

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{13}N_3$
C	81,96	82,24
H	4,80	4,64
N	— 12,82	13,08

Il cloridrato si presenta in polvere giallognola; si decompone verso  $160^\circ$ . gr. 0,1566 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto alla temperatura di  $20^\circ$  ed alla pressione di 750 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{13}N_3 \cdot HCl$
N	11,70	11,72

Il *diazodifenilpirrolo*, che si ottiene nella stessa maniera, purificato dal benzolo si presenta anch'esso in grossi aghi del medesimo colore, che fondono con decomposizione a  $122-123^\circ$ :

gr. 0,1620 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto alla temperatura di  $19^\circ$  ed alla pressione di 747 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3$
N	16,85	17,08

Il diazodifenilpirrolo fornisce anche un cloridrato che si ha pure in polvere giallognola; si decompone verso  $173^\circ$  però la deficienza del materiale non mi permise di analizzarlo.

**Chimica.** — *Azione dell'ioduro di magnesio-propile sul piperonal* <sup>(1)</sup>. Nota di EFISIO MAMELI e di EZIO ALAGNA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

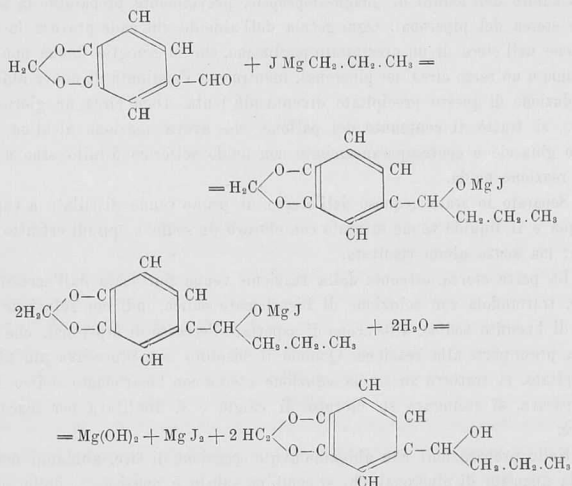
Le precedenti ricerche di uno di noi sull'azione dell'ioduro di magnesio-etile e di magnesio-etile sull'aldeide piperonica <sup>(2)</sup> avevano dimostrato l'importanza di questo studio, sia per le diverse sostanze nuove ottenute, come per la interessante via aperta alla sintesi di alcuni prodotti naturali. Tali ricerche avevano inoltre permesso di dare, per la prima volta, dimostrazione diretta di talune formule di costituzione e avevano condotto anche alla esatta interpretazione del comportamento del piperonal nella reazione generale dei composti organo-magnesiaci.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital., 1904, *34*, I, 358; II, 170, 409, Atti Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717; II, 315, 611.

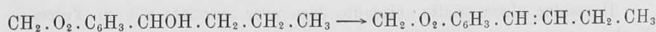
Abbiamo perciò creduto opportuno di estendere lo studio all'azione dell'ioduro di magnesio-propilico sul piperonal, per continuare a svolgere, con metodo sistematico, questo ciclo di reazioni analoghe. Siamo così arrivati alla preparazione di diversi prodotti non ancora conosciuti, nei quali è notevole l'analogia delle proprietà e del comportamento con i termini omologhi inferiori ottenuti nelle precedenti reazioni.

Il primo prodotto che si ottiene facendo agire la soluzione eterea di piperonal su quella di ioduro di magnesio-propilico e poi l'acqua, è l'alcool propil-piperonilico:



Da quest'alcool, oltre l'acetilderivato, hanno origine gli altri prodotti, che descriviamo nella presente Nota.

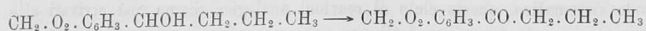
Così, per azione del calore, esso perde una molecola di acqua, dando l'idrocarburo non saturo corrispondente, il piperonilbutilene:



il quale, come il suo omologo inferiore, è un liquido odoroso, che ha lo stesso profumo del saffrolo. Questo idrocarburo non saturo ci fornì col trinitrofenolo un picrato e col bromo un bibromoderivato. Per riduzione con alcool e sodio, diede inoltre l'idrocarburo saturo corrispondente, il piperonilbutane:



Per ossidazione dell'alcool propilpiperonilico, abbiamo ottenuto il chetone corrispondente:



del quale preparammo facilmente l'ossima e il semicarbazone.

### Parte sperimentale.

La reazione generale fu eseguita facendo cadere sopra la soluzione in etere anidro dell'ioduro di magnesio-propile, previamente preparata, la soluzione eterea del piperonal. Ogni goccia dell'aldeide che cade provoca la formazione nell'etere di un precipitato paglierino, che si scioglie finchè non sia consumato un terzo circa del piperonal, mentre con l'aggiunta di nuova aldeide la soluzione di questo precipitato diventa più lenta. Dopo circa un giorno di riposo, si trattò il contenuto del pallone, che aveva reazione alcalina, con molto ghiaccio e contemporaneamente con acido solforico diluito, sino a debole reazione acida.

Separato lo stato acquoso dall'etereo, il primo venne distillato a vapore d'acqua e il liquido venne saturato con cloruro di sodio e quindi estratto con etere; ma senza alcun risultato.

La parte eterea, ottenuta dalla reazione, venne purificata dall'eccesso di acido, trattandola con soluzione di bicarbonato sodico, indi con soluzione satura di bisolfito sodico, allo scopo di asportare l'eccesso di piperonal, che non aveva preso parte alla reazione. Quando il bisolfito non provocava più alcun precipitato, si trattava ancora la soluzione eterea con bicarbonato sodico, indi si separava, si asciugava su cloruro di calcio e si distillava per scacciare l'etere.

Nelle preparazioni, che abbiamo avuto occasione di fare, abbiamo notato che la quantità di piperonal, che si combina subito è quasi i  $\frac{2}{3}$  della quantità molecolare. Usando quindi per ogni molecola di ioduro, mezza molecola o poco più di piperonal, si ottiene una soluzione eterea, esente di aldeide inalterata, col vantaggio così di poter tralasciare il trattamento con bisolfito sodico, rendendo la reazione più semplice e più breve e permettendo di aver subito un prodotto puro.

Il residuo oleoso giallo, ottenuto dopo aver scacciato a b. m. l'eccesso di etere, veniva quindi distillato a pressione ridotta. Si nota subito, nella canna del refrigerante, la condensazione di goccioline di acqua, dovute alla disidratazione dell'alcool, che si trasforma così in idrocarburo non saturo. Questa formazione di acqua, già palese nella prima distillazione, cresce nelle successive, in modo che, per quante precauzioni si prendano, non si può ottenere mai l'alcool perfettamente puro, ma sempre più o meno mescolato con idrocarburo. La decomposizione viene confermata anche dalla tempera-

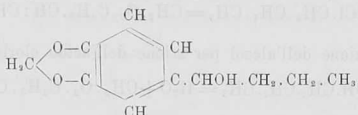
tura di ebollizione e infatti, mentre nella prima distillazione, la maggior parte del prodotto passa a 170-173°, alla pressione di 20 mm., nelle successive distillazioni questa temperatura si va abbassando sino a 164-166°, che è la temperatura di distillazione dell'idrocarburo non saturo.

In ogni distillazione rimane nel pallone un residuo denso gelatinoso, che non distilla anche elevando la temperatura ed è insolubile nei solventi. Esso contiene forse prodotti di polimerizzazione dell'idrocarburo, ma non venne studiato.

Il comportamento del bromuro di magnesio-propile, che abbiamo usato qualche volta in sostituzione dell'ioduro, ha dato gli stessi risultati di questo.

*Alcool propilpiperonilico.*

(3.4 metilen-3.4 diossifenil-1 butan-1' ol).



Quest'alcool è, come abbiamo detto, il prodotto diretto della reazione fra piperonal e ioduro di magnesio-propile, nelle condizioni che già abbiamo descritto. Se si tenta d'isolarlo, purificando per distillazione, sia a pressione ordinaria, che a pressione ridotta, il residuo oleoso, rimasto nella soluzione eterea, ottenuta dalla reazione generale, si ha un liquido che passa a 170-173°, a 20 mm. di Hg, ma che ha in parte subito una parziale disidratazione.

Perciò è preferibile evitare qualunque operazione da farsi in questo residuo e prepararlo in maniera che esso contenga l'alcool privo di ogni impurità. A questo scopo, nella reazione generale, si fa reagire, come abbiamo accennato, per una molecola di ioduro di magnesio-propile, solo mezza molecola di piperonal; si decompone con ghiaccio e acido solforico diluito, si lava rapidamente con carbonato sodico, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla lentamente l'eccesso di etere, evitando così il trattamento con bisolfito sodico.

Il residuo oleoso giallo-paglierino, ottenuto da questa distillazione, fu messo per vari giorni su paraffina, in essiccatore, nel vuoto, per scacciare le ultime tracce di etere e si ebbe così un prodotto abbastanza puro, come dimostra la seguente combustione:

Sostanza gr. 0,2554: H<sub>2</sub>O gr. 0,1792, CO<sub>2</sub> gr. 0,6370.

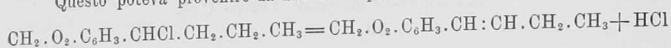
	Trovato %	Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C	68,02	68,00
H	7,84	7,27

L'alcool propilpiperonilico si ossida facilmente con miscela cromica per dare il chetone corrispondente. Lo descriveremo più avanti, insieme all'acetil-

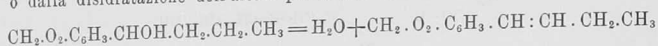
derivato, ottenuto per azione dell'anidride acetica. Più difficilmente si combina con cloruro di benzoile o con acido benzoico, per cui non fu possibile separare il benzoilderivato, per quanto si sieno tentate diverse condizioni di esperimento.

Se si fa passare nella soluzione eterea dell'alcool piperonilico mantenuta immersa in miscela frigorifera, una corrente di acido cloridrico secco, questo viene facilmente assorbito. Il prodotto così ottenuto venne, dopo un certo riposo, versato in ghiaccio, per liberarlo dall'acido cloridrico; la parte eterea separata venne distillata, prima a b. m. per scacciare l'eccesso di etere, e poi a pressione ridotta, ove si ebbe un grande sviluppo di acido cloridrico e rimase nel pallone un corpo che aveva i caratteri del piperonilbutilene.

Questo poteva provenire da una decomposizione del cloridrato formatosi:

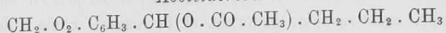


o dalla disidratazione dell'alcool per azione dell'acido cloridrico:



Non abbiamo potuto ottenere questo cloridrato nemmeno operando in condizioni più blande, facendo agire cioè la soluzione eterea di acido cloridrico sulla soluzione eterea dell'alcool propilpiperonilico e lasciandole a lungo in contatto. Distillando poi lentamente l'eccesso di etere, si ha sviluppo di HCl e rimane un residuo oleoso, che ha tutti i caratteri del piperonilbutilene, per cui pare che, anche in questo caso, il cloroderivato formatosi si sia decomposto, o che l'acido cloridrico abbia agito da disidratante sull'alcool.

*Acetilderivato.*



Si ottiene scaldando l'alcool propilpiperonilico con un leggero eccesso di anidride acetica, in presenza di una piccola quantità di acetato sodico fuso. Per la decomponibilità dell'alcool, non si può portare la miscela all'ebollizione; è sufficiente del resto riscaldarla a b. m. per un paio d'ore. Dopo raffreddamento, si aggiunge acqua e si ha così un olio, che viene lavato, prima con acqua, poi con idrato sodico diluito. L'olio separato viene asciugato su cloruro di calcio; distillato a 25 mm. di pressione passa a 197-198°.

Quest'olio è incolore, limpido, con odore leggermente acetico, insolubile in acqua, solubile in alcool. Non scolora l'acqua di bromo.

La combustione ha dato le cifre volute per l'acetilderivato: infatti da gr. 0,2660 di sostanza si ebbero gr. 0,1728 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,6436 di CO<sub>2</sub>.

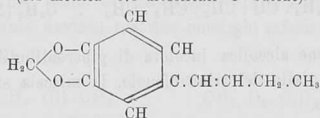
	Trovato %	Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
C	65,99	66,07
H	7,26	6,13

Mescolandolo con quantità equimolecolari di potassa, in soluzione alcoolica, dà, all'atto della mescolanza, odore di etere acetico. Dopo un'ora di ebollizione a ricadere, questa soluzione viene allungata con acqua, con che precipita un olio incolore. Nella parte acquosa, abbiamo constatato la presenza dell'acido acetico, per le sue reazioni. L'olio precipitato fu separato e, dopo esser stato asciugato, venne distillato, ma durante la distillazione si scisse in acqua e in un liquido che, come l'idrocarburo non saturo, che descriveremo in seguito - il piperonilbutilene - aveva l'odore del saffrolo e decolorava l'acqua di bromo.

La scissione in acqua e piperonilbutilene ci dimostrava la presenza dell'alcool piperonilico, proveniente dalla saponificazione del suo acetilderivato.

*Piperonilbutilene.*

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1<sup>a</sup> butene).



Come abbiamo detto precedentemente, questo idrocarburo si ottiene distillando, anche a pressione ridotta, l'alcool propilpiperonilico, il quale perde una molecola d'acqua e dà l'idrocarburo non saturo, come fanno in genere gli alcool secondari.

Alla pressione di 25 mm. di Hg. distilla a 164-166°, e a pressione ordinaria a 258°-259°.

È un olio incolore, che però, col riposo alla luce, acquista un debole colore paglierino, ma non si polimerizza neanche dopo un periodo di cinque o sei mesi. Ha odore grato e persistente, del tutto simile al profumo acuto del saffrolo e dell'isosaffrolo, di cui ha anche l'aspetto e il comportamento. Ha reazione neutra al tornasole, sia solo che sospeso in acqua, con la quale non si mescola. È solubile in alcool, in etere e in benzina in tutte le proporzioni; la ligroina e l'etere di petrolio non lo precipitano dalla soluzione benzenica. È distillabile al vapore d'acqua. La sua densità a 15° è = 1,0964.

I. Gr. 0,3376 di idrocarburo distillato a pr. ord. diedero gr. 0,2106 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,9250 di CO<sub>2</sub>.

II. Gr. 0,1957 di idrocarburo, ottenuto per distillazione dell'alcool a pr. ridotta, diedero gr. 0,1264 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,5410 di CO<sub>2</sub>.

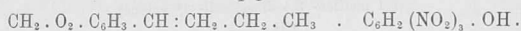
	Trovato %		Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O.
	I	II	
C	74,73	75,00	74,96
H	6,98	7,22	6,87

Abbiamo eseguito inoltre la determinazione crioscopica in benzina e abbiamo ottenuto le seguenti cifre:

$C_6H_6$	Sostanza	C	A	Peso molecolare	
				Trovato	Calcolato
gr. 7,3746	0,0556	0,754	0,246	150,19	174
	0,1358	1,841	0,565	159,06	

Il piperonilbutilene riduce rapidamente il permangato potassico, assorbe l'acido bromidrico e il bromo e si combina con l'acido picrico, dando dei derivati, che descriveremo subito, insieme all'idrocarburo saturo, ottenuto per riduzione.

*Picrato del piperonilbutilene.*



Se alla soluzione alcoolica incolore di piperonilbutilene si aggiunge la soluzione alcoolica gialla del trinitrofenolo, la miscela si colora istantaneamente in rosso vivo.

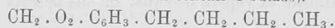
Per evaporazione di questa soluzione alcoolica, si ottiene il picrato dell'idrocarburo, cristallizzato in magnifici prismi, talvolta molto grandi, color rosso-ciliegia. Cristallizzati più volte dall'alcool, danno p. f. = 67°. Gr. 0,2213 diedero 20 cmc. di N, a 22° e 758 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{15}O_5N_3$
N 10,74	10,39

Nel vuoto, questo picrato si decompone, dando un nuovo composto giallo canarino, con p. f. molto più alto di quello del picrato e di quello dell'acido picrico. Di questo prodotto di decomposizione, di cui per il momento non abbiamo avuto campo di stabilire la natura, ci riserviamo di continuare lo studio.

*Piperonilbutane.*

(3,4 metilene-3,4 diossifenil-1 butane).



Questo idrocarburo venne ottenuto per riduzione del piperonilbutilene con alcool e sodio.

L'idrocarburo non saturo venne sospeso in alcool assoluto e a questa soluzione si andò a poco a poco aggiungendo del sodio in piccoli pezzi. Dapprima la reazione avviene a freddo ed è abbastanza vivace; in seguito però si modera e infine è necessario riscaldare a ricadere, perchè gli ultimi pezzi di sodio possano sciogliersi. Dopo raffreddamento, si tratta la massa, che si è rappresa, con acqua, si estrae con etere e la soluzione eterea viene distillata



a b. m., per scacciare l'eccesso di etere. Il residuo oleoso ottenuto si sbatte rapidamente con permanganato potassico, per asportare le tracce di idrocarburo non saturo che fosse potuto rimanere inalterato; poi viene asciugato con cloruro di calcio e distillato più volte frazionatamente a pressione ordinaria.

Si ottiene un olio incolore, p. e. 246-250°; di odore grato, simile a quello del piperonilbutilene.

Sostanza gr. 0,2852 : H<sub>2</sub>O gr. 0,1960, CO<sub>2</sub> gr. 0,7766.

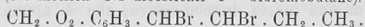
	Trovato %	Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C	74,26	74,11
H	6,68	7,91

È da notarsi che il punto di ebollizione di questo idrocarburo è di pochi gradi minore del punto di ebollizione dell'idrocarburo da cui deriva, analogamente a quanto avviene nei due omologhi inferiori, come si vede nel seguente specchietto:

CH <sub>2</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH : CH <sub>2</sub> piperoniletene, p. e. 223-225°	CH <sub>3</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> piperoniletane, p. e. 212-213°
CH <sub>2</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH : CH . CH <sub>3</sub> isosafrolo o piperonilpropilene, p. e. 247°	CH <sub>2</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> diidroisosafrolo, p. e. 228°
CH <sub>2</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH : CH . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> piperonilbutilene, p. e. 257-259°	CH <sub>2</sub> . O <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> piperonilbutane, p. e. 246-250°

*Piperonilbibromobutane.*

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1.1' bibromobutane).



Se si tratta il piperonilbutilene con acqua di bromo, questa viene decolorata presto e in gran quantità, mentre l'idrocarburo si va sempre più ispessendo per divenire, con l'aggiunta di nuova acqua di bromo, pastoso e poi quasi solido, assorbendo in tutto una quantità molto maggiore di quella corrispondente a due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo. Il prodotto così ottenuto si presta molto male alla purificazione e non lo abbiamo ancora studiato. Probabilmente si tratta di un tri- o tetrabromo derivato.

Per ottenere il bibromo derivato, è necessario invece operare con le quantità calcolate e agire in soluzione cloroformica o meglio eterea, avendo cura di raffreddare esternamente il vaso con miscela frigorifica. Dopo aver aggiunto due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo e aver sbattuto a lungo, si asporta il lieve eccesso eventuale di bromo, con soluzione di anidride solforosa, dopo di che si lava con acqua rapidamente e la soluzione eterea si pone su cloruro di calcio.

Questo metodo di preparazione, simile a quello usato da Wallach e Pond (1) per il composto analogo dell'omologo inferiore, ci ha condotto a un prodotto liquido, come è appunto il bibromoderivato dell'isosafrolo.

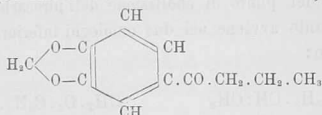
Sciacciando l'eccesso di etere a b. m., si ha un olio scuro, che si decompone alla distillazione, anche a pressione ridotta e che, lasciato per molto tempo a sè, si rapprende in una pasta cristallina, solubilissima in benzina, da cui però non cristallizza.

Gr. 0,2011 di olio diedero gr. 0,2129 di AgBr.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2Br_2$
Br	45,05	47,59

*Piperonilpropilchetone.*

(3.4 metilen-3.4 diossifenil-1 butan-1' one).



Questo chetone venne ottenuto per ossidazione dell'alcool propilpiperonico con la miscela di Beckman.

Quando a questa miscela si aggiunge lentamente l'alcool, si ha sviluppo di calore, che viene moderato col raffreddamento. Dopo aver aggiunto tutto l'alcool, si completa la reazione riscaldando qualche minuto a 60°. Questa soluzione viene estratta con etere e la soluzione eterea, separata e asciugata, lascia, per distillazione dell'eccesso di etere, un residuo oleoso che cristallizza ben presto in una massa bianco-sporca, che è appunto costituita dal chetone impuro.

Migliore rendimento, unito al vantaggio di avere subito un prodotto più puro, si ha se la miscela in cui si è eseguita l'ossidazione viene distillata direttamente al vapore d'acqua. Distillano allora lentamente delle goccioline oleose leggermente gialle, che, con un buon raffreddamento, si rapprendono nella stessa canna del refrigerante, sotto forma cristallina.

Il piperonilpropilchetone è bianco, con lieve odore speciale, solubilissimo in etere, in benzina e in alcool, meno in ligroina e in acido acetico. Cristallizza dall'alcool e dall'etere di petrolio, p. f. = 47°.

Gr. 0,2453 di sostanza diedero gr. 0,1440 di  $H_2O$  e gr. 0,6201 di  $CO_2$ .

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2$
C	68,94	68,72
H	5,56	6,25

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 2715.

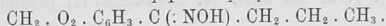
Con l'idrossilamina e la semicarbazide, il piperonilpropilchetone si combina facilmente, dando i prodotti corrispondenti, che descriviamo in seguito.

Abbiamo cercato di preparare anche il fenilidrazone e, per quanto ci siamo posti in svariate condizioni, non si poté riuscire a ottenere un prodotto stabile. Infatti, sia per azione diretta del chetone sulla fenilidrazina, sia operando in soluzione acetica o alcoolica a freddo o a caldo, abbiamo ottenuto sempre un corpo resinoso, che non solidifica col raffreddamento e che si decompone profondamente alla distillazione.

Abbiamo eseguito anche qualche tentativo per avere il cloridrato di questo idrazone, trattando il prodotto ottenuto dalla fenilidrazina con acido cloridrico in soluzione alcoolica. Per evaporazione si separa così una massa scura, in cui vi è qualche indizio di cristallizzazione, ma che finora non ci ha fornito alcun prodotto ben definito.

La difficoltà che presenta la formazione del fenilidrazone di questo chetone, si spiega ricordando i caratteri dei fenilidrazoni degli omologhi inferiori. Infatti quello dell'acetopiperone è facilmente decomponibile <sup>(1)</sup> e quello del propiopiperone all'aria <sup>(2)</sup> si resinifica. Col crescere della complessità molecolare di questa serie di chetoni omologhi cresce quindi la instabilità dei loro fenilidrazoni, portando così dei nuovi esempi alla serie di quei chetoni, che, mentre danno facilmente l'ossima, non si combinano, o si combinano difficilmente con la fenilidrazina <sup>(3)</sup>.

*Ossima del piperonilpropilchetone.*



Si pongono a ricadere, per un'ora, quantità equimolecolari di piperonilpropilchetone, di cloridrato di idrossilamina e di idrato potassico, in soluzione acquoso-alcoolica concentrata.

Dopo raffreddamento si tratta con acqua, che fa precipitare l'ossima, sotto forma di sostanza bianca, che viene separata. Il filtrato dà ancora una piccola quantità di questa sostanza, se in esso si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica.

L'ossima è pochissimo solubile in acqua, più in etere, in benzina e in alcool. Da quest'ultimo solvente venne cristallizzata varie volte e diede p. f. = 75°.

Gr. 0,3624 di sostanza fornirono emc. 22,7 di N; t.° 20°, press. 748 mm.

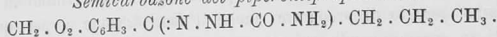
Trovato %	Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N
N 7,05	6,78

<sup>(1)</sup> Ber. Deut. chem. Gesell., 1901, 34, 1471.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital., 22, II, 482.

<sup>(3)</sup> Gazz. chim. ital., 21, II, 478.

*Semicarbazone del piperonilpropilchetone.*



Abbiamo ottenuto facilmente questo semicarbazone mescolando quantità equimolecolari del piperonilpropilchetone, cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio in soluzione acquoso-alcolica.

Dopo un tempo variabile da poche ore a una giornata, nel seno di questa soluzione si separa una sostanza bianca cristallina, che è il semicarbazone quasi puro.

Separato e cristallizzato da una miscela di acqua e alcool in parti eguali, si ottiene in belle cristallizzazioni di piccoli aghi riuniti a ciuffi p. f. = 193-194°.

Gr. 0,1864 diedero 28 cm<sup>3</sup>. di N, a 23° e 760° mm. di pressione.

Trovato %	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N 16,93	16,90.

*Fisiologia. — Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan* (1). Nota del dott. A. AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. Mosso.

Per studiare l'azione dell'anidride carbonica sui sintomi di malessere prodotti nell'orang-utan colla rarefazione dell'aria atmosferica, mi sono servito dello stesso metodo che ho adoperato per studiare l'azione dell'ossigeno e che ho descritto nella Nota precedente. Nel preparare le miscele d'aria da sperimentare, non aggiungevo solo dell'anidride carbonica all'aria atmosferica pura, ma anche una certa quantità di ossigeno, precedentemente calcolata, in modo che il percento di questo gas nell'aria artificiale fosse possibilmente normale. Nelle prime esperienze l'aria artificiale conteneva poca anidride carbonica, perchè volevo determinare quale era la percentuale necessaria per agire sui sintomi di malessere, nelle altre esperienze aumentai gradatamente il contenuto di CO<sub>2</sub> per vedere l'influenza che aveva la concentrazione di questo gas sugli stessi sintomi di malessere.

Le esperienze sono segnate con numeri progressivi dal 6 al 10 essendo esse una continuazione di quelle descritte nella Nota precedente.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino.