

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

In una nostra recente Nota ⁽¹⁾ intorno all'azione idrolizzante della luce abbiamo dimostrato come questo processo possa essere applicato non solo ai chetoni a catena aperta, ma anche ai chetoni ciclici ed abbiamo per ultimo messo in rilievo l'opportunità di sottoporre ad uno studio esauriente i principali composti di questo tipo.

Fra i chetoni ciclici più semplici sono da annoverarsi i *cicloesanoni*, i quali grazie all'elegante processo di riduzione scoperto da P. Sabatier si trovano ora in commercio. Noi abbiamo studiato il contegno del *ciclosanone* stesso e quello dei suoi derivati metilati, i tre *metilcicloesanoni* isomeri, ed abbiamo trovato che in tutti questi casi, più o meno facilmente, avviene l'idrolisi in modo simile a quella del mentone. Si forma sempre per apertura dell'anello un acido della serie grassa $C_nH_{2n}O_2$ ed accanto a questo un aldeide non satura $C_nH_{2n-2}O$, che ha una costituzione corrispondente a quella dell'acido.

IDROLISI DEL CICLOESANONE.

Nelle prime esperienze, di cui faremo un breve cenno più avanti, avevamo impiegato la soluzione idroalcolica del cicloesanone, ma poi, siccome

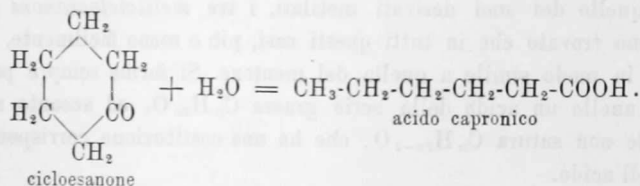
(1) Questi Rendiconti, vol. 16, I, pag. 835 (1907).

questo è sufficientemente solubile anche nell'acqua, ci siamo serviti soltanto della soluzione acquosa. In questo modo si evita la formazione dell'etere capronico.

Alla luce venne esposta durante il periodo estivo autunnale una soluzione limpida e completa di 100 gr. di cicloesanone in un litro e mezzo d'acqua. Il cicloesanone era stato purificato per mezzo del composto bisolfidico e bolliva a 155° (1). Durante l'insolazione il liquido si intorbida e già dopo poco tempo cominciano a separarsi dalle gocce oleose, che in parte si vanno raccogliendo alla superficie. Aprendo i tubi, in cui ebbe luogo l'esposizione, si nota subito un odore rancido speciale assai diverso da quello del cicloesanone ed il liquido, che prima era perfettamente neutro, ha ora una assai marcata reazione acida.

Per l'ulteriore elaborazione del prodotto ci sembrò conveniente tenere distinta la parte acquosa da quella oleosa, che si separa spontaneamente durante l'insolazione. Quest'ultima porzione (40 gr.) contiene, oltre all'acido capronico, segnatamente sostanze poco volatili e resinose, dovute a processi di condensazione, che non abbiamo studiato ulteriormente. La parte acquosa venne anzitutto saturata con cloruro sodico, per spostare le materie che conteneva disciolte, ed indi estratta con etere. Tanto questo estratto etereo, che la soluzione eterea della parte oleosa suindicata, furono indi, separatamente, agitate con una soluzione acquosa di carbonato sodico per eliminare l'acido capronico che contenevano.

I liquidi alcalini riuniti, trattati in conveniente concentrazione con acido solforico, liberano l'acido grasso, che, estratto mediante l'etere e seccato col cloruro di calcio, passava integralmente a 204-205°. Il punto d'ebollizione dell'acido capronico è dato dagli autori a 205°. La sua identità venne confermata dall'analisi del sale argentario. Il primo prodotto dell'idrolisi del cicloesanone per mezzo della luce è dunque, come era da prevedersi, l'acido capronico. L'apertura dell'anello è univoca e non può aver luogo che secondo il seguente schema:

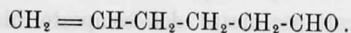


La quantità di acido capronico ottenuta fu di gr. 8,2, dai 100 gr. di cicloesanone impiegato.

(1) Il punto di ebollizione dato dagli autori è 154°,5-154°,6. Vedi Beilstein, vol. I, pag. 517.

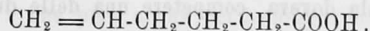
Restavano ora ad esaminarsi le altre sostanze che componevano l'olio liberatosi spontaneamente e l'altro spostato dalla soluzione acquosa col cloruro sodico. Entrambi furono liberati dall'etere, con cui erano stati ripresi per il trattamento con l'alcali, ed il primo sottoposto a distillazione frazionata. Il prodotto non ha però un punto di ebollizione costante, e noi ci siamo limitati a raccogliere le porzioni più volatili che passano fino a 200° (se ne ebbero in complesso 8,5 gr.). Il residuo è una massa vischiosa colorata in bruno e venne messa da parte.

Tanto le frazioni più volatili ora descritte, che tutto il resto del prodotto proveniente dalla soluzione acquosa (61,3 gr.), avevano un marcato odore rancido e davano la nota reazione delle aldeidi di Angeli. Per analogia con quanto avevamo trovato l'anno scorso a proposito dell'idrolisi del mentone, era da supporre però la presenza di un'aldeide *esilenica* della formola



L'estrazione di un tale composto da un miscuglio come quello che ci stava dinanzi, formato cioè da un grande eccesso di cicloesanone inalterato e di altri suoi prodotti di trasformazione, non era facile compito e però abbiamo creduto opportuno ricorrere alla accennata reazione di Angeli⁽¹⁾, che permette di separare l'aldeide allo stato di composto idrossammico.

A questo scopo le due parti del prodotto, fin qui tenute distinte, furono riunite ed a 30 gr. per volta trattate con un eccesso dell'acido di Piloty: cioè 7 gr. di questo in 35 cc. d'alcool ed una soluzione di 8 gr. di potassa in 80 cc. d'alcool. La reazione si compie immediatamente; scacciando l'alcool a b. m. e riprendendo con acqua, si separa oleosa tutta la parte rimasta inalterata, che venne eliminata coll'etere. Il liquido acquoso che contiene l'acido idrossammico salificato all'alcali, dà, ed omettiamo qui gli ulteriori particolari, previa neutralizzazione con acido acetico, con acetato rameico il caratteristico precipitato verde. Da questo sale rameico si può, come ha insegnato l'Angeli⁽²⁾, ottenere per idrolisi con acido solforico, l'acido non saturo corrispondente all'aldeide presente: nel nostro caso dunque l'*acido esilenico*



Per una circostanza fortuita e spiacevole non abbiamo potuto eseguire questa reazione con una quantità sufficiente di materia e però non ci è stato possibile di identificare quest'acido in modo conveniente; abbiamo dovuto limitarci all'analisi del suo sale argentario. Mentre ci riserbiamo di aggiun-

⁽¹⁾ Vedi anche Rimini e Velardi, Gazzetta chimica, vol. 31, II, pag. 86 e vol. 34, II, pag. 66.

⁽²⁾ *Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto*. Memorie della R. Accademia dei Lincei, vol. 5, pag. 107 (1905).

gere in altra prossima occasione i dati più precisi ora mancanti, possiamo fin d'ora affermare che, con molta probabilità, all'acido esilenico spetterà la struttura suindicata anche per l'analogia col corrispondente composto, che si ottiene nell'idrolisi dell'*o*-metilcicloesano.

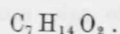
In soluzione idroalcolica, l'idrolisi si compie nello stesso modo, anche in questo caso coll'insolazione si separa una parte oleosa, che contiene oltre all'acido capronico i prodotti meno volatili. Questi ultimi, fra cui potrebbero essere presenti anche i composti ottenuti recentemente da C. Mannich ⁽¹⁾ per condensazione del cicloesano con acido solforico, andrebbero esaminati separatamente; per noi qui erano di secondaria importanza essendo il nostro compito quello di studiare soltanto l'idrolisi.

IDROLISI DEI METILCICLOESANONI.

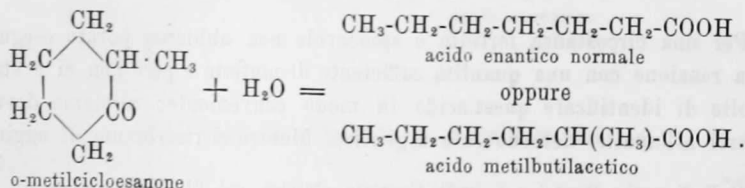
I tre metilcicloesani, provenienti dalla fabbrica di Poulenc Frères di Parigi, vennero purificati per mezzo del composto bisolfite ed esposti al sole in soluzione idroalcolica, perchè assai meno solubili nell'acqua del cicloesano. Il trattamento fu per tutti analogo e però la descrizione potrà essere abbreviata notevolmente.

o-Metilcicloesano. — Il prodotto impiegato aveva il punto di ebollizione 162-164° ⁽²⁾; di questo vennero esposti alla luce 180 gr. sciolti in 250 cc. d'alcool e 270 cc. d'acqua. Dopo l'insolazione il liquido apparisce diviso in due strati; l'odore è etereo e rancido nello stesso tempo e la reazione acida. L'elaborazione venne fatta su tutta la massa, senza separare la parte oleosa dall'acquosa. Dopo avere saturata quest'ultima con cloruro sodico, si estrasse il tutto con etere e si agitò subito l'estratto etereo con carbonato sodico per togliervi l'acido grasso.

La soluzione alcalina di quest'ultimo dette, per il consueto trattamento, l'acido libero: un liquido oleoso, che aveva il punto d'ebollizione a 222-224°. L'analisi del sale argentario confermò la prevista formola



In questo caso l'apertura dell'anello poteva avvenire in due modi diversi e però all'acido in parola doveva competere una delle due seguenti formole:

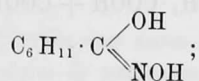


⁽¹⁾ Vedi Berichte, vol. 40, pag. 153 (1907).

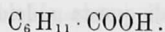
⁽²⁾ P. Sabatier e I. B. Senderens danno il punto di ebollizione a 162-163°.

La questione potè venire subito risolta, perchè il punto d'ebollizione dell'acido da noi ottenuto corrisponde a quello dell'*acido eptanico normale* o *enantico*, che bolle a 223°,5, mentre l'altro, il metilbutilacetico, bolle a 210° (*). L'idrolisi scinde dunque la molecola dal o-metilcicloesano fra il carbonile e l'atomo di carbonio secondario, che porta il metile.

L'estratto etero spogliato, come ora si disse, dall'acido grasso, venne per distillazione con apparecchio deflagmatore liberato dall'etere e dall'alcool. Esso, assieme al prodotto primitivo rimasto inalterato, conteneva anche questa volta prodotti di condensazione, di cui non ci siamo occupati, ed un'aldeide non satura. Anche in questo caso la separazione di quest'ultima doveva apparire assai difficile e però abbiamo creduto opportuno ricorrere alla reazione di Angeli. Il procedimento fu perfettamente analogo a quello descritto a proposito del cicloesano e non fa d'uopo ripeterlo. Dal sale rameico del composto idrossammico dell'aldeide eptenilica, che doveva essere presente nel miscuglio da noi studiato, abbiamo preparato per idrolisi il corrispondente acido eptenilico. A tale scopo il detto sale venne scomposto a freddo con acido solforico diluito e l'acido idrossammico, che si rende libero in forma oleosa, estratto con etere. Esso doveva avere la seguente composizione:

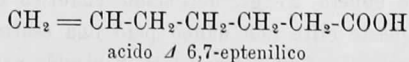


perchè liberato dall'etere ed idrolizzato per prolungata ebollizione con acido solforico al 20% cedette a quest'ultimo l'idrossilammina trasformandosi in un *acido eptenilico*,

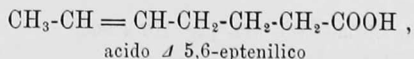


La reazione però non è quantitativa, perchè, distillando il prodotto dell'idrolisi con vapore acqueo, una buona metà ne resta indietro allo stato resinoso. La parte volatile è un olio senza colore, che, separato mediante l'etere e seccato, bolle a 223°. L'analisi dell'acido libero e del suo sale argentario ne confermarono la composizione.

La coincidenza del punto di ebollizione di questo acido con quello dell'acido enantico, rendeva a priori assai probabile che anche esso avesse una catena normale e che però anche per la formazione dell'aldeide, l'apertura dell'anello dell'o-metilcicloesano avvenisse allo stesso punto. Tuttavia rimaneva ancor dubbia la posizione del doppio legame. La scissione poteva condurre ad una delle due seguenti forme:



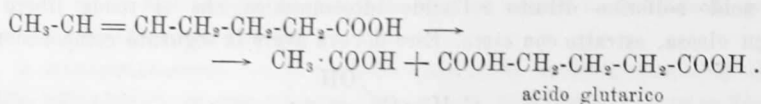
oppure



(* Vedi Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. I, pag. 435.

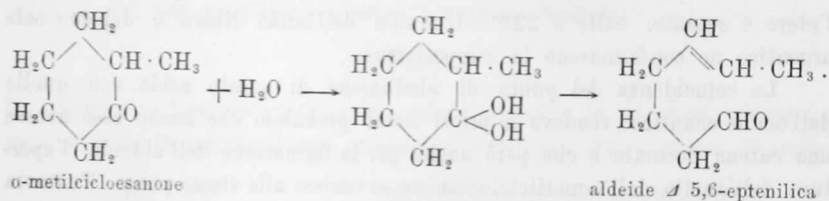
di cui la seconda appariva più probabile. Fortunatamente questi due acidi sono noti, il primo, ottenuto da O. Wallach (¹), bolle a 225-227°; pel secondo Fr. Fichter ed E. Gully (²) danno il punto d'ebollizione a 224-224°. La piccola differenza fra queste costanti, sebbene la seconda coincidesse assai bene con punto d'ebollizione da noi osservato, non permetteva una diagnosi sicura. Seguendo l'esempio di O. Wallach siamo ricorsi però all'ossidazione; quest'ultima doveva condurre nel caso da noi ritenuto più probabile ad acido acetico e glutarico. L'operazione fu eseguita colle norme di O. Wallach (³); cioè ossidando prima a freddo in soluzione alcalina colla quantità voluta di permanganato potassico e poi bollendo con bicromato ed acido solforico per compiere la scissione e l'ossidazione dell'ossiacido formatosi nel primo processo. Estraeendo poi con etere il prodotto, dopo avere scacciato con vapore acqueo gli acidi volatili, si ebbe un residuo cristallino, che, purificato dal benzolo, fondeva a 95-97° ed aveva le proprietà e la composizione dell'*acido glutarico*; l'acido acetico rimase nel benzolo.

L'ossidazione dette dunque il risultato preveduto:



L'elegante reazione scoperta dall'Angeli ci ha permesso dunque non solo di riconoscere la presenza di un'aldeide accanto ad un forte eccesso del chetone della stessa composizione, ma, assai più ancora, di determinare con tutta sicurezza la costituzione di questa aldeide, senza avere la necessità di separarla allo stato libero dal miscuglio in cui era contenuta.

La scissione del o-metilcicloesanone avverrà dunque, probabilmente per un catalitico intervento dell'acqua, nel seguente modo:



Riguardo ai rendimenti dell'idrolisi, diremo che dai 180 gr. di o-metilcicloesanone se ne ebbero 27 gr. dell'acido enantico e circa 14 gr. dell'acido eptenilico. Queste cifre non danno però una esatta misura della avvenuta scissione, perchè il primo era presente in piccola parte anche in forma

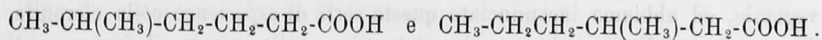
(¹) L. Annalen der Chemie, vol. 312, pag. 207 (1900).

(²) Berichte, vol. 30, pag. 2048 (1897).

(³) Ibid., pag. 208.

di etere etilico, che noi abbiamo trascurato, ed il secondo non equivale all'aldeide direttamente formatasi, perchè, come s'è detto, l'idrolisi dell'acido idrossammico non avviene in modo quantitativo. Malgrado ciò, siccome in tutti i casi abbiamo operato in modo comparabile, si può dire che l'*o*-metilcicloesanoone sembra essere quello in cui l'idrolisi si compie più abbondantemente.

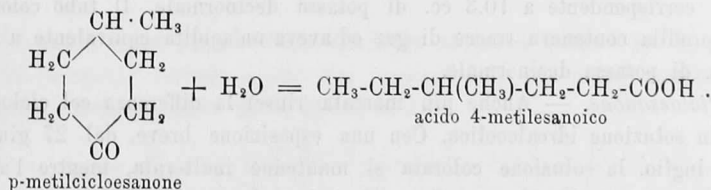
m-Metilcicloesanoone. — Alla luce venne esposta una soluzione di 100 gr. di prodotto in altrettanti di acqua e di alcool. Avviene anche qui la separazione in due strati, la reazione è debolmente acida e l'odore poco modificato e sopra tutto non rancido. L'elaborazione del miscuglio venne fatta come nel caso precedente. Si ebbe soltanto 1 gr. di un'acido *eptanico*, dal punto di ebollizione 215-216°. La sua composizione venne determinata mediante l'analisi del sale argentario. Gli acidi che potevano prodursi nell'idrolisi erano in questo caso i seguenti:



Ora siccome, da quanto ci risulta, non è noto che il primo di essi, cioè l'isoamilacetico, che bolle a 208-210° (1), non è possibile trarre nessuna conclusione bene accertata.

Il prodotto liberato dall'acido *non dava* in questo caso la reazione di Angeli ed oltre ai soliti prodotti di condensazione, che non abbiamo esaminati, era formato prevalentemente dal chetone inalterato.

p-Metilcicloesanoone. — Il composto adoperato bolliva a 169-170° (2). Ne vennero esposti alla luce in complesso 112 gr. in soluzione idroalcolica. Il prodotto ha anche qui il solito aspetto, ma reazione marcatamente acida. Col consueto trattamento si ebbe un *acido eptanico*, dal punto di ebollizione 217-218°, di cui venne analizzato il sale d'argento. Da 68 gr. di chetone se ne ebbero 4,2 gr. In questo caso la scissione idrolitica è univoca e però a questo acido, che crediamo non sia stato ancora descritto, dovrebbe competere la seguente formola:



La reazione di Angeli dette qui un risultato positivo; si ebbe il precipitato del sale rameico dell'acido idrossammico, da cui per idrolisi si ottenne

(1) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. I, pag. 436.

(2) Il punto di ebollizione dato da P. Sabatier e I. B. Senderens è 169°,5.

l'acido eptenilico corrispondente. Ma con scarso rendimento, tanto che di questo non s'è potuto analizzare che il sale d'argento. Il p-metilcicloesano subisce dunque anch'esso la doppia scissione, l'aldeide che ne risulta non dovrebbe avere altra costituzione che la seguente:



ma questa naturalmente non può essere ammessa senza ulteriori prove sperimentali.

INFLUENZA DELLA CLOROFILLA SULL'IDROLISI DEI CHETONI.

Noi ci siamo proposti di studiare le azioni chimiche della luce anche in presenza di catalizzatori e segnatamente di fermenti organici, perchè crediamo che simili osservazioni possono avere qualche interesse per la biologia vegetale, ed abbiamo incominciato questa serie di esperienze colla clorofilla. Questa meravigliosa sostanza, che determina nella pianta il fenomeno di assimilazione, può, massime dopo le ricerche del Willstätter, essere considerata come un catalizzatore.

Per primo caso ci parve opportuno esaminare quale effetto essa potesse esercitare sulla idrolisi fotochimica dei chetoni, che è ora un fenomeno abbastanza bene conosciuto. Il risultato delle nostre esperienze è stato però soltanto questo: che in apparecchi chiusi, cioè fuori del contatto dell'aria la clorofilla impedisce o meglio ritarda l'idrolisi, perchè fa da schermo; essa agisce cioè solamente come materia colorante, assorbendo quei raggi che determinerebbero la scissione idrolitica.

Acetone. — La presenza di clorofilla ritarda l'idrolisi dell'acetone. Esponendo al sole durante i mesi estivo-autunnali in due tubi chiusi, soluzioni di 10 gr. d'acetone in 100 d'acqua, di cui una colorata con clorofilla, proveniente dalla fabbrica di E. Merck, si notò nel tubo incolore una certa pressione proveniente dal metano ed una acidità, per l'acido acetico che si forma, corrispondente a 10,3 cc. di potassa decinormale. Il tubo colorato con clorofilla conteneva tracce di gaz ed aveva un'acidità equivalente a soli 2,3 cc. di potassa decinormale.

Cicloesano. — Anche più marcata riuscì la differenza col cicloesano in soluzione idroalcolica. Con una esposizione breve, dal 27 giugno al 16 luglio, la soluzione colorata si mantenne inalterata, mentre l'altra era decisamente acida ed aveva il caratteristico odore rancido. Con una esposizione prolungata per 4 mesi ed operando su 5 gr. di cicloesano, si ebbe, senza clorofilla, un'acidità di 34,5 cc. e con clorofilla una acidità corrispondente a soli 4 cc. di potassa decinormale.

Mentone. — In questo caso abbiamo creduto più opportuno di dosare invece dell'acido decilico, che è assai debole, l'aldeide che pure si produce

nell'idrolisi, cioè il mentocitronellale (1). I tubi esposti durante il periodo luglio-ottobre contenevano ciascuno in soluzione idroalcolica 10 gr. di mentone; uno di essi era colorato con clorofilla. Dopo l'insolazione, il contenuto dei tubi venne portato a 100 cc. ed in 90 di questi si fece il dosaggio dell'aldeide col metodo di Angeli. Venne pesato il composto rameico dell'acido idrossammico. Dalla soluzione senza clorofilla se ne ottennero 1,8 gr., da quella colorata con clorofilla invece appena 0,1 gr.

Quale interesse possano avere queste osservazioni per la fisiologia vegetale non è qui il luogo di ricercare.

Per ultimo sentiamo il dovere di esprimere al dott. Mario Forni i nostri ringraziamenti per il valido aiuto che ebbe a prestarci in questa ricerca.

Fisica. — *Contributo allo studio delle correnti termoelettriche.*

Nota del Corrispondente M. CANTONE.

Per uno studio che mi proponevo di fare sulle correnti termoelettriche fui condotto ad applicare le leggi di Kirchhoff ad un sistema di fili in derivazione fra due punti di concorso tenuti a temperature diverse: credo opportuno riassumere qui i risultati relativi a siffatta disposizione, ed esporre alcune deduzioni sulla natura delle correnti termoelettriche.

Mi riferisco per semplicità ad un sistema di 5 fili, e mi servo delle notazioni ordinarie, avvertendo che per le intensità assumo come senso positivo quello che va da una determinata saldatura all'altra, e che in ogni maglia la forza elettromotrice E deve essere considerata uguale a quella che si avrebbe in un circuito formato esclusivamente dei due fili che individuano la maglia stessa.

Partiremo dalle relazioni:

$$i_1 r_1 - i_2 r_2 = E_{12} \quad i_1 r_1 - i_3 r_3 = E_{13} \quad i_1 r_1 - i_4 r_4 = E_{14} \quad i_1 r_1 - i_5 r_5 = E_{15}$$

$$i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 = 0,$$

dalle quali, moltiplicando rispettivamente le prime quattro per il prodotto delle resistenze escluse quelle che compariscono nei primi membri, sommando e tenendo conto della quinta si ha:

$$i_1 = \frac{E_{12} r_3 r_4 r_5 + E_{13} r_2 r_4 r_5 + E_{14} r_2 r_3 r_5 + E_{15} r_2 r_3 r_4}{r_1 r_2 r_3 r_4 + r_2 r_3 r_4 r_5 + r_3 r_4 r_5 r_1 + r_4 r_5 r_1 r_2 + r_5 r_1 r_2 r_3} =$$

$$(1) \quad = \frac{1}{r_1} \cdot \frac{\frac{E_{12}}{r_2} + \frac{E_{13}}{r_3} + \frac{E_{14}}{r_4} + \frac{E_{15}}{r_5}}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} + \frac{1}{r_5}} = \frac{1}{r_1} \frac{\sum E_{1n}}{\sum \frac{1}{r_n}}$$

(1) Vedi la nostra già citata Nota a pag. 840.