

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 novembre 1906.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina.* — *La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Note del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota IX del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

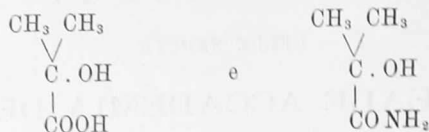
Colla presente ricerca noi ci eravamo proposti di studiare quale fosse l'effetto della luce sulle aldeidi e sui chetoni in presenza di acido cianidrico, se cioè la reazione fra queste sostanze andasse oltre alla formazione delle cianidrine e dei derivati immediati di queste ultime. Contro ogni nostra aspettativa le aldeidi si mostrarono assai indifferenti; la cianidrina dell'aldeide acetica resta inalterata alla luce anche in presenza di acido formico ed acetico.

Assai diverso invece è il contegno dell'acetone; in questo caso la luce determina un assai complicato processo, il di cui studio esauriente presenta difficoltà, che non siamo riusciti a superare del tutto.

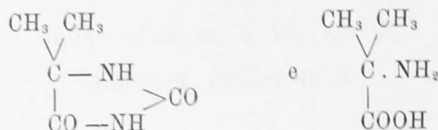
Acetone ed acido cianidrico.

Le sostanze che si formano per azione della luce sul miscuglio di acetone ed acido cianidrico diluito sono le seguenti. In quantità meno rile-

vante: l'acido α -ossisobutirrico (acetoneo) e la sua amide



in quantità prevalenti l'acetonilurea di Urech ed il corrispondente acido α -aminoisobutirrico.

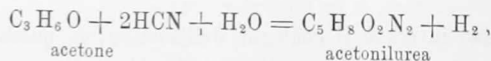


e poi, ma poco abbondantemente, ossalato ammonico. Oltre a questi corpi cristallini e ben definiti, si producono in notevoli quantità delle materie amorphe gommose, che non siamo riusciti a decifrare.

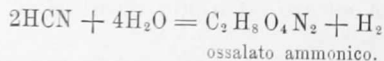
La formazione dell'amide e dell'acido ossisobutirrico si intende senza altro, questi corpi sono i successivi prodotti di idrolisi dell'acetonecianidrina; meno facile a comprendersi è invece la sintesi dell'acetonilurea o meglio di metilidantoina. Questo composto è stato ottenuto per la prima volta dallo Urech (1), che lo ebbe facendo agire sull'acetone cianuro potassico contenente del cianato, in presenza di acido cloridrico; è da notarsi che col cianuro puro non si forma che l'acido acetoneo e la diacetonecianidrina. Lo stesso autore lo ebbe poi ancora per azione del cianato potassico sull'acido α -aminoisobutirrico. La sintesi dell'acetonilurea dall'acetone per azione simultanea degli acidi cianidrico e cianico si comprende facilmente coll'equazione di Urech:



Per intendere la formazione di questo composto nel nostro caso, cioè dall'acetone e dal solo acido cianidrico, bisogna invece ammettere che la luce determini un processo di ossidazione o meglio di disidrogenazione, che sarebbe rappresentabile con lo schema:



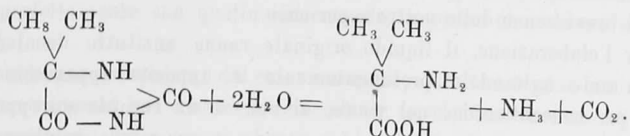
ed un simile processo di disidrogenazione si deve invocare pure per poter spiegare la sintesi dell'ossalato ammonico:



(1) Liebigs Annalen der Chemie, vol. 164, pag. 255 (1872).

Che la luce determini simili disidrogenazioni non è senza esempio, ma quasi sempre riesce difficile rendersi ragione del modo in cui l'idrogeno (che naturalmente non si libera) viene impiegato ed assorbito dall'insieme del processo. In questo caso potrebbe ammettersi che l'idrogeno venga tolto dall'acetone e noi non possiamo certamente escludere che fra i prodotti della reazione non sieno stati presenti l'alcool isopropilico o il pinacone.

Spiegata o per dir meglio resa meno oscura la formazione dell'acetoniurea, apparisce assai probabile, che quella dell'acido aminoisobutirrico sia dovuta all'idrolisi della prima:



Comunque siano da interpretarsi questi processi, apparisce senza dubbio interessante il fatto, che, per azione della luce, l'acetone con l'acido cianidrico in soluzione diluita danno origine ad un acido amidato; si sarebbe tentati a pensare che a simili processi potessero essere dovute le sintesi degli acidi amidati nelle piante, perchè sovente in esse si riscontra la presenza d'acido cianidrico anche libero. Giova però riflettere, per non lasciarsi sedurre da questo concetto, che le aldeidi ordinarie, le quali sono sostanze ben più importanti dell'acetone per la vita vegetale, si mostrano, come s'è detto, alla luce indifferenti per l'acido cianidrico. Non è però da escludersi che in alcuni casi la reazione fotochimica di cui si tratta possa avere qualche interesse per la fisiologia vegetale, e noi intendiamo estendere questi studi ad altre aldeidi come sarebbero quelle della serie del gliossal. Nel nostro caso attuale crediamo che la ragione del fenomeno sia da ricercarsi nella, certamente non spiegabile, tendenza dell'acetone a dare il composto ureico; la luce col favorire l'eliminazione dell'idrogeno rende possibile la sintesi anche col solo acido cianidrico.

Oltre ai composti cristallini ora indicati, si formano, come s'è detto, in quantità prevalenti sostanze gommose molto solubili nell'acqua, anzi addirittura deliquescenti, che per alcune loro proprietà chimiche e fisiche ricordano molto i peptoni naturali. Non vogliamo nascondere che da principio questi corpi hanno attirato in alto grado la nostra attenzione, ma infine abbiamo dovuto convincerci che essi non presentavano quell'importanza che sembravano meritare.

Che i prodotti ora menzionati siano dovuti all'insolazione, lo provano le esperienze fatte all'oscuro. Conservando al buio per molti mesi una soluzione acquosa di acetone ed acido cianidrico, non si forma che l'acetoncianidrina. Inoltre è da notarsi che la presenza anche di piccole quantità di acidi minerali impedisce l'azione della luce sull'acetone e l'acido cianidrico.

Le nostre esperienze vennero eseguite esponendo al sole durante i mesi estivo-autunnali in più riprese complessivamente circa 500 gr. di acetone sciolto in $7\frac{1}{2}$ litri d'acido cianidrico dal 3 al 4 %. Per effetto dell'insolazione il liquido si colora intensamente in bruno, fino ad assumere un colore quasi nero con deposito di materia carboniosa. Saporandolo direttamente, si ottiene un abbondante residuo nero peccioso, semisolido.

Non daremo ora una particolareggiata descrizione della via seguita nell'analisi minuziosa e difficile del prodotto ottenuto; questa resta riserbata ad una estesa Memoria da pubblicarsi in altra parte; qui ci limiteremo a dare un assai breve cenno delle nostre esperienze.

Per l'elaborazione, il liquido originale venne anzitutto decolorato con nero animale agitandolo prolungatamente in apposito apparecchio. Fatto questo, per concentrazione nel vuoto, si ottiene un residuo sciropposo pure colorato, che per raffreddamento si rapprende in una massa gelatinosa. Nelle operazioni ben riuscite da ad es. 175 gr. di acetone se ne ebbero 135 di questo prodotto greggio.

Il primo trattamento conviene farlo con acido metilico; così si elimina in buona parte l'*ossalato ammonico*, che resta indisciolto.

La parte solubile portata a secco venne poi in soluzione acquosa agitata mediante un agitatore meccanico circa 20 volte con etere acetico.

Nell'estratto etero passano in questo modo segnatamente due sostanze, l'*acetoniurea* e l'*amide α -ossisobutirrica*, che vennero separate da principio per cristallizzazione dall'acqua. La prima, purificata in fine dall'etere acetico, si presentò in grossi prismi fusibili a 174° , corrispondente in tutto alla descrizione che ne danno gli autori (1).

La seconda, la si ebbe dalle acque madri. Queste danno un residuo sciropposo, ma per conveniente trattamento con etere si ebbero da questo dei cristalli fusibili a 96° della composizione dell'amide suddetta. Questa sostanza fu a suo tempo descritta dal Pinner (2) che ne dette il punto di fusione a 98° . Per togliere ogni dubbio sulla sua identità, l'abbiamo saponificata con barite ed abbiamo così potuto trasformarla realmente nell'acido α -ossisobutirrico. Lo sciroppo anzidetto, dopo la estrazione dell'amide di Pinner, ci dette parecchio da fare, ma con un paziente esame, per successivo trattamento con diversi solventi, potemmo infine convincerci che esso era formato in prevalenza dalle due sostanze menzionate. Vogliamo qui ancora accennare che l'amide α -ossisobutirrica dà una intensa colorazione rosso-violetta colla potassa e solfato rameico (reazione del biureto) ciò che finora per le α -ossiamidi, crediamo non sia stato notato.

Il liquido acquoso, dopo essere stato esaurito con etere acetico, concentrato nel vuoto e portato a secco, dà una massa gelatinosa, deliquescente.

(1) Vedi Beilstein, 2^a ediz., I, pag. 1312.

(2) A. Pinner, *Die Imidoether*, Berlin, 1892, pag. 37.

Scaldata su lamina di platino dà l'odore di corna bruciate e lascia un abbondante residuo carbonioso; la sua soluzione acquosa dà inoltre un'assai intensa reazione biuretica. Trattandola a caldo con alcool assoluto si potè separare una parte insolubile da principio amorfa. Questa conteneva oltre ad ossalato ammonico ed acetilurea, l'acido α -aminoisobutirrico. La separazione di questi corpi presentò qualche difficoltà, che potè essere superata alternando opportunamente, quali solventi, l'alcool e l'acqua. Il detto acido si ebbe da quest'ultima in tavolette esagonali, che sublimano completamente senza fondere; ha un sapore intensamente dolce. Le sue proprietà corrispondevano perfettamente con quelle indicate dagli autori che ebbero a descriverlo (¹).

La soluzione alcoolica, da cui vennero separate le sostanze ora indicate, dà per trattamento con etere un abbondante precipitato caseoso, che venne filtrato, spremuto fra carta e seccato nel vuoto. Fu questa sostanza che destò il nostro interesse credendo potesse essere un prodotto complesso di condensazione dell'acido aminoisobutirrico. Essa è oltremodo deliquescente, dà la reazione del biureto e si scinde per idrolisi nel detto aminoacido.

Non descriveremo qui tutti i tentativi che abbiamo fatto per portarla ad uno stato di sufficiente purezza. Diremo soltanto che dopo avere eliminato l'acido aminoisobutirrico, che ancora conteneva mescolato, abbiamo tentato di ottenere un derivato benzoilico col metodo del Fischer (²), ma senza effetto. Va notato che l'acido amidato suddetto dà invece facilmente un derivato benzoilico, che fonde circa a 203°, ma che per ora non abbiamo ulteriormente studiato. Per ultimo l'abbiamo trasformata nel sale rameico, trattandola in soluzione acquosa con l'idrato di rame, preparato dal solfato con idrato baritico col metodo del Heintz (³). Questo modo di preparare i sali di rame degli aminoacidi e dei loro derivati è molto conveniente ed in altra occasione ci ha dato dei risultati assai soddisfacenti. Qui abbiamo ottenuto un liquido verde, che portato a secco ci dette un residuo vischioso dello stesso colore; trattato con alcool se ne scioglie la parte maggiore, la quale, liberata dal rame, si presentò sempre in forma sciropposa.

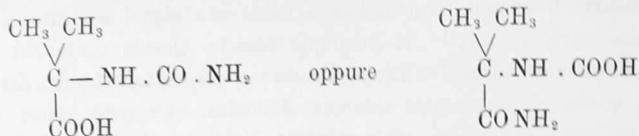
Questo sciroppo venne nuovamente precipitato con etere dalla sua soluzione alcoolica, ma anche così purificato dette in soluzione acquosa col metodo crioscopico un peso molecolare quasi uguale a quello dell'acido aminoisobutirrico. Non si tratta quindi di un prodotto di condensazione, è invece probabile che esso contenga qualche derivato di quest'acido, che non siamo riusciti ad ottenere allo stato puro.

(¹) Vedi Beilstein, I vol., pag. 1198; Supplementband I, 660.

(²) *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*, Berlin, 1906, pag. 166.

(³) L. Annalen de Chemie, 198, 49.

Non è improbabile si tratti di un prodotto di parziale idrolisi dell'acetilurea come sarebbero i seguenti:



dei quali il primo soltanto è noto ed è stato ottenuto dall'Urech (1).

Infine diremo che nel liquido alcoolico etereo, da cui venne separato per la prima volta il precipitato caseoso, di cui ora ci siamo occupati, è contenuto l'acido *α-ossisobutirrico*. Il residuo che rimane per svaporamento del solvente, è intensamente acido; venne liberato per trattamento con carbonato sodico ed etere da un po' d'amide che l'accompagnava, quindi purificato dall'etere petrolico ed infine per sublimazione. Il prodotto fondeva a 79° ed aveva tutte le proprietà volute dagli autori (2).

Vogliamo anche questa volta ricordare con gratitudine l'aiuto che il dott. Egisto Parisani ebbe a prestarci durante questa assai difficile ricerca.

Geodesia. — Confronto fra il valore assoluto della gravità determinato a Roma e quello recentemente determinato a Potsdam.
Nota del Corrispondente V. REINA.

Fin dal 1894 l'Istituto Geodetico Prussiano a Potsdam, per iniziativa del suo direttore prof. Helmert, aveva incominciata una lunga e paziente serie di ricerche, per determinare il valore assoluto della gravità. Affidata la esecuzione di tali ricerche alla valentia sperimentale dei prof. F. Kühnen e Ph. Furtwängler, questi le condussero felicemente a termine, e ne fecero oggetto di una recente voluminosa pubblicazione (3).

Per studiare le differenze sistematiche inerenti ai singoli apparati ed aumentare la precisione dei risultati, insieme ai pendoli a reversione dell'Istituto, vennero usati anche gli apparati pendolari dell'Istituto Geografico Militare di Vienna e dell'Osservatorio astronomico di Padova. Vennero usate tutte le precauzioni insegnate dalla pratica sperimentale sia nel compiere le misure fondamentali (durata d'oscillazione e distanza dei coltelli) come nel determinare le riduzioni dovute alle numerose influenze perturbatrici (in-

(1) Beilstein, I, 1311.

(2) Ibid. I vol., pag. 563.

(3) *Bestimmung der absoluten Grösse der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln* von Prof. D. F. Kühnen und Prof. D. F. Ph. Furtwängler. Veröff. d. k. Preuss. Geod. Institutes Neue Folge, n. 27.