

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

2) *Varietà V delle terne di punti di una curva C.* — Ebbi già occasione di assegnare in una mia Nota la costruzione del sistema canonico di V ed il valore del genere geometrico P_g (1). Se la curva ha il genere p

$$P_g = \binom{g}{3} \quad , \quad P_a = \binom{g}{3} - \binom{g}{2} + p \quad ,$$

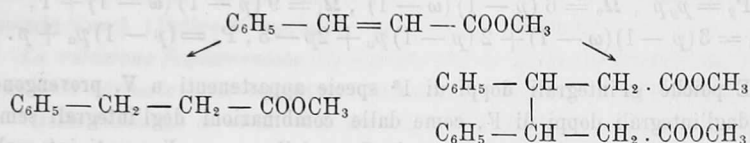
e anche in tal caso *l'irregolarità tridimensionale di V risulta uguale alla differenza tra il numero $\binom{g}{3}$ degli integrali doppi e il numero p degli integrali semplici di 1^a specie appartenenti alla varietà.*

Questo esempio e il precedente fanno presagire che lo stesso teorema valga per una varietà qualunque a tre dimensioni; ma la dimostrazione generale sarà molto difficile.

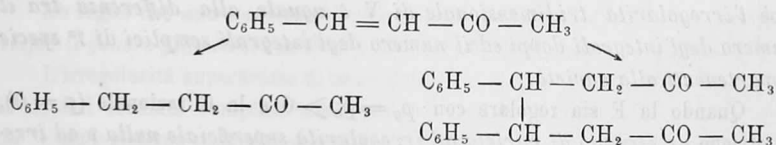
Osserverò infine che, quando $p = 3$, cioè quando V è una varietà di Picard (con un gruppo ∞^3) l'irregolarità tridimensionale è nulla ($P_g = P_a = 1$).

Chimica. — *Sopra una dimetil- difenil- esametilenimina* (2).
Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nello scorso anno, Henle (3) riducendo l'etere metilico dell'acido cinnamico con amalgama di alluminio ottenne l'etere dell'acido idrocinnamico e contemporaneamente due eteri (forse stereoisomeri) dell'ac. β - γ -difeniladipico:



Questo raddoppiamento della molecola dei composti a doppio legame nella riduzione specialmente con amalgama di alluminio era già stato osservato nel 1896 da Harries e Eschenbach (4), i quali dimostrarono che il benzilacetone ridotto con amalgama di sodio e acido acetico si converte per la maggior parte in benzilacetone, mentre invece ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio dà in prevalenza il 4-5-difenil- ottandione-2-7:



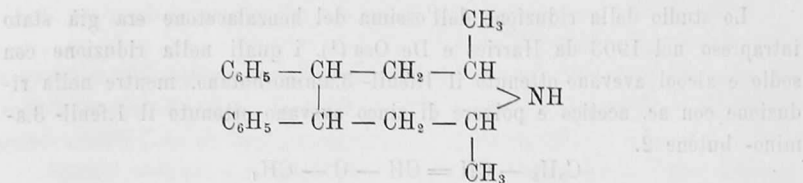
(1) *Sulle superficie che rappresentano le coppie di punti di una curva algebrica* (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, t. 38, 1903) nn. 9, 10.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(3) Henle A., 348, 16.

(4) Harries e Eschenbach, B. 29, 380.

che, perdendo NH_3 (¹), si è trasformato nella sostanza $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$ alla quale dovrà probabilmente attribuirsi la formula di una 1-6-dimetil-3-4-difenil-esametenimina:



Secondo questo modo di vedere, essa sarebbe dunque il derivato dimetil-difenil-sostituito della esametenimina di Wallach (²).

(¹) Wallach A., 324, 293.

PARTE SPERIMENTALE.

Ad una soluzione di 30 gr. di benzalacetossima in 500 cc. di etere posta in un pallone munito di refrigerante a ricadere si aggiungono 60-70 gr. di amalgama di alluminio. La reazione già comincia per l'umidità dell'etere e procede regolarmente aggiungendo 2-3 cc. di acqua ogni tre o quattro ore. In queste condizioni non si ha notevole aumento di temperatura: nel caso si notasse un riscaldamento, è bene raffreddare il pallone tenendolo immerso nell'acqua fredda.

È da notarsi che durante la reazione *si sviluppa una considerevole quantità di ammoniaca.*

Dopo sei o sette giorni la reazione è finita: si getta tutta la poltiglia sopra un filtro e si lava con etere.

Siccome però il prodotto della riduzione rimane tenacemente aderente all'idrossido d'alluminio e non si riesce coll'etere a portarlo via completamente, è meglio far bollire la poltiglia con alcool che più facilmente le toglie il prodotto della reazione. L'olio che resta dopo aver distillato l'etere o l'alcool si secca con CaCl_2 fuso e si sottopone infine alla distillazione a pressione ridotta.

Ho raccolto insieme tutto il liquido che distilla fra 100° e 200° alla pressione di 80^{mm} . Poi il termometro sale rapidamente e a 270° circa (80^{mm}) distilla un liquido denso che ho raccolto separatamente.

Dalla prima porzione dopo molte distillazioni frazionate alla pressione ordinaria ho potuto separare notevoli quantità del 1-fenil-3-amino-butano di Harries e De Osa (che bolle a 221° - 222°) e piccole quantità di una sostanza che bolle a 235° - 238° . Quest'ultima non ho potuto ancora purificarla

(¹) Nella riduzione si nota infatti, come ho detto prima, un vivace sviluppo di ammoniaca.

in maniera da avere un prodotto analizzabile, ma mi sono occupato per ora specialmente dello studio di alcuni suoi derivati, l'analisi dei quali conduce per essa alla formula $C_{20}H_{25}N$.

È un liquido scolorato mobile, di odore che ricorda quello della piperidina: si scioglie poco nell'acqua alla quale comunica forte reazione alcalina. Si scioglie facilmente nell'alcool, etere, benzolo ecc.

Riscaldato con cloroformio e soda in soluzione alcoolica, non dà affatto la reazione della carbilamina. Reagisce con sviluppo di calore col cloruro d'acetile, ma non ho ancora purificato il prodotto della reazione. Mi sono invece occupato dello studio del benzoilderivato e di altri suoi derivati che descrivo qui sotto.

Benzoilderivato ($C_{20}H_{24}N - CO.C_6H_5$). — Fu preparato aggiungendo un eccesso di cloruro di benzoile alla base sospesa in una soluzione di NaOH al 15 % e agitando. Dopo un giorno si estrae con etere, l'etere si lava prima con una soluzione di idrato sodico, poi con acido solforico diluito e infine si svapora. Resta un olio che dopo breve tempo si condensa in aghetti. È poco solubile nell'acqua calda dalla quale si deposita per raffreddamento in aghetti fini. Siccome è molto solubile nell'alcool, è meglio fare la soluzione alcoolica e a questa aggiungere acqua fino a incipiente precipitazione; così si deposita in aghetti bianchi fusibili a 101° - 102° .

Gr. 0,3360 di sostanza dettero cc. 11,5 di N misurati a 23° e 759^{mm} .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{27}H_{29}ON$
N	3,83	3,65

Di questo benzoilderivato fu determinato il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzenica e trovato corrispondente alla formula $C_{27}H_{29}ON$ (p. m. = 383):

Sostanza	Solvente	Abbassamento	P. M.
0,1655	20,22	0,12	347
0,3700	20,22	0,26	359
0,5604	20,22	0,38	372

Picrato ($C_{20}H_{25}N - C_6H_3N_3O_7$). — Aggiungendo una soluzione benzoica satura a freddo di acido picrico ad una soluzione della base pure in benzolo, si precipita una polvere gialla cristallina che fu fatta cristallizzare di nuovo nel benzolo caldo. Si deposita per raffreddamento cristallizzata in bellissimi aghetti gialli fusibili a 143° - 144° . Anche nell'acqua bollente si scioglie e si deposita per raffreddamento in aghi gialli.

Gr. 0,2185 di sostanza dettero cc. 22,2 di N misurati a 26° e $755,5^{mm}$.

Gr. 0,212 di sostanza dettero cc. 20,2 di N misurati a 15° e 765^{mm} .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{25}N_4O_7$
N	11,14 11,17	11,02

Ossalato. — Aggiungendo una soluzione alcoolica di ac. ossalico ad una soluzione alcoolica della base si ha un precipitato bianco fioccoso solubile in un eccesso della soluzione di acido ossalico.

Si scioglie molto nell'acqua, poco nell'alcool caldo da cui si deposita per raffreddamento in scaglette madreperlacee bianche. Dall'alcool diluito si deposita in aghetti finissimi e leggeri fusibili a 212°-213°.

Cloridrato ($C_{20}H_{25}N - HCl$). — Si può preparare direttamente dalla base per trattamento con acido cloridrico conc. Si può avere anche prendendo la soluzione eterea del prodotto della riduzione e agitandola con acido cloridrico al 15 % circa in un imbuto a rubinetto. Dopo breve tempo nel piano di separazione fra etere e acido cloridrico si deposita un'abbondante quantità di cristallini bianchi. Si filtra, poi si separa la soluzione cloridrica dall'etere. In tal modo nell'etere rimane sciolta l'ossima che poteva esser rimasta inalterata nella riduzione: nell'acido cloridrico resta disciolta la sostanza bollente a 270° (80 mm.), mentre il prodotto cristallino è in prevalenza costituito dal cloridrato della base $C_{20}H_{25}N$. Così, in maniera semplice, evitando la distillazione frazionata, si può ottenere questo cloridrato che si purifica poi facendolo cristallizzare più volte nell'acqua calda contenente un po' d'acido cloridrico. Si depositano per raffreddamento bellissimi aghetti bianchi fusibili a 154°-155°.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

- I. Gr. 0,2312 di sostanza dettero gr. 0,6434 di CO_2 e gr. 0,1766 di H_2O .
- II. Gr. 0,249 di sostanza dettero cc. 10,9 di N misurati a 24° e 757,5 mm.
- III. Gr. 0,2148 di sostanza dettero gr. 0,097 di AgCl.
- IV. Gr. 0,2930 di sostanza dettero gr. 0,1342 di AgCl.
- V. Gr. 0,1518 di sostanza dettero gr. 0,0713 di AgCl.

Donde per cento:

	Trovato					Calcolato per $C_{20}H_{25}NCl$
	I	II	III	IV	V	
C	75,89	—	—	—	—	76,07
H	8,48	—	—	—	—	8,24
N	—	4,86	—	—	—	4,44
Cl	—	—	11,17	11,33	11,59	11,25

Cloroplatinato [$(C_{20}H_{25}N)_2 2 HCl, Pt Cl_4$]. — Alla soluzione concentrata acquosa del cloridrato precedentemente descritto si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di cloruro di platino. Si precipita subito una sostanza giallo-chiara che non ha aspetto cristallino. Sciolta nell'acqua bollente si deposita in cristallini gialli chiari che visti al microscopio hanno apparenza di tavole rombiche. Si fonde a 185°-187°.

Gr. 0,1692 di sostanza dettero gr. 0,0335 di Pt.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{40}H_{52}N_2Cl_6Pt$
Pt	19,80	20,12

Cloroaurato ($C_{20}H_{25}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$). — Si ottiene versando una soluzione acquosa concentrata di cloruro d'oro nella soluzione acquosa pure concentrata del cloridrato sopra descritto. Si deposita tosto una sostanza giallo-chiara cristallina. Disciolta in molta acqua bollente, cristallizza per raffreddamento in bellissimi aghi gialli splendenti fusibili a 162° - 163° . Si scioglie facilmente nell'alcool anche a freddo.

Gr. 0,154 di sostanza dettero gr. 0,0484 di Au.

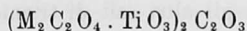
Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{25}NCl_4Au$
Au	31,43	31,84

Al dott. Adalberto Maviglia che mi ha aiutato nell'esecuzione della parte sperimentale io devo esprimere qui i miei ringraziamenti.

Chimica. — *Su alcuni sali complessi del perossido di titanio* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente è stata dimostrata la esistenza di ossalati complessi del perossido di titanio dalle formula generale (2)



che possono, in via formale, considerarsi come derivati dall'addizione di due molecole di un ossalato metallico al residuo $(TiO_3)_2 C_2O_3$, analogo al composto $(TiO_2)_2 C_2O_3$ ottenuto dal Rosenheim (3) per azione dell'acido ossalico sull'acido clorotitanico; ravvicinamento questo con cui si intende solo di mostrare come l'aggruppamento contenuto nei composti in questione non manca di precedenti nella chimica del titanio, perchè l'assegnazione definitiva della formula di costituzione che meglio corrisponda al comportamento di questi composti deve essere riservata a ulteriori studi. Tuttavia le osservazioni raccolte fino ad oggi sono già sufficienti per permettere alcune considerazioni generali sui persali del titanio di cui ho così preparato alcuni nuovi rappresentanti.

I composti di cui si tratta nella precedente Nota non sono i primi del loro genere ottenuti. I primi persali del titanio sono stati preparati una ventina di anni fa dal compianto prof. Piccini, a cui tanto deve la chimica dei perossidi; essi sono i fluoperossititanati, del tipo generale $TiO_2Fl_2 \cdot M_2Fl_2$,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) V. pag. 265.

(3) Z. anorg. Ch., 26, 1901, 254.