che vanno crescendo di giorno in giorno e che finiscono per depositarsi al fondo del pallone, sotto forma di leggero strato

(1) L. cit.

gelatinoso bianco. Questo strato va acquistando aspetto cristallino e, dentro lo spazio di un mese, finisce per occupare quasi tutta la massa del liquido. Filtrando alla pompa e lavando con etere, si ottiene una massa cristallina leggermente paglierina, omogenea, che, purificata per ripetute cristallizzazioni dalla benzina, o meglio dall'alcool, si presenta come una sostanza bianca, cristallizzata in piccoli prismi, fondenti a 88°.

Oltre che nei due solventi nominati, l'etere etilpiperonilico è solubilissimo in etere solforico e in ligroina, dai quali cristallizza con forme dendritiche, ed anche in cloroformio e in piridina, dalla quale l'acqua riprecipita la sostanza inalterata. È poco solubile nell'acido acetico ed è insolubile nell'acqua, negli idrati e nei carbonati alcalini.

La combustione della sostanza seccata nel vuoto, mi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2102: H<sub>2</sub>O gr. 0,1238, CO<sub>2</sub> gr. 0,5393.

	Provato %	Calcolato per C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>
C	69,97	70,14
H	6,58	6,48

Ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico, in soluzione benzenica ed ho ottenuto le seguenti cifre:

Solvente	Sostanza	C	$\Delta$	P. M.
gr. 7,3349	0,0634	0,864	0°,142	298,15
	0,1157	1,577	0°,250	309,09
	0,2432	3,316	0°,500	324,97

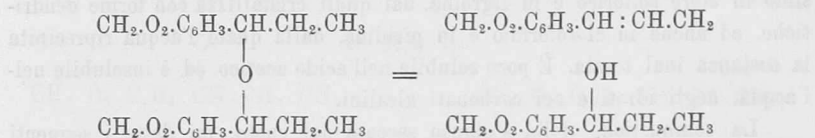
Per C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> si calcola P. M. = 339,60.

Il corpo ottenuto non riduce il nitrato d'argento ammoniacale e riduce debolmente il liquore di Fehling. Con il cloruro di benzoile e con la fenilidrazina non si combina. Con acido solforico concentrato, i cristalli dell'etere etilpiperonilico si colorano in rosso scuro, mentre il liquido assume un'intensa colorazione rosso-sangue, che, dopo qualche ora, si trasforma in violetto. L'acido nitrico concentrato scioglie l'etere in questione con reazione energica, sviluppando calore e dando luogo ad abbondanti vapori nitrosi. Trattando con acqua la miscela, precipita un nitroderivato, di cui non mi sono occupato per ora.

Riscaldando l'etere anche a pressione ridotta, esso si decompone. Sulle pareti fredde dell'apparecchio si depositano numerose gocce di acqua, mentre distilla un liquido che, all'odore, si riconosce subito per isosafrolo e che infatti fu identificato come tale, sia per il suo punto di ebollizione a temperatura ordinaria, 246-248°, sia per mezzo della formazione del picrato, ot-

tenuto dalla mescolanza delle soluzioni alcooliche dei componenti e che fonde a 73° (1).

Il meccanismo della decomposizione dell'etere etilpiperonilico per effetto del calore è identico a quello ammesso per il suo omologo inferiore e che ho illustrato quando descrissi questo corpo. In una prima fase, l'etere si scinde nell'alcool e nell'idrocarburo non saturo corrispondenti e cioè alcool etilpiperonilico e isosafrolo:



Questa scissione era stata già osservata per altri eteri complessi, ma in questo caso la reazione non si arresta a questo punto, perchè l'alcool così formatosi, essendo instabile a temperatura elevata (2), si scinde a sua volta, dando un'altra molecola di idrocarburo e una molecola di acqua:



per cui i prodotti finali della reazione sono isosafrolo e acqua.

Questo processo di decomposizione, già interessante per sè stesso, concorre inoltre a dimostrare la costituzione dell'etere etilpiperonilico.

Geologia. — *Sulla stratigrafia del Vulcano Laziale*. Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata del Socio V. CERRUTI.

Allorquando le numerose osservazioni fatte nella Campagna Romana mi condussero a concludere che le molteplici formazioni vulcaniche, malgrado l'aspetto tanto diverso col quale ci si presentano, potevano essere classificate stratigraficamente, scelsi due località una a nord di Roma, l'altra a sud perchè, studiate con molto dettaglio, servissero come sicura base di riferimento per le ulteriori ricerche la prima per la regione Sabatina, l'altra per la regione Laziale.

Tali studi di dettaglio, la cui pubblicazione rimonta ormai ad un decennio (3), mi permisero di stabilire definitivamente l'ordine col quale si

(1) Rend. Acc. Lincei, 1904; 13, II, 184.

(2) Rend. Accad. Lincei, 1904, 13, II, 319. Gazz. chim. ital., 1904, 34, II,

(3) Clerici E., *Sopra un giacimento di diatomee al Monte del Finocchio o della Creta presso Tor di Valle*, Boll. Soc. Geol. It. vol. XII (1903), fasc. 4; *Notizie intorno ai tufi vulcanici della via Flaminia dalla valle del Vescovo a Prima Porta*, Rend. R. Accad. Lincei, cl. sc. fis. mat. e nat., 1° sem. fasc. 2°, 1894; *Considerazioni sopra i*