

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.

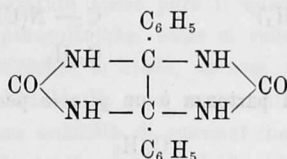
Seduta del 15 marzo 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

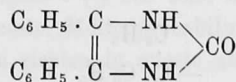
Chimica. — *Azione dell'acido benzilico sopra la dimetilurea.*  
Nota del Corrispondente A. ANGELI (1).

Quasi vent'anni addietro, facendo reagire il benzile sopra l'urea ottenni una sostanza alla quale spetta la struttura:



analoga a quella che per primo stabilì il prof. Ugo Schiff per il prodotto che egli preparò dal gliossale (2).

Come allora ho posto in rilievo (3), tale composto fornisce facilmente un derivato biacetilico e facendo reagire l'anidride acetica a temperatura elevata, un residuo dell'urea viene staccato dalla molecola con formazione di un nuovo prodotto al quale ho assegnata la costituzione:

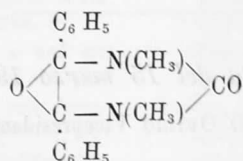


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) Liebig's Annalen 189, 157.

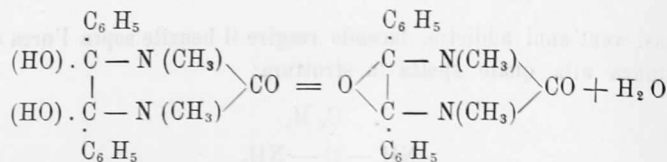
(3) Gazzetta chimica, XIX (1899), 563.

da quel tempo ho abbandonato questo argomento di studio e non ci sarei più ritornato sopra se non me ne avesse data occasione un lavoro comparso recentemente del prof. H. Biltz <sup>(1)</sup>, il quale dopo aver confermati i risultati delle mie esperienze, ha estesa la medesima reazione alle uree sostituite. Egli trova che in questo caso una molecola di benzile, invece che con due, reagisce con una molecola dell'urea soltanto, e nel caso della dimetilurea simmetrica arriva ad un composto al quale assegna la struttura di un ossido:

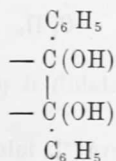


Secondo l'autore, questa formola verrebbe anche giustificata dal fatto che la sostanza presenta una grande stabilità rispetto ai mezzi ossidanti e che non reagisce con la fenilidrazione nè con l'idrossilamina.

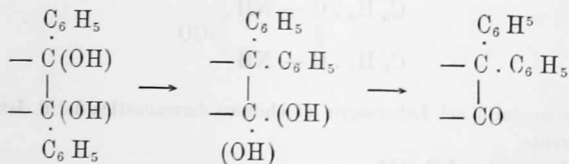
A me però è sembrato che tali argomenti in questo caso sieno di valore molto dubbio, ed il sospetto intorno all'esattezza della formola accennata si è accresciuto nel vedere che la stessa sostanza venne anche preparata per disidratazione del composto:



Infatti il prodotto di partenza è un *glicole* perchè contiene la catena:

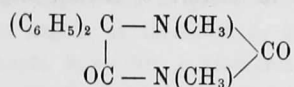


e non bisogna dimenticare che i glicoli possono perdere acqua anche in altra maniera, vale a dire per scambio di un fenile con un ossidril, possono subire la trasposizione pinacolonica:



<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXXX (1907), 4806; XXXXI (1908) 167.

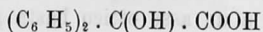
In tal caso, al prodotto di condensazione fra benzile e dimetilurea, invece della formola prima riferita, dovrebbe competere l'altra:



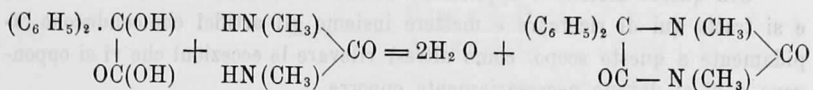
secondo la quale sarebbe da considerarsi come una idantoina.

Non mi è stato difficile dare la dimostrazione diretta che al composto spetta realmente la costituzione rappresentata da quest'ultima formola.

Invece che far reagire sopra la dimetilurea il benzile, io ho fatto reagire l'acido benzilico



il quale si può considerare derivato dal primo precisamente in seguito ad una trasposizione pinacolinica; l'acido e l'urea vengono riscaldati lentamente fino verso 210° e la condensazione si compie in modo assai netto:



Ricristallizzato dall'alcool, il prodotto così ottenuto si mostrò perfettamente identico a quello preparato dal benzile: fonde alla stessa temperatura ed alla medesima temperatura fonde pure il miscuglio delle due sostanze.

Le trasformazioni pinacoliniche, come si vede, si compiono molto più spesso di quanto generalmente si crede, ed esse sono meritevoli di attirare tutta l'attenzione dei chimici. A mio avviso in tale maniera si possono spiegare chiaramente una quantità di reazioni che a prima vista appaiono alquanto oscure; p. e. la trasformazione dell'acido tartarico in acido ossalacetico, la formazione dell'acido benzilico dal benzile prima accennata (ammettendo la formazione di idrati intermedi) la formazione dell'acido amigdalico dal fenilgliossal, la formazione di ftalide dalla dialdeide ortoftalica ecc. ecc. Tali trasformazioni hanno senza dubbio una grande importanza anche nei processi biologici, quando si tratta di sostanze zuccherine, che del pari si possono considerare come glicoli; in tal modo si può intendere bene il processo di « accumulazione di ossigeno » <sup>(1)</sup> non solo, ma anche p. e. la formazione dell'acido citrico dal glucosio. Molto probabilmente anche la trasposizione delle ossime di Beckmann rientra in questo stesso gruppo di reazioni. In alcuni casi ed in determinate condizioni la reazione procede analogamente quando si tratti di due molecole separate; p. e. la trasformazione dell'al-

<sup>(1)</sup> A. v. Baeyer, Berliner Berichte III (1870), 63. Buchner e Meisenheimer, ibid. XXXVII (1904), 421.

deide benzoica, scoperta da Cannizzaro, in acido benzoico ed alcool benzilico, simile a quella che presentano molti composti inorganici, p. e. la trasformazione degli ipocloriti in cloruri e clorati, degli ipofosfiti in idrogeno fosforato e fosfati ecc.

*Cristallografia — Determinazione degli indici principali di rifrazione di un cristallo a due assi ottici mediante il metodo della riflessione luminosa.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Nella mia Nota <sup>(1)</sup> precedente io dimostrai che in tesi generale un piano riflettente di un cristallo a un asse ottico basta per determinare i due indici principali di rifrazione mediante il metodo della riflessione e facendo uso degli azimut di polarizzazione del raggio incidente e del raggio riflesso. Poche eccezioni si fanno a questo metodo generale, quando cioè la normale al piano riflettente fa un piccolo angolo con l'asse ottico.

Ora questo metodo è applicabile anche ai cristalli a due assi ottici; e si tratta qui di ricercare e mettere insieme gli artifici che conducono rapidamente a questo scopo, come altresì rilevare le eccezioni che vi si oppongono e vi si devono necessariamente opporre.

Io riprendo le espressioni di Mac Cullagh che danno gli azimut uniaxiali  $\varepsilon$  e  $\varrho$  in funzione di  $\mathcal{J}_1$  e  $\mathcal{J}_2$ , angoli di polarizzazione dei raggi rifratti per rispetto al piano di incidenza, di  $i$ ,  $r_1$  e  $r_2$ , angoli di incidenza e di rifrazione, e finalmente delle due piccole quantità  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , angoli che i raggi rifratti, fanno con le normali delle loro rispettive onde piane.

Le espressioni (3) <sup>(2)</sup> sono dunque le seguenti:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{tag } \varepsilon_1 = \cos(i - r_1) \text{tag } \mathcal{J}_1 \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i + r_1) \cos \mathcal{J}_1} \text{tag } \tau_1, \\ \text{tag } \varrho_1 = -\cos(i + r_1) \text{tag } \mathcal{J}_1 \pm \frac{\text{sen}^2 r_1}{\text{sen}(i - r_1) \cos \mathcal{J}_1} \text{tag } \tau_1, \\ \text{tag } \varepsilon_2 = \cos(i - r_2) \text{tag } \mathcal{J}_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i + r_2) \cos \mathcal{J}_2} \text{tag } \tau_2, \\ \text{tag } \varrho_2 = -\cos(i + r_2) \text{tag } \mathcal{J}_2 \pm \frac{\text{sen}^2 r_2}{\text{sen}(i - r_2) \cos \mathcal{J}_2} \text{tag } \tau_2. \end{array} \right.$$

Trattandosi di cristalli a due binormali, avremo da considerare innanzi tutto i due casi speciali seguenti: 1)  $\mathcal{J}_1 = 0$  ovvero  $\mathcal{J}_2 = 90^\circ$  e 2)  $\mathcal{J}_2 = 0$  ovvero  $\mathcal{J}_1 = 90^\circ$ .

<sup>(1)</sup> Rendiconti R. Acc. dei Lincei, 1907, sem. 2<sup>o</sup>, pag. 668.

<sup>(2)</sup> Op. cit., pag. 670.