

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

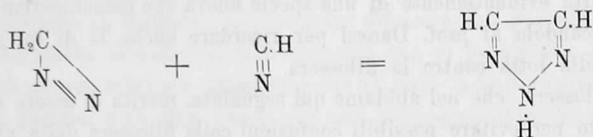
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. IV. Acido prussico* <sup>(1)</sup>. (Esperienze). Nota del Corrispondente A. PERATONER e del dott. F. CARLO PALAZZO.

Come è stato rilevato precedentemente <sup>(2)</sup>, l'azione del diazo-metano sull'acido prussico fu già provata da v. Pechmann e da lui riferita in questi termini « Cyanwasserstoff liefert Acetonitril,  $\text{HCN} + \text{CH}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{N}_2$ , was für die Nitrilformel der freien Blausäure spricht » <sup>(3)</sup>.

Secondo tale risultato, cioè, in armonia con la formula nitrilica dell'acido libero, ci sembrò ovvio supporre che l'aceto-nitrile non dovesse costituire l'unico prodotto di questa reazione, giacchè una volta data per l'acido in parola la struttura cianica normale, dovrebbe altresì prendere origine l'osotriazolo di v. Pechmann secondo lo schema generale già discusso:



È facile arguire che la presenza di un atomo d'idrogeno suscettibile di eterificazione non può costituire, per sé stessa, una condizione sfavorevole per questa sintesi; infatti se tale atomo è in realtà attaccato al carbonio, ciò che è postulato essenziale della reazione di sintesi, si prevede per l'eterificazione di esso una velocità tanto esigua da non doversi ritenere compromessa per questo solo fatto la condensazione del diazo-corpo con dell'acido ancora inalterato. Precedentemente uno di noi ha di proposito insistito sul significativo sviluppo di energia che accompagna e caratterizza le nuove sintesi di derivati osotriazolici, epperò riteniamo che la supposizione ora fatta non possa sembrare ingiustificata.

Quanto all'aver poi ritenuto che l'acido prussico dovesse eterificarsi col diazo-metano soltanto con velocità estremamente piccola, aggiungiamo che ciò non è rimasto per noi soltanto una previsione teorica: l'esperienza ci dimostrò che così è di fatto; e così, per esempio, alla temperatura di pochi gradi sotto zero, l'eterificazione può ritenersi praticamente nulla. Presupponendosi allora per l'acido libero la struttura cianica normale, e tenendosi

(<sup>1</sup>) Troviamo opportuno per il momento di usare questa denominazione che non anticipa nulla sopra la struttura della sostanza.

(<sup>2</sup>) Nota I.

(<sup>3</sup>) Berichte, 28, 857 (1895).

conto d'altronde che le reazioni sintetiche del cianogeno e dei suoi composti alogenati avvengono ancora vivacemente a temperature notevolmente inferiori a 0°, non era da attendersi un risultato negativo per la sintesi dell'osotriazolo.

Nondimeno i più svariati tentativi da noi fatti in questo senso furono sempre infruttuosi. Comunque avessimo modificato le condizioni della reazione, realizzando quelle che le esperienze con gli altri composti cianici e con lo stesso acido prussico ci suggerivano via via come le più favorevoli, in nessun caso ottenemmo un prodotto di condensazione. Noi abbiamo acquistato perciò la convinzione che il nostro insuccesso sia dovuto unicamente al fatto che l'acido prussico possiede una struttura diversa da quella normale presupposta, cioè la struttura iso-cianidrica  $C = N.H$ , ma non possiamo entrare in tale discussione senza fare alcune

#### PREMESSE.

Ciò che colpì innanzi tutto la nostra attenzione fu senza dubbio la straordinaria lentezza con cui l'acido prussico viene eterificato dal diazometano. Così in una prima esperienza, in cui si fece arrivare l'acido gassoso puro in una soluzione eterea di diazometano mantenuta a  $-5^\circ$ , non ci fu dato di osservare il benchè minimo sviluppo di azoto, malgrado la soluzione del diazo-composto fosse notevolmente concentrata (circa il 2 %). Svaporando anzi, da un tubo a condensazione con rubinetti, il nostro acido liquido, piuttosto rapidamente, in modo da accumulare in breve tempo nella soluzione un eccesso d'acido, potemmo osservare nel liquido etereo delle strie più dense, provenienti dalla condensazione quasi totale dell'acido prussico, che si muovevano ondegianti in seno al liquido giallo senza che questo subisse una decolorazione apprezzabile.

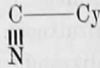
Uno sviluppo regolare, benchè sempre assai lento, di bollicine gassose s'iniziò solo quando raggiunta, nel modo ora indicato, una notevole concentrazione di acido prussico, si fece salire gradatamente la temperatura del liquido a pochi gradi sopra zero ( $0-5^\circ$ ).

Conviene notare però a questo proposito che in tale circostanza noi vedemmo, almeno dappprincipio, una condizione piuttosto favorevole al nostro intento. Com'è stato rilevato precedentemente, riuscì a v. Pechmann di ottenere il pirazolo condensando il diazometano con l'acetilene<sup>(1)</sup>; solo fu necessario tenere a contatto le due sostanze per un tempo abbastanza lungo (24 ore): esperienze precedenti dello stesso autore avevano avuto esito negativo<sup>(2)</sup> soltanto a causa di un contatto non sufficientemente prolungato.

(<sup>1</sup>) Berichte, 31, 2950 (1898).

(<sup>2</sup>) Berichte, 28, 860 (1895).

Ora se anche per condensare l'acido cianidrico si fosse richiesto un tempo altrettanto lungo, ciò che a dir vero non farebbe prevedere la sua posizione naturale fra l'acetilene discretamente attivo ed il cianogeno estremamente vivace,



la possibilità di ridurre a bassa temperatura ad un minimo, durante questo tempo, la reazione di eterificazione, eliminava senz'altro il pericolo che l'acido potesse venir sottratto alla reazione sintetica, di addizione, trasformandosi anticipatamente in aceto-nitrile.

Nella estrema lentezza di eterificazione sopra citata si ha una buona riprova dell'asserzione di Nef, che cioè l'acido prussico sia (in confronto con i suoi sali e con le carbilammine) « un corpo assai pigro » (1) non di meno non potemmo non restare sorpresi di trovare a tal riguardo in v. Pechmann soltanto le laconiche parole sopra riferite, mentre la reazione in discorso, appunto per la sua estrema lentezza, si discosta notevolmente da tutte le reazioni del diazo-metano con gli acidi anche deboli, e costituirebbe d'altronde un caso tutt'altro che frequente di alchilazione d'idrogeno metinico.

Ad ogni modo avendo lasciato lungo tempo in contatto le due sostanze, in soluzione eterea, prese solo in quantità equi-molecolari, potemmo osservare che il diazo-composto rimaneva affatto indifferente, mentre l'acido andava man mano polimerizzandosi. Infatti nel liquido da cui non si svolgono menomamente bollicine d'azoto si manifesta un colorito giallo-bruno, caratteristico dell'acido prussico in via di polimerizzazione, mentre la presenza dell'eccesso di diazo-metano si può accertare con vari reattivi (jodio, acido acetico, acido piromeconico etc.). Ad evitar ciò fummo indotti a ritornare alle condizioni primitive, ad introdurre cioè in reazione un forte eccesso di acido prussico, benchè in tal modo si verificasse in parte l'eterificazione dell'acido (anche operandosi a temperatura relativamente bassa, 0—5°).

È chiaro però che dopo il risultato negativo avuto nell'esperienza precedente con le quantità calcolate di sostanze, la nostra attenzione era ormai rivolta in modo precipuo, se non esclusivo, a ciò che prendeva origine dall'eterificazione. Giacchè, se dall'esperienza più volte citata di v. Pechmann risulta, è vero, la formazione di aceto-nitrile quale unico prodotto (2) di eterificazione, *il comportamento dell'acido prussico col diazo-metano mostra d'altronde una notevole divergenza dal quadro caratteristico delle rea-*

(1) Annalen der Chemie, 287, 327-8 (1895).

(2) v. Pechmann non asserisce ciò esplicitamente, tuttavia non avrebbe potuto concludere per la formula cianica normale se non avesse ottenuto l'aceto-nitrile quale *unico* prodotto di eterificazione.

sioni sintetiche con i composti normali del cianogeno, tanto da indurre a una veduta essenzialmente diversa circa la struttura dell'acido libero. Ovvio era allora assodare se l'etere formato nelle condizioni descritte fosse veramente l'aceto-nitrile, dappoichè nel dubbio fra due formule di strutture diverse  $H-C\equiv N$  e  $C=N.H$  in nessun'altra reazione si potrebbe infatti cercare un criterio più acconcio per decidere. E la ragione di ciò è stata discussa da uno di noi, in linea generale, a proposito di alcune esperienze sulla struttura dell'acido cianico libero (1).

Aggiungiamo che avendo seguito sempre con particolare interesse le vedute manifestate fino al giorno d'oggi dai vari autori sulla struttura dell'acido prussico libero, noi avremmo inclinato per la formula iso-cianidrica di Nef,  $C=N.H$ , se non avessimo visto nell'esperienza cennata di v. Pechmann un serio argomento, forse l'unico argomento decisivo, per la formula nitrilica.

Una volta scossa però tale convinzione del fatto che in nessun modo si riesce a conseguire la sintesi dell'osotriazolo, non era privo d'interesse approfondire l'esame di questa reazione la quale sembra sia stata studiata dal citato autore solo superficialmente. Difatti, abbenchè per le considerazioni da noi svolte, la mancata sintesi faccia senz'altro prevedere l'eterificazione dell'acido non già in aceto-nitrile, come avrebbe trovato v. Pechmann, ma soltanto in metil-carbilammina, non fu senza grande sorpresa, data l'autorità dello scienziato, che constatammo l'isonitrile nel nostro prodotto d'eterificazione. Tanto meno sarà possibile al lettore rendersi conto dell'esperienza di v. Pechmann, quando diremo che nel prodotto della reazione fra acido prussico e diazo-metano è contenuto pure l'aceto-nitrile, tuttavia l'isolamento di questa sostanza, anche in istato mediocre di purezza, è un tal compito che richiama esso stesso l'attenzione dello sperimentatore sulla carbilammina: si è obbligati infatti ad un frazionamento così rigoroso del prodotto grezzo che la presenza dell'isonitrile non può in alcun modo restare inosservata. Ci basterebbe solo citare, astraendo pel momento anche dal punto di ebollizione e dal comportamento chimico delle singole frazioni isolate dal prodotto grezzo, la spiacevole azione fisiologica a cui andò incontro durante le nostre esperienze quasi tutto il personale del laboratorio (2).

Nè mancammo di variare in più modi le condizioni d'esperienza con l'intento di realizzare *per tentativi* quelle in cui v. Pechmann avrebbe ottenuto soltanto l'aceto-nitrile, ma dovemmo convincerci che *la carbilammina è un prodotto costante, e, dal punto di vista quantitativo, un prodotto non secondario della reazione.*

(1) Palazzo e Carapelle, Gazz. chim. ital., 37, I, 184 (1907).

(2) È noto infatti, già da Gautier, che bastano piccolissime quantità di carbilammina — quelle che vengono naturalmente inalate nel loro maneggio — a produrre sul nostro organismo fastidiosi sintomi di disgusto e di malessere. Vi sarebbe inoltre, a quanto pare, una idiosincrasia per individui diversi.



DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

Le nostre esperienze di eterificazione possono classificarsi in tre differenti tipi: 1° reazione fra le sostanze allo stato di gas; 2° reazione in soluzione eterea; 3° reazione fra il diazo-metano gassoso e l'acido cianidrico liquido, anidro.

1° Alla prima di queste diverse condizioni sperimentali fummo indotti dall'odore di carbilammina avvertito in quelle esperienze che, praticate a temperatura molto bassa ( $-5^{\circ}$ — $0^{\circ}$ ), avrebbero dovuto, secondo il nostro primitivo disegno, condurci senz'altro all'oso-triazolo. In tali esperienze in cui, come si disse, si faceva arrivare da un tubo di condensazione a 2 rubinetti una regolare corrente di gas cianidrico secco in una soluzione eterea concentrata di diazo-metano, non fu mai osservabile quello sviluppo di bollicine gassose che è caratteristico delle eterificazioni col diazo-metano. Pur-tuttavia, all'estremità del tubo a cloruro di calcio, col quale si protegge la soluzione del reattivo dall'umidità atmosferica, si percepiva in modo non dubbio l'odore ributtante della carbilammina. Evidentemente questa prendeva origine dalla reazione fra le sostanze allo stato di gas; difatti nella boccia di Drechsel con la soluzione eterea di diazo-metano, era sparita ormai al disopra del liquido quell'atmosfera di vapori gialli che sempre si solleva dalle soluzioni eterie molto concentrate di diazo-metano, e che anche in tal caso si era osservata nettamente prima che si lasciasse adito al gas cianidrico.

Ci fu facile del resto procurarcene una riconferma riproducendo l'esperienza in una forma ancora più semplice. Una bevuta contenente una soluzione eterea molto concentrata di diazo-metano, si vuotava rapidamente del liquido in modo che vi rimanesse solo un'atmosfera gialla costituita in massima parte da vapori di diazo-metano, indi s'introduceva qualche *frazione di goccia* di acido prussico anidro e si tappava per qualche istante; il color giallo del gas spariva completamente, mentre era nettamente percettibile, anche appressandosi al naso soltanto il turacciolo, l'odore ributtante della metil-carbilammina.

Lo stesso odore si avverte poi nel modo più evidente allorchè l'eterificazione dell'acido prussico col diazo-metano si esegue nel modo consueto, cioè in *soluzione eterea*, ed anzi nella distillazione del solvente, e più ancora in quella del prodotto grezzo, tale odore è così penetrante da rendere il lavoro molto penoso. Cionondimeno fu necessario insistere in un rigoroso frazionamento, non tanto per ottenere la carbilammina pura, quanto per assodare se nel prodotto di eterificazione fosse contenuto altresì l'acetoneitrile.

Per poter sottoporre al frazionamento una quantità non troppo piccola di prodotto grezzo noi impiegammo 300 cmc. circa di soluzione eterea di

diazo-metano al 2%. La reazione si eseguì in due riprese: dapprima si aggiunse alla soluzione del diazo-idrocarburo la quantità equivalente di acido prussico (1) e si lasciò in contatto per 24 ore alla temperatura ambiente di 15-20°; trascorso questo tempo senza che il liquido si fosse menomamente decolorato, si aggiunsero ad esso parecchi grammi (circa dieci) di acido prussico, fino a indurre un regolare sviluppo di gas, e si lasciò in riposo ancora un giorno; infine il liquido, che aveva assunto dopo questo tempo un colorito giallo-bruno, si sottopose alla distillazione frazionata. In tal modo si ottennero dapprima numerose porzioni a punto di ebollizione diverso, compreso fra 45 e 79°; da queste, ripetendosi ancora varie volte il frazionamento sistematico, riuscimmo ad isolare infine una porzione 59-62° che ridistillata passò interamente fra 59 e 60°, ed una seconda che, raccolta fra 75° e 78°, passò, ridistillata, a 78-79°. Le altre frazioni si erano accumulate man mano in un liquido bollente fra 65 e 75°, da cui non ci fu possibile isolare altre porzioni, giacchè per l'alterazione graduale del suo punto di ebollizione, il volume di liquido era ormai relativamente esiguo per prestarsi al frazionamento. Al disopra di 79° non ci fu dato d'isolare una sola goccia di liquido giacchè tutto quanto il prodotto era già distillato; resta perciò completamente esclusa sin da ora la presenza dell'oso-triazolo, il quale, nella distillazione del prodotto a bagno maria, avrebbe dovuto rimaner liquido (p. f. 22,5°; p. eb. 203,6° a 715 mm.) nel palloncino. Questo invece, a distillazione completa, su bagno-maria, non conteneva più che un leggero deposito bruno, amorfo, infusibile, evidentemente di sostanza azulmica.

Quanto al rapporto in peso fra le due porzioni 59-60° e 78-79° è degno di nota che esse all'incirca si equivalgono, talchè si sarebbe indotti sulle prime a supporre che l'acido prussico nell'eterificazione col diazo-metano fornisca quantità uguali di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Tuttavia, mentre per la prima porzione la natura di metil-carbilammina risulta in modo certo dal suo punto preciso di ebollizione, riguardo alla seconda non si può *a priori* ritenere che sia costituita da aceto-nitrile. Infatti il suo punto d'ebollizione non è ancora quello dell'aceto-nitrile (80,6°) e coincide invece col punto di ebollizione di una sostanza, l'alcool etilico, la cui presenza è costante nelle soluzioni eterie di diazo-metano (2). Ora si comprenderà subito che in un frazionamento tanto rigoroso, quanto quello da noi applicato al liquido di reazione, l'alcool si lascia benissimo separare dall'etere e può costituire perciò una frazione bollente a 78°-79°.

(1) L'acido prussico da noi adoperato per questa esperienza era stato ottenuto e disseccato secondo le indicazioni di Nef (Ann. d. Ch., 287, 326-7) e nella distillazione sopra anidride fosforica passava completamente a 25° (colonna completamente immersa nel vapore).

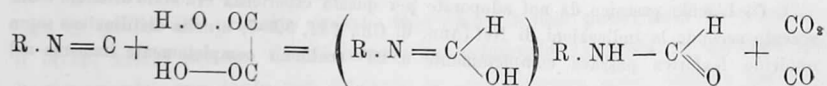
(2) Esso proviene dalla saponificazione dell'etil-carbonato potassico formato al primo reagire della potassa sul nitroso-metil-carbammato di etile.

Per la stessa ragione anche la porzione di mezzo, bollente fra 65° e 75°, avrebbe potuto risultare unicamente di carbilammina e di alcool. Abbiamo dovuto sottoporre dunque le porzioni 65-75° e 78-79° ad un trattamento speciale diretto ad assodare la presenza dell'aceto-nitrile e dell'alcool etilico.

Innanzitutto, 5 o 6 gocce della frazione 78-79° furono distillate sopra acido solforico diluito e bicromato potassico, raccogliendosi le prime porzioni in poca acqua fredda; il liquido del collettore trattato allora secondo Rimini (1), con nitroprussiato sodico diluito e piperidina, diede la colorazione azzurra caratteristica per la presenza di aldeide etilica. Dopo questo saggio — confortato altresì dall'abbondante precipitato di jodoformio ottenuto dallo stesso liquido nella ricerca dell'alcool secondo Lieben — abbiamo voluto ancora esaminare se il liquido non fosse per avventura costituito da puro alcool, epperò trattammo alcuni decigrammi di sostanza con acido jodidrico secondo Zeisel; da questa determinazione risultò che il nostro liquido bollente a 78-79° conteneva solo il 38 % di alcool etilico, destinammo quindi la rimanente porzione di liquido 78-79° (mezzo grammo circa) alla ricerca dell'aceto-nitrile. A tal uopo essa venne riscaldata per 2 ore a 150° in tubo chiuso con acido solforico al 50 %; per accertare la presenza dell'acido acetico distillammo allora per una metà circa del suo volume il liquido solforico e dal distillato, di reazione acida spiccata, preparammo poi il sale potassico, evaporandolo su bagno-maria dopo averlo neutralizzato (da una buretta) con una soluzione alcalina concentrata ( $\text{KOH} \frac{\text{N}}{5}$ ). Il residuo di svaporamento diede tutte le reazioni degli acetati (reazione cromatica col cloruro ferrico, reazione del cacodile, reazione dell'etere acetico, sale di argento caratteristico) per cui nella porzione 78-79° era difatti contenuto pure l'aceto-nitrile.

Alla stessa conclusione non possiamo venire invece per ciò che riguarda la porzione di mezzo dal p. eb. 65-75°; infatti questa porzione sottoposta al trattamento sotto indicato non mostrò di contenere il nitrile, mentre potemmo rintracciarvi quantità non indifferenti di carbilammina e di alcool.

Per questa ricerca, alla porzione 65-75° (circa due grammi) posta in un piccolissimo palloncino a distillazione frazionata, aggiungemmo in parecchie riprese un forte eccesso di acido ossalico (anidro) con l'intento di ricavarne così, affatto scevro da carbilammina, il nitrile eventualmente contenutovi. Infatti è noto che l'acido ossalico reagisce anche a freddo sulle carbilammine, idratandole a sue spese in formammidi sostituite (2)



(1) Annali di Farmacoterapia e Chimica, 1898, 249-51.

(2) H. Guillemard, Boll. Soc. chim., 37, I, 198 (1907).



mentre lascia i nitrili del tutto inalterati. Epperò, cessata l'effervescenza che in questa reazione è caratteristica per la presenza di carbilammina (<sup>1</sup>) noi riscaldammo il contenuto del palloncino a bagno-maria bollente, ma in queste condizioni non ci fu dato di raccogliere una goccia sola di liquido.

Questo risultato è subito chiarito quando si consideri il prodotto bollente a 65-75° come un miscuglio (probabilmente a parti uguali) di carbilammina e di alcool etilico; infatti l'isonitrile viene trasformato dall'acido ossalico in metil-formammide col p. eb. molto superiore a 100°, ed anche l'alcool rimane fissato dall'acido ossalico, trasformato cioè in ossalato etilico con p. eb. molto elevato. Non tralasciammo del resto di ricercare l'ossietile nel contenuto del palloncino, ed anzi, avendo eseguito la ricerca saponificandone una parte con potassa ed un'altra con acido jodidrico, potemmo in entrambi i casi rintracciarlo in quantità veramente notevole.

Avendo riguardo ora al fatto già menzionato che la porzione 78-79° contiene il 38 % di alcool e dato il suo odore non è per altro interamente scevra di carbilammina, mentre la porzione più rilevante 65-75°, esente di nitrile, contiene ancora una percentuale notevole di carbilammina, non può non apparire sempre più enigmatica l'esperienza di v. Pechmann nella quale si sarebbe ottenuto soltanto aceto-nitrile. Infatti si potrà dal sin qui detto facilmente rilevare:

1° che l'aceto-nitrile rappresenta solo un prodotto secondario della reazione; 2° che esso è inevitabilmente accompagnato da carbilammina e da alcool; 3° che l'isolamento del miscuglio a p. eb. 78-79° e contenente tutto il nitrile formatosi, è subordinato ad un frazionamento dei più rigorosi, talchè, anche mirandosi unicamente a ricavare il nitrile dalle porzioni bollenti a più bassa temperatura, l'elaborazione di queste non può lasciare inosservata la simultanea presenza di metil-carbilammina.

Ad onta di ciò abbiamo ancora variato le condizioni di esperienza col l'intento di realizzarne *per tentativi* qualcuna eventualmente favorevole alla formazione di puro aceto-nitrile, convinti però che tali condizioni non sarebbero state ad ogni modo identiche a quelle tenute da v. Pechmann. Infatti, dalla semplicità con cui questo autore riferisce la sua esperienza non è affatto da arguire che le condizioni di essa siano state diverse dalle solite reazioni d'eterificazione col diazo-metano. Epperò se anche potranno esistere delle condizioni nelle quali dall'eterificazione dell'acido prussico con diazo-metano si ricavi unicamente aceto-nitrile, esse sono certamente da ricercarsi fuori dei modi consueti di operare. Ora precedentemente abbiamo detto che anche nella reazione fra le due sostanze allo stato di gas un prodotto im-

(<sup>1</sup>) Noi potemmo altresì verificare che il gas svolto in tale reazione risultava da ossido di carbonio e da anidride carbonica, facendogli attraversare, successivamente, due soluzioni, una di acqua di barite, l'altra di cloruro ramoso, contenute in tubicini molto piccoli.

mediato e costante è la metil-carbilammia. Non ci restava quindi, nell'intento cennato, che sperimentare l'azione del diazo-metano gassoso sul puro acido prussico liquido.

Avuto riguardo all'influenza che hanno talora i solventi sui fenomeni di desmotropia, la nuova condizione sperimentale da noi immaginata doveva più che altro sembrare adatta alla genesi di un solo prodotto di eterificazione. Infatti l'acido prussico, adoperato in ragguardevole eccesso, avrebbe potuto servire, del pari che l'etere, a mitigare la reazione, fungendo quasi da solvente della parte attiva, senza offrire d'altronde il pericolo di una trasposizione di legami che è temibile in certi casi dai solventi ordinari. Oltre a ciò esso sarebbe stato anche per il prodotto di reazione un solvente assai comodo, potendosi alla fine eliminare facilmente a bassa temperatura. Finalmente anche la sintesi dell'osotriazolo avrebbe potuto essere singolarmente agevolata dal nuovo modo di operare.

La disposizione da noi adottata per la ricerca in parola fu la seguente: il diazo-metano gassoso (1) veniva svolto da 3 cmc. di nitroso-metil-uretano alla volta ed attraversava anzitutto un lungo refrigerante ascendente destinato a condensare i vapori di alcool e di nitroso-uretano, poscia un tubo a cloruro di calcio, anch'esso destinato ad impedire il passaggio dell'alcool; infine entrava in un collettore con l'acido prussico da un tubo di efflusso che sfiorava appena la superficie del liquido. Il collettore era connesso altresì con un corto refrigerante ascendente, sormontato da un tubo a cloruro di calcio, e durante il passaggio del gas veniva mantenuto a bassa temperatura ( $-10^{\circ}$  a  $-5^{\circ}$ ).

In tal modo facemmo arrivare sull'acido prussico anidro (40 cmc.) il diazo-idrocarburo svolto in 6 operazioni distinte, da 18 cmc. di nitroso-metil-uretano ed osservammo, già sul principio dell'operazione, che la superficie dell'acido mostrava qua e là dei piccoli grumi brunastri di sostanza azulmica; il liquido stesso si colorava man mano in giallo sempre più intenso ed alla fine in brunnastro. Mentre nell'eterificazione dell'acido prussico sciolto in etere la formazione di sostanze azulmiche ha luogo in proporzioni ben piccole, nel caso ora descritto essa avviene invece in misura rilevantissima, abbenchè la reazione fra le due sostanze, alla bassa temperatura sopra indicata,

(1) Il diazo-metano gassoso fu preparato per la prima volta da v. Pechmann (Berichte, 28, 857) il quale potè anche condensarlo (mediante neve e cloruro di calcio) in goccioline di color giallo-scuro, bollenti verso  $0^{\circ}$ . In luogo di etere assoluto l'autore fece uso di glicerina anidra e ne scacciò il gas con una corrente d'idrogeno. Noi seguimmo tale indicazione, utilizzando per spostare il gas ora dell'idrogeno (secco) tolto da un apparecchio di Kipp, ora dall'aria (secca e priva di  $\text{CO}_2$ ) aspirata dall'ambiente con una pompa. Nell'un caso e nell'altro avemmo tuttavia da deplorare sinistri incidenti: infatti, sopra dieci preparazioni in cui si partiva soltanto da 3 o 4 cmc. di nitroso-uretano alla volta, quattro, per motivi che ci restano ancora ignoti, diedero luogo a formidabili esplosioni da cui fu puro caso se uscimmo illesi.

non dimostri, per il lievissimo sviluppo di azoto, di essere energica ma anzi relativamente blanda. È probabile che la durata dell'esperienza <sup>(1)</sup> e la presenza inevitabile di altre sostanze abbiano avuto pure un'influenza sulla polimerizzazione dell'acido; ad ogni modo è certo che se questa non si compie esclusivamente a spese dell'acido prussico ma riguarda altresì il prodotto di reazione col diazo-metano, tale prodotto non può concorrervi che in misura piuttosto lieve, ottenendosene infatti una discreta quantità dopo completa eliminazione del solvente.

Ma ciò che importa soprattutto di notare si è che anche nella condizione sperimentale testè descritta, che parrebbe singolarmente propizia alla formazione di un solo etere, e forse anche favorevole alla sintesi dell'osotriazolo, *non si forma traccia di composto triazolico, mentre prendono origine, come nel caso dell'eterificazione in soluzione eterea, tanto la carbilammina quanto il nitrile.*

Anche l'esclusione di alcool etilico nel prodotto di reazione non è, come noi credevamo, del tutto raggiunta, ed anzi ciò accrebbe, come nelle esperienze precedenti, la difficoltà che già offre per conto proprio il frazionamento di un miscuglio di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Avendo eliminato infatti dal liquido di reazione (previamente filtrato) l'eccesso di acido prussico, e sottoposto alla distillazione il residuo così ottenuto (brunastro per sostanze azulmiche) non ci fu dato d'isolare — anche a causa della scarsa quantità di prodotto — che porzioni bollenti solo entro limiti piuttosto estesi, 55-62°, 62-70°, 70-79°.

Ad ogni modo potremo identificare nelle prime due porzioni di distillazione l'isonitrile mediante l'acido ossalico anidro e nella terza porzione tanto l'alcool etilico quanto il nitrile acetico operando come sopra fu detto a proposito dell'eterificazione in soluzione eterea.

**Fisica matematica.** — *Determinazione della deformazione di un corpo elastico per date tensioni superficiali.* Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Seguendo l'ordine d'idee, che già mi condusse ad una risoluzione semplice <sup>(2)</sup> del problema della *determinazione della deformazione di un corpo elastico isotropo, nel caso in cui si conoscono gli spostamenti superficiali*, risolverò ora il problema analogo nel caso, assai più importante per la pratica, in cui *sono date le tensioni superficiali.*

Ridurrò questo problema alla risoluzione di quattro equazioni integrali, del tipo di Fredholm, nelle quali i nuclei sono funzioni armoniche, finite, ecc.

<sup>(1)</sup> Circa 10 ore, anche a causa delle malaugurate esplosioni di cui sopra.

<sup>(2)</sup> Boggio, *Nuova risoluzione di un problema fondamentale della teoria dell'elasticità* (Rendiconti di questa R. Accademia, 2° semestre 1907).