

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

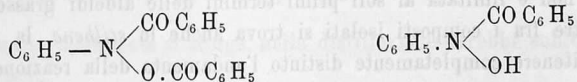
1906

cando la (\bar{V}°) (o la \bar{V}_1°) la direzione dell'asse di rotazione. In base al risultato di tale calcolo si potranno dai predetti valori delle coordinate geografiche dedurre valori più approssimati dei precedenti, per le coordinate cartesiane dei punti in esame: a lor volta questi valori introdotti nelle relazioni del tipo (V°) (o (\bar{V}_1°)) permetteranno di individuare valori meglio approssimati di ϑ , ψ (o rispettivamente di ψ), e così di seguito si ripeterà tale procedimento, finchè si siano per le incognite del problema ricavati valori convenientemente esatti. È chiaro come, stante la piccolezza delle deviazioni dell'asse di rotazione terrestre dall'asse z , il procedimento indicato condurrà rapidamente allo scopo da raggiungersi.

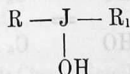
Chimica. — *Comportamento dell'aldeide benzoica in presenza di jodilbenzolo e sotto l'azione della luce* (1). Nota preliminare di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche di Ciamician e Silber sull'azione chimica della luce e specialmente quelle sul comportamento di un miscuglio di nitrobenzolo e aldeide benzoica (2), mi indussero a studiare l'andamento della reazione nel caso che al nitrobenzolo venisse sostituito il jodilbenzolo. E qui esprimo pubblicamente la mia gratitudine al prof. Ciamician ed al dott. Silber, i quali mi permisero di compiere l'esperienza relativa.

Come si sa, da una miscela di nitrobenzolo e aldeide benzoica esposta alla luce si ottengono parecchi prodotti; alcuni derivano più specialmente dall'aldeide stessa, quale sarebbe la resina fondente a 125-130° (3) che si mostrò essere un polimero dell'aldeide benzoica medesima, altri invece derivano dall'azione reciproca delle due sostanze reagenti; a questi appartengono i prodotti di sostituzione della fenilidrossilamina e cioè:



Non nego che l'esperienza mia fosse stata intrapresa nella speranza di poter ottenere una qualche sostanza del tipo della idrossilamina sostituita, ma che però contenesse jodio in luogo dell'azoto. Mi sembrava che tale idea potesse trovare un certo appoggio nel fatto che da molto tempo sono note le basi jodiche del tipo



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

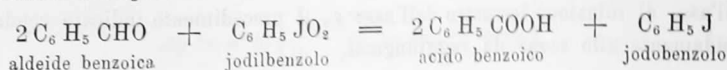
(2) Rend. Acc. Lincei, 1905, I, 265.

(3) Gazz. Ch. It. 34, II (1904).

dove R e R₁ indicano due radicali aromatici, basi scoperte da V. Meyer e Hartmann (1) e studiate ulteriormente da Willgerodt.

Finora non potei isolare alcuna sostanza di questo tipo, però non ritengo si debba escludere completamente la formazione di qualche composto contenente aggruppamenti simili.

Prescindendo dalla reazione principale, che è una semplice reazione di ossidazione, dovuta alla proprietà ossidante del jodilbenzolo e che è rappresentabile coll'equazione:



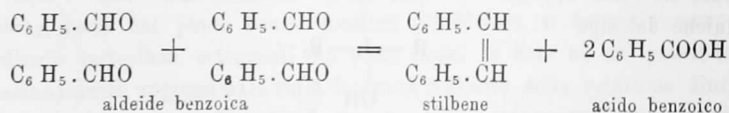
si osserva che il jodilbenzolo non solo non disturba la polimerizzazione dell'aldeide, poichè fra i prodotti della reazione si riscontra una grande quantità di resina identica a quella ottenuta da Ciamician e Silber (l. c.), ma anzi favorisce tali polimerizzazioni, tanto che potei isolare un nuovo isomero e precisamente un *trimero dell'aldeide benzoica*:



sostanza bianca, assai stabile, difficilmente solubile nei soliti solventi, ma che si può avere cristallina dall'acido acetico glaciale, nel qual caso fonde a 250°.

Se le proprietà polimerizzanti siano da attribuirsi al jodilbenzolo (che si forma nella ossidazione dell'aldeide ad acido) o meglio a tracce di jodio che si rendono libere durante la reazione (poichè è noto che la presenza di jodio favorisce le polimerizzazioni), son cose queste che esperienze ulteriori dovranno mettere in chiaro. Ad ogni modo la formazione di questo nuovo polimero è assai interessante, perchè mostra che la tendenza a dare sostanze polimere non è limitata ai soli primi termini delle aldeidi grasse.

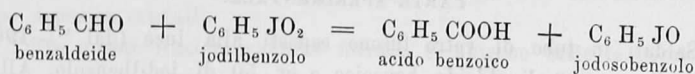
Inoltre fra i composti isolati si trova anche lo *stilbene*, la qual cosa farebbe ritenere completamente distinto l'andamento della reazione nel caso del jodilbenzolo da quello del nitrobenzolo. Le ipotesi che si possono avanzare per chiarire la formazione di stilbene sono essenzialmente due. Anzitutto si può ammettere che sia dovuta ad un semplice processo di riduzione dell'aldeide, processo che si può esprimere con l'equazione complessiva:



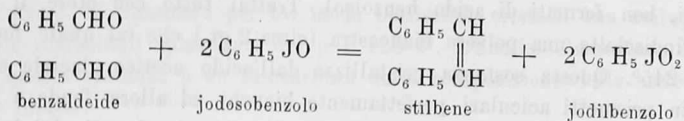
In questa reazione deve intervenire l'azione catalizzatrice del jodilbenzolo. E qui non è difficile dare una spiegazione. Difatti se si ammette che

(1) Ber. d. deutsch Chem. Gesell. 27, 426 (1894).

il jodilbenzolo ossidando passi dapprima a jodosobenzolo, secondo l'equazione:



si può anche immaginare che in un secondo tempo il jodosobenzolo agisca da riducente sull'eccesso di aldeide:

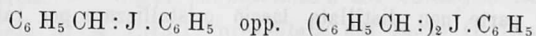


E per vero, che il jodosobenzolo abbia anche proprietà riducenti è manifesto dal fatto che per semplice ebollizione con acqua si ossida autoriducendosi (1):



D'altra parte è noto che lo stilbene si ha per sottrazione di ossigeno alla aldeide benzoica: così Williams (2) lo preparò distillando l'aldeide sul sodio metallico; Barbaglia e Marquardt (3) lo ebbero scaldando l'aldeide con fiori di zolfo.

Tuttavia questa interpretazione non ne esclude un'altra, la quale troverebbe appoggio nel fatto che pare, che lo stilbene in parte almeno si formi nella distillazione di un prodotto oleoso più complicato, che non potè ancora essere ottenuto puro. La piccola quantità di sostanza avuta non mi permise di stabilire esattamente questo punto. Ad ogni modo la presenza di jodio nell'olio (che bolle press'a poco alla temperatura dello stilbene da cui quindi è difficile a separarsi) è un buon indizio per supporre che una parte di esso possa essere costituito da un composto del tipo:



il quale, come facilmente si scorge, nella distillazione darebbe subito stilbene e jodobenzolo.

Questa seconda interpretazione sembra poi anche più conforme al comportamento dello stilbene alla luce: difatti, sempre per le ricerche di Ciamician e Silber (4), si sa che lo stilbene in presenza di ossigeno ed alla luce non è stabile, ma si ossida ad aldeide benzoica e poi ad acido benzoico.

La questione non può essere risolta senza numerose altre esperienze, qui mi basta di averla accennata.

(1) Willgerodt, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 25, II, 3494 (1892) e 26, II, 1307 (1893).

(2) Zeitschr. f. Chem. 1867, 432.

(3) Gazz. Ch. It., 21, 202.

(4) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 36, 4266

PARTE SPERIMENTALE.

Saldati in tubo di vetro furono esposti alla luce (dal $31/7$ -1905 al $21/5$ -1906) gr. 200 di aldeide benzoica e gr. 50 di jodilbenzolo. All'apertura del tubo non si manifestò pressione interna, il contenuto era costituito di una parte liquida giallo-brunastra e di una parte solida (cristalli quasi incolori, ben formati di acido benzoico). Trattai tutto con etere, il quale lasciò indisciolta una polvere biancastra (circa 2 gr.) che tal quale fondeva a $240-245^{\circ}$. Questa sostanza cristallizza dall'acido acetico glaciale e bollente in prismetti aciculari perfettamente bianchi ed allora fonde a 250° . Essa è praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi, dal benzolo dove è poco solubile anche a caldo si riottiene in minutissimi prismetti. La composizione centesimale ricavata dalla analisi elementare corrisponde a quella dell'aldeide benzoica.

Infatti:

gr. 0.1370 di sost. seccata a 110° diedero 0.3984 gr. CO_2 ; 0.0707 gr. H_2O
in 100 parti:

°/100 Trovato	Calcolato per $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$
C 79.31	79.24
H 5.77	5.66

Il peso molecolare determinato per via ebullioscopica in bromuro d'etilene diede: 304 e 278 [$(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})_3 = 318$].

Si tratta quindi di un trimero dell'aldeide benzoica.

La parte sciolta dall'etere venne, dopo aver scacciato il solvente, distillata in corrente di vapor acqueo, in questo modo nel distillato passò l'eccesso di aldeide, il jodobenzolo formatosi nella reazione e piccole quantità di acido benzoico. La parte non distillata lasciò cristallizzare per raffreddamento l'acido benzoico, mentre l'olio denso brunastro che l'accompagnava solidificò in massa vischiosa. Questa massa sciolta in etere fu lavata con soluzione di carbonato sodico a fine di liberarla dall'acido benzoico; scacciato l'etere si ottenne un olio denso giallastro, che stentava a solidificare. L'etere di petrolio promuove la solidificazione della maggior parte della massa, mentre ne estrae una parte oleosa di color giallo bruno. La parte indisciolta è costituita dalla resina già descritta da Ciamician e Silber (l. c.).

L'olio estratto dall'etere di petrolio distillato nel vuoto non mostrò di avere un punto d'ebollizione costante. Le prime porzioni contenevano ancora un po' di jodobenzolo, le altre erano costituite da un olio giallo-rossastro che aveva tendenza a cristallizzare in parte. Asportata per filtrazione la parte solida venne trattato l'olio, in soluzione eterea, con carbone animale e poi ridistillato a pressione ordinaria; la parte bollente tra $280-315^{\circ}$ è un liquido denso di color giallo oro, che stando a sè lascia separare una sostanza cri-

stallizzata bianca; la parte bollente sopra i 315° è un olio bruno che col tempo deposita cristalli.

Tutte queste frazioni vennero filtrate, si unirono tutte le porzioni cristalline che si sciolsero in etere e si lavarono con potassa diluitissima fino a reazione neutra (la soluzione eterea aveva reazione acida dovuta ad acido benzoico). Il residuo lasciato da questa soluzione eterea venne cristallizzato dall'alcool. Si ottennero per tal modo bellissimi cristalli ben sviluppati in tavole romboidali splendenti dal p. f. 123-4°. L'analisi elementare dimostrò che questa sostanza è un idrocarburo della composizione dello stilbene.

Infatti:

gr. 0.1473 di sost. diedero 0.5050 gr. CO₂ ; 0.0907 gr. H₂O
in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₂
C	93.50	93.34
H	6.9	6.66

Il comportamento di questo idrocarburo verso la soluzione eterea di bromo accertò trattarsi di stilbene. Infatti si ottenne un derivato bromurato fondente a 236°, temperatura che concorda con quella assegnata da Zincke (1) al composto C₆ H₅ CH Br . CH Br C₆ H₅ da lui preparato per azione a 0° del bromo su soluzione eterea di stilbene.

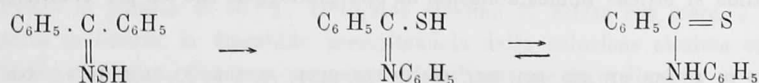
La parte oleosa da cui venne separato lo stilbene sottoposta a nuova distillazione diede altro stilbene; ciò fa supporre che questo idrocarburo possa provenire dalla decomposizione della parte oleosa. Purtroppo l'esigua quantità di prodotto non mi permise di accertare questo punto e tanto meno di stabilire la composizione dell'olio.

Chimica. — *Sulla formazione e sul contegno della tiobenzanilide.* Nota di R. CRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di preparare la tiobenzofenonossima ho fatto agire il pentasolfuro di fosforo sulla benzofenonossima.



La reazione va molto probabilmente nel senso indicato; ma la tioossima formatasi si trasforma nella tiobenzanilide (2).



(1) Liebigs Ann., 198, 127.

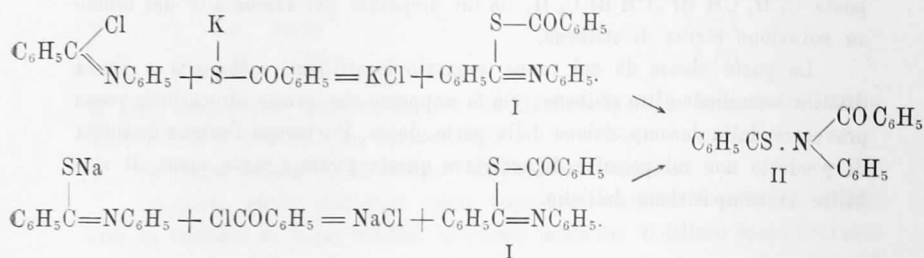
(2) La geniale interpretazione della trasposizione di Bechmann data ultimamente da O. Wallach (A. 346, 273) trova nel passaggio dalla tiobenzofenonossima nella tiobenzanilide una nuova conferma.

La tiobenzanilide fu preparata e descritta diverse volte (1) con punti di fusione sempre differenti. La causa di ciò sta nel fatto che questa sostanza non si potè ancora ottenere assolutamente pura e priva di sostanze più ricche di zolfo che inevitabilmente l'accompagnano.

Io l'ho purificata cristallizzandola dall'alcool e dalla ligroina indi precipitandola dalla soluzione in potassa diluita, con anidride carbonica, e ricristallizzandola ancora una volta dalla ligroina. Non sono riuscito ad innalzare il punto di fusione al di là di 96°.

La tiobenzanilide dà con nitrato d'argento un sale formato da due molecole di tioanilide ed uno di nitrato d'argento: come hanno trovato Francesconi e E. Piazza, anche le ossime si comportano analogamente col nitrato d'argento (2).

Dalla tiobenzanilide si può preparare facilmente col metodo di Schotten e Baumann il corrispondente derivato benzoilico. Questo derivato fu già ottenuto da G. S. Jamieson per azione del tiobenzoato di potassio sopra la clorimide della benzanilide, come pure per azione del cloruro di benzoile sul sale sodico della tiobenzanilide (3).



Se ora questo derivato benzoilico debba considerarsi come un S-derivato benzoilico I (come si potrebbe dedurre facilmente dal modo di formazione, dalla facilità con cui si ottiene col metodo di Schotten e Baumann, e dalla sua colorazione) o come un N-derivato benzoilico II (come risulterebbe dalle ricerche di Wheeler e Johnson (4)), è una questione non ancora risolta completamente, e che merita uno studio ulteriore.

Molto interessante si presenta la riduzione della tiobenzanilide. Per azione della polvere di zinco sulla soluzione alcalina bollente della tiobenzanilide si ottiene immediatamente un olio giallognolo che dà, per ebullizione

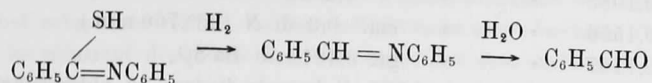
(1) A. 192, 31; 259, 301; 264, 184. B. 10, 2134; 11, 503; 25, 3525. B. 36, 585.

(2) C. 1903 [2] 878.

(3) A. Chem. Soc. 26, 177.

(4) Am. Ch. J. 30, 24.

con acido cloridrico diluito benzaldeide. La riduzione avviene nel senso indicato dalle formule seguenti:



Data la facilità colla quale si possono ottenere le tioanilidi, questa reazione ci fornisce un metodo molto facile e pronto per ottenere da un acido l'aldeide corrispondente. Il passaggio da un acido all'aldeide fu ultimamente

studiato da Franz Henle (1). Per riduzione degli imidoeteri $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ in soluzione acida quest'autore ottiene quantitativamente benzaldeide.

Il metodo proposto da Franz Henle è molto analogo al mio; quest'ultimo presenta però un vantaggio incontestabile nella maggiore facilità di preparazione delle tioanilidi. Mi riservo di applicare questo metodo alla preparazione di altre aldeidi.

1. *Preparazione della tiobenzanilide.* — Mescolando porzioni uguali di pentasolfuro di fosforo e benzofenonossima finamente polverizzati e secchi e riscaldando il miscuglio, si ha verso 80° una reazione violenta con proiezione di sostanza fusa. Per moderare la reazione e raccogliere i prodotti bisogna operare come segue.

In un pallone di $\frac{1}{2}$ litro unito ad un refrigerante ascendente si sciogliono gr. 6 di pentasolfuro in 200 cm³ di solfuro di carbonio, indi si raggiungono gr. 12 di benzofenonossima di fresco preparata e si fa bollire il tutto per due ore. Il miscuglio, da prima leggermente giallognolo, alla fine è colorato in rosso giallo intenso. Dopo raffreddamento si filtra. Dal liquido filtrato per evaporazione completa del solvente si ottengono 8 gr. di una sostanza cristallina di color giallo canarino. In fondo al pallone della reazione rimane una sostanza rossastra e pastosa che trattata con 200 cm³ di potassa al 10% si scioglie in parte. Si filtra, la soluzione alcalina si acidifica con acido cloridrico diluito e la sostanza giallognola che precipita (gr. 3) si unisce alla sostanza ottenuta direttamente per evaporazione del solfuro di carbonio. La tiobenzanilide così ottenuta si cristallizza, come ho detto nell'introduzione, da poco alcool, poi dalla ligroina, indi si scioglie a freddo in potassa al 10%. Il liquido alcalino si estrae con etere, e si rimette in libertà la tioanilide precipitandola dalla soluzione alcalina con anidride carbonica. Con una successiva cristallizzazione dalla ligroina si ottiene sufficientemente pura come lo dimostrano i numeri che fornisce l'analisi.

(1) B. 35, 3039.

1. Gr. 0,1535 di sost. diedero gr. 0,4157 di CO₂, e gr. 0,0727 di H₂O.
2. " 0,1286 " " " 0,3448 " " 0,0689 " "
3. " 0,1088 " " " 0,2928 " " 0,0575 " "
4. " 0,1556 " " " cm.³ 9,3 di N (26°,760 mm.)
5. " 0,1707 " " " gr. 0,1911 di Ba SO₄
6. " 0,0666 sciolti in gr. 4,585 di benzolo diedero un abbassamento del

P. d. C. di 0°,302.

Calcolato per C ₁₃ H ₁₁ NS	Trovato					
	1	2	3	4	5	6
C 73,23	73,87	73,13	73,21	—	—	—
H 5,16	5,25	5,95	5,87	—	—	—
N 6,57	—	—	—	6,63	—	—
S 15,02	—	—	—	—	15,34	—
P. M 213	—	—	—	—	—	203

La tiobenzanilide cristallizza dall'alcool in tavole quadrate gialle caratteristiche, è solubile a caldo in ligroina, poco a freddo. Si scioglie bene in acido acetico, cloroformio e benzolo, è molto solubile a caldo in alcool, meno a freddo, solubilissima in alcool metilico, solfuro di carbonio ed etere, più ancora in etere acetico. Il punto di fusione sale dopo ripetute cristallizzazioni a 96°.

Facendo agire il pentasolfuro di fosforo in soluzione di solfuro di carbonio sulla soluzione eterea della benzofenonossima e lasciando a sè il miscuglio alla temperatura ordinaria per parecchi giorni non si ha alcuna reazione, e dopo eliminata la maggior parte del solvente si ha la benzofenonossima inalterata.

2. *Passaggio dalla tiobenzanilide alla benzanilide.* — Per accertarmi dell'identità della sostanza, da me preparata, col tiobenzanilide ho voluto preparare, oltre il benzoilderivato che sarà descritto più sotto, la benzanilide per sostituzione dell'ossigeno allo zolfo.

Gr. 5 di tiobenzanilide si sciolgono in 200 cm³ di potassa al 10% ed alla soluzione si aggiungono gr. 8 di nitrato d'argento sciolto nella più piccola quantità di acqua. Si fa bollire per circa mezz'ora e dopo raffreddamento si filtra. La massa nera rimasta nel filtro si estrae con poco alcool bollente: per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa la benzanilide in squame fondenti a 158°.

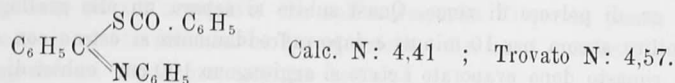
Gr. 0,1042 di sostanza diedero gr. 0,3027 di CO₂ e gr. 0,0496 di H₂O

C ₁₃ H ₁₁ ON	Calcolato	C: 78,18	H: 5,58.
	Trovato	79,22	5,27.

3. *Preparazione del derivato benzoilico.* — Gr. 10 di tiobenzanilide si sciolgono in 100 cm³ di potassa al 10%, alla soluzione filtrata si aggiun-

gono gr. 4 di cloruro di benzoile e si agita per un quarto d'ora il miscuglio. Si separa così una sostanza rossa che solidifica rapidamente. Si cristallizza da poco alcool metilico e si ottengono dei cristalli prismatici ben conformati, di un bel color rosso-rubino, fondenti a 108° come trovò Jamieson (loc. cit.). Anche le soluzioni di questo derivato benzoilico sono fortemente colorate in rosso-rubino.

Gr. 0,2198 di sostanza diedero cm³ 9,2 di N (29°, 760 mm.).

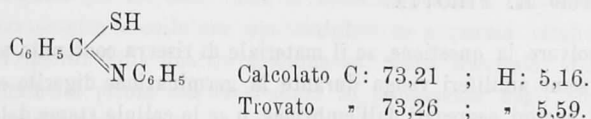


La soluzione in alcool metilico abbandonata a sè per alcuni giorni si scolora completamente e per evaporazione lascia depositare un miscuglio di acido benzoico e di tiobenzanilide.

La saponificazione avviene però più prontamente riscaldando il derivato benzoilico con potassa alcoolica:

gr. 15 di sostanza si sciolgono 100 cm³. di potassa alcoolica (7 %) e la soluzione si fa bollire a bagno-maria fino a completa scomparsa della colorazione rossa. Il liquido si filtra se occorre, e si diluisce con 400 cm³ di acqua. Con una corrente di anidride carbonica si precipita quindi la tioanilide che si cristallizza successivamente dall'alcool e dalla ligroina.

Gr. 0,2543 di sostanza diedero gr. 0,6610 di CO₂ e gr. 0,1281 di H₂O.

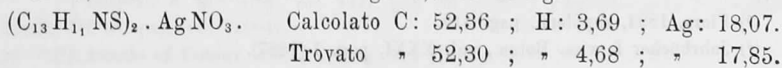


Il punto di fusione fu riscontrato lo stesso: 96°.

4. *Preparazione del sale d'argento.* — Ad una soluzione alcoolica satura della tioanilide si aggiunge a poco a poco una soluzione al 10 % di nitrato d'argento finchè il precipitato bianco, che immediatamente si forma, si scioglie. Quando questo precipitato non si scioglie più, si filtra rapidamente, e quasi subito cominciano a separarsi degli aghetti gialli lunghi del sale d'argento. Questo composto non si può cristallizzare da nessun solvente. Per l'analisi si lavò accuratamente con alcool e si seccò su acido solforico nel vuoto. All'analisi non si ebbero infatti dei numeri troppo concordanti.

1. Gr. 0,1718 di sostanza diedero gr. 0,3295 di CO₂ e gr. 0,0725 di H₂O.

2. Gr. 0,1490 di sostanza diedero gr. 0,0266 di Ag.



Il sale è poco solubile in alcool, insolubile in etere, solfuro di carbonio, ligroina, benzolo ed acqua, solubile in cloroformio ed etere acetico, solubilissimo in alcool metilico. Non cristallizza da nessun solvente. Imbrunisce a 105° e fonde a 115° con deflagrazione. Fondendo in un tubo d'assaggio una certa quantità di sale, si ha svolgimento di ipoazotide e formazione di solfuro di argento.

5. *Riduzione.* — 1 gr. di tiobenzanilide si scioglie in 60 cm³ di potassa al 20 %, ed alla soluzione bollente si aggiungono a piccole proporzioni per volta 2 gr. di polvere di zinco. Quasi subito si separa un olio giallognolo; si fa bollire ancora per 10 minuti e dopo raffreddamento si estrae con etere. All'olio rimasto dopo evaporato l'etere si aggiungono 100 cm³ cubici di acido cloridrico diluito, e si distilla col vapor d'acqua. L'olio che passa è benzaldeide come si può stabilire dall'odore, e dal fenilidrazone che fonde a 156° (un miscuglio di parti uguali di fenilidrazone dell'aldeide benzoica e di questo idrazone fonde parimenti a 156°), che arrossa alla luce e che, sciolto in pochissimo alcool bollente, dà con una soluzione alcoolica concentrata bollente di acido picrico il picrato caratteristico fondente a 117° (1). Da un grammo di tiobenzanilide si ottennero gr. 0,4 di idrazone, ossia gr. 0,21 di benzaldeide: il rendimento è del 42 %.

Fisiologia vegetale. — Ricerche sulla vitalità e la digestione dell'albumine delle Graminacee (2). Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Per risolvere la questione, se il materiale di riserva contenuto nell'endosperma dei semi amiliferi venga durante la germinazione digerito esclusivamente dagli enzimi segregati dall'embrione, o se le cellule stesse dell'albumine ritornino in attività vitale e sciolgano da sè le sostanze nutritizie, si sono battute due vie.

L'una consisteva nel cercare se l'embrione secerne realmente enzimi, l'altra se esso possa sostentarsi da sè anche se strappato all'endosperma e provvisto di alimento.

Io non posso riportare qui tutta la letteratura concernente l'argomento, la cui critica comparirà nel lavoro esteso (3), e mi limiterò a ricordare che, mentre Pfeffer (4), insieme con i suoi allievi Hansteen (5) e Puriewitsch (6),

(1) G. 36, 2^a, 94.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

(3) Negli Annali di Botanica del Prof. Pirotta.

(4) Ber. Sächs. Ges., 1893, pag. 412 e *Pflanzenphysiologie*, II^a ed., vol. I, pagg. 518-603 (1897).

(5) Flora, 1894, supplem., pag. 419.

(6) Jahrbücher f. wiss. Botan., vol. XXXI, pag. 1 (1887).