

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° 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.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

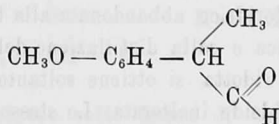
Chimica. — *Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

Nella Nota pubblicata l'anno passato in questi Rendiconti (2), ho descritto due nuovi glicoli isomeri



che si ottengono per ossidazione coll'acetato mercurico dell'anelolo, e dimostravo che l'isomeria era geometrica, perchè mediante eterificazione coll'anidride acetica e successiva saponificazione, riuscivo a trasformare la modificazione del glicole  $\alpha$  fusibile a 62-63°, in quella  $\beta$  fusibile a 114-115°.

Quest'ultima modificazione, che pare la più stabile, riscaldata con piccola quantità di cloruro di zinco, dà un prodotto di disidratazione che il dott. Paolini ed io caratterizzammo come aldeide p-metossidrocinnamica (3), perchè dava la nota reazione Angeli-Rimini, caratteristica delle aldeidi, coll'acido solfinidrossilaminico del Piloty, mentre i punti di fusione dell'ossima, del semicarbazone ed il comportamento all'ossidazione la differenziavano nettamente dall'isomero 2.p-ossimetil-fenilen-3-propanal



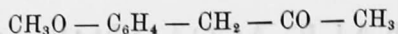
preparata da Bougault.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico dell'Università di Roma.

(2) Rend. Acc. Lincei, t. XVI, ser. 5ª, pag. 477.

(3) Atti Acc. Lincei, 1905, 515 e Gazz. chim. ital. 36, 1906, pag. 237.

Nel febbraio dell'anno passato Tiffeneau e Daufresne <sup>(1)</sup> per ebollizione con acido solforico al 20 % dello stesso glicole  $\beta$  ottennero un prodotto di disidratazione  $C_{10}H_{12}O_2$  che considerano invece come anisilchetone



perchè dà un semicarbazone p. f. 182°, mentre il semicarbazone da noi preparato fonde a 174-175°.

Se i due chimici francesi avessero applicata al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini si sarebbero accorti che l'interpretazione da loro escogitata della reazione non regge all'esperienza, perchè il prodotto di disidratazione non è un *chetone* ma un'aldeide.

Ho ripetuto e riferisco in questa Nota una serie di esperienze fatte allo scopo di riconfermare che *il prodotto di disidratazione dei glicoli derivanti dell'anetolo è un'aldeide* ed inoltre ho cercato di dimostrare che *questo è l'unico prodotto che si forma*.

Ho tentato dapprima di ottenere per via sintetica l'aldeide p-metossidrocinnamica, per poterla confrontare col mio prodotto di disidratazione, ma ho trovato ostacoli insuperabili nell'esecuzione. Ho preparato perciò l'aldeide p-metossicinnamica condensando, col processo di M. Scholtz ed A. Wiedemann <sup>(2)</sup>, l'aldeide anisica coll'acetaldeide in presenza di idrato sodico, ed ho potuto accertare l'esattezza dei loro risultati. Ho verificato la purezza dell'aldeide, oltre che dal p. f. 59°, trasformandola in semicarbazone cristallizzato in belle laminette splendenti, leggermente colorate in giallo se si ha dalla soluzione benzolica, invece in begli aghi setacei dall'alcool. È poco solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nell'etere acetico; si scioglie bene nell'acido acetico glaciale. Fonde con decomposizione a 202-203° (term. Anschutz) cominciando ad ingiallire a 195°. La determinazione dell'azoto, N % 10,12 calc. 19,18, confermò la purezza del prodotto.

Se l'aldeide viene idrogenata con zinco ed acido acetico, la reazione si porta anche sul gruppo aldeidico, perchè il composto oleoso che si ottiene, non reagisce più colla semicarbazide, perciò ho tentato di idrogenare l'acetalio corrispondente, ma tanto col metodo di Fischer ed Erwin Hoffa <sup>(3)</sup> quanto col metodo di L. Claisen non sono riuscito ad ottenere tale composto. L'aldeide p-metossicinnamica disciolta in 4 p. di alcool metilico anidro contenente 1 % di acido cloridrico, abbandonata alla temperatura ordinaria per 8 a 10 giorni si resinifica e colla distillazione del solvente, anche a bassa temperatura a pressione ridotta, si ottiene soltanto resine peciose e rimane una certa quantità di aldeide inalterata. Lo stesso risultato ho ottenuto col

<sup>(1)</sup> Compt. Rend. Acc. 144, 1907, 1354.

<sup>(2)</sup> Berl. ber. 36, 1903, 853.

<sup>(3)</sup> Berl. ber. 31, 1898, 1989.

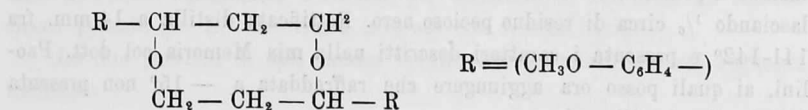
procedimento di Claisen <sup>(1)</sup> coll'etere ortoformico, adoperando come catalizzatore una traccia di acido cloridrico. L'aldeide però dà coll'acido del Piloty, il sale di rame dell'acido idrossamico corrispondente secondo la reazione Angeli-Rimini, ma nello stesso tempo una notevole quantità di aldeide si resinifica; infatti 1 gr. mi ha dato circa gr. 0,5 di sale ramico, mentre la teoria sarebbe gr. 1,5. Dalla parte resinosa potei separare col cloridrato di semicarbazide una piccola quantità di aldeide inalterata. Il sale di rame dell'acido idrossamico sciolto in acido cloridrico diluito dà colla soluzione di cloruro ferrico la colorazione violetta caratteristica.

Fallito il tentativo sintetico ho seguito quantitativamente la reazione Angeli-Rimini sui due prodotti disidratati dei glicoli dell'acetolo.

Per mettermi nelle stesse condizioni nelle quali hanno operato Tiffeneau e Daufresne ho ottenuto la disidratazione dei due glicoli mediante ebollizione prolungata con soluzione al 20 % di acido solforico, ed i risultati ottenuti si possono riassumere nelle seguenti conclusioni.

1°. Tanto il glicole  $\alpha$  quanto il  $\beta$  danno come prodotto di disidratazione un liquido che distilla, dopo ripetute rettificazioni nel vuoto, a 136-137° a 10 mm., 141-142° a 14 mm. <sup>(2)</sup>. Contemporaneamente si forma da tutti e due i glicoli una piccola quantità, circa 2 gr. da 60 gr. di glicole, di una sostanza bianca cristallizzata in bei prismetti microscopici fus. a 181-182°, che l'analisi dimostrò essere un isomero del liquido prodotto principale e di cui il peso molecolare determinato crioscopicamente colla soluzione benzolica, portò alla formola  $(C_{10}H_{12}O_2)_2$  di un dimero. In questo composto la funzione aldeidica è scomparsa, nè l'aggruppamento delle due molecole è avvenuto come nella formazione del benzoïno dall'aldeide benzoïca, perchè esso non reagisce colla semicarbazide.

Si è indagato, con risultato negativo, se la condensazione fosse avvenuta con formazione di etere, ma il composto resiste alla saponificazione coll'etilato sodico. Si è escluso parimenti un concatenamento etilenico, con formazione di ossidrili, perchè il composto non assorbe bromo in soluzione acetica, nè da derivati benzoïlici mediante la benzoïlizzazione col processo Einhorn <sup>(3)</sup>; perciò per esclusione si arriva ad uno schema



contenente i 2 at. di ossigeno sotto forma di ossido alchilico. *I prodotti di disidratazione dei due glicoli dell'acetolo sono quindi identici.*

<sup>(1)</sup> Berl. ber. 29, 1896, 1005 e 40, 1907, 3903.

<sup>(2)</sup> Nella Memoria citata col dott. Paolini s'era trovato 132-135° a 10 mm.

<sup>(3)</sup> Liebig's Ann. 301, 95.

2°. I semicarbazoni dei due prodotti sono identici, e cristallizzati frazionatamente dall'alcool si dimostrano costituiti dello stesso ed identico prodotto perchè le diverse frazioni mantengono lo stesso p. f. 175-176°.

3°. La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilamminico del Piloty ha luogo in modo incompleto, perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato, come ha luogo nel caso dell'aldeide p-metossicinnamica. Nel residuo, separato il sale di rame dell'acido idrossamico, si può mediante la semicarbazide recuperare l'aldeide inalterata e questa ha le proprietà del composto primitivo e sottoponendola di nuovo alla reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, si ha nuovamente una seconda porzione di sale ramico, resine ed aldeide inalterata, che dà una nuova porzione di semicarbazone p. f. 175-176°, che frazionato per cristallizzazione dell'alcool si dimostra una sostanza unica. Da queste esperienze sono autorizzato a concludere che *l'aldeide ottenuta nella disidratazione dei due glicoli è una sostanza unica.*

4°. Non ho potuto completare lo studio del sale ramico dell'acido idrossamico per difetto di materiale, perchè all'idrolisi, almeno nelle condizioni tentate, si resinifica in gran parte e dei prodotti di decomposizione ho potuto soltanto caratterizzare l'acido anisico ed una sostanza cristallizzata azotata di cui non ho potuto finora stabilire in modo indiscutibile la composizione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### I.

##### *Disidratazione del $\beta$ -glicole dell'anelolo.*

Gr. 30 circa di  $\beta$ -glicole fusibile a 114-115° si fanno bollire a ricadere per 5 ore con gr. 160 di acido solforico al 20 %, indi, dopo raffreddamento, si estrae con etere l'olio giallo-rossastro che si è separato. Distillato l'etere rimane come residuo un olio che lentamente deposita una piccola quantità di sostanza cristallina, deposito che dopo alcuni giorni è completato. Questa sostanza verrà descritta e studiata in seguito, perchè è identica a quella che si separa nella disidratazione del  $\alpha$ -glicole: la quantità di essa è piccola, pesa circa 1 gr. La parte oleosa viene sottoposta alla distillazione a pressione ridotta; distilla a 14 mm. in massima parte fra 140-145°, lasciando  $\frac{1}{6}$  circa di residuo peccioso nero. Rettificata distilla a 14 mm. fra 141-142° e presenta i caratteri descritti nella mia Memoria col dott. Paulini, ai quali posso ora aggiungere che raffreddata a — 15° non presenta indizio di cristallizzazione.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1884 sostanza CO<sub>2</sub> gr. 0,5024 H<sub>2</sub>O gr. 0,1282

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C	72,72	73,17
H	7,56	7,32

*Semicarbazone.* Gr. 1 di aldeide dettero gr. 1,22 (teorico 1,24) di composto, che cristallizzato frazionatamente dall'alcool presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione 175-176°. Cristallizza in belle laminette come è stato descritto nella Memoria pubblicata col dott. Paolini.

*Reazione Angeli-Rimini.* Siccome da saggi preliminari si era accertato che la trasformazione dell'aldeide in acido idrossamico col composto idrossilaminico del Piloty non avviene completa, ma con parziale resinificazione dell'aldeide, mentre una notevole quantità di essa rimane inalterata, si seguì quantitativamente la reazione.

Gr. 7 di aldeide, sciolta in alcool assoluto, si aggiunse di cm<sup>3</sup> 66,5 di soluzione doppio normale di idrato potassico, indi si aggiunse tanto alcool assoluto fino ad ottenere soluzione limpida e poco alla volta, agitando e raffreddando gr. 7,35 di acido del Piloty. La soluzione assume color giallo-rosso che va man mano aumentando d'intensità; dopo 24 ore si distilla l'alcool a b. m.; si separa un olio giallo-rosso che viene estratto con etere. La soluzione eterea lascia alla distillazione un olio che pesa gr. 4,5.

La parte acquosa alcalina viene scaldata a b. m. per eliminare l'etere, indi filtrata da un po' di sostanza resinosa e resa leggermente acida con acido acetico, viene trattata con leggero eccesso di soluzione satura a freddo di acetato ramico. Si produce subito un precipitato fioccoso di color verde bottiglia che poco a poco diventa polverulento. Dopo 24 ore si filtra. Si lava prima con acqua fredda, indi con alcool ed infine con etere, solventi nei quali è quasi insolubile<sup>(1)</sup>; si dissecca nel vuoto sull'acido solforico. Il peso del sale è di gr. 1,8.

L'olio estratto con etere si distilla a pressione ridotta; la maggior parte distilla a 10 mm. verso i 140°, ma durante la distillazione succede decomposizione, perchè il liquido passa lattiginoso per acqua che distilla. La parte distillata, dopo che si è chiarificata col riposo e filtrata per filtro asciutto, raffreddata a — 15° si conserva liquida e pesa gr. 2,8.

Su di essa si ripeté l'azione dell'acido solfoidrossilaminico di Piloty, nelle stesse condizioni su descritte; si poté avere altri gr. 0,7 di sale ramico dell'acido idrossamico e rimase per distillazione dell'etere un residuo oleoso pesante gr. 1,8 che venne lavorato con semicarbazide.

Le due porzioni di sale ramico riunite vennero analizzate col seguente risultato:

Gr. 0,2311 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,0668 di CuO. Giova avvertire che anche con riscaldamento lento non si evita la deflagrazione.

(<sup>1</sup>) Il composto può dirsi praticamente insolubile, tuttavia le acque di lavaggio danno la caratteristica colorazione violetta col cloruro ferrico.

Gr. 0,2375 sostanza dettero cm<sup>3</sup> 11,3 di azoto a 23° ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 758.

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> Cn
Cn %	23,09	24,77
N %	5,33	5,46

Traccia minima di detto sale sciolto in acido cloridrico diluito dà col cloruro ferrico intensa colorazione viola.

Il semicarbazone ottenuto dalla parte oleosa ultima, depurato per cristallizzazione dall'alcool, cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175° (term. Anschutz); il suo peso ascende a gr. 1,6.

Dalla esperienza descritta si deduce quindi che da gr. 7 di C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, anidride del glicole dell'inetolo CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHOH-CHOH-CH<sub>3</sub> si ottenne gr. 2,5 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 1,59 di anidride, ma l'ottenere nel secondo trattamento coll'acido del Piloty il sale ramico dell'acido idrossamico e nella parte inattaccata il semicarbazone colle stesse proprietà che ha quello del composto primitivo mi autorizza a concludere che il prodotto C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> di disidratazione del glicole è una sostanza unica ed è un'aldeide perchè dà il composto idrossamico che un chetone come pretendono i sigg. Tiffenau e Daufresne non potrebbe dare e difatti non dà effettivamente come ho dimostrato nella Nota: *Sui 1-ossimetil-p-fenil 1,2-propilenglicoli stereoisomeri* (1).

Un'altra esperienza fatta nelle stesse condizioni dette il seguente risultato.

Gr. 6,43 di aldeide lavorata coll'acido del Piloty dettero gr. 1,18 di sale ramico corrispondente a gr. 0,74 di aldeide e dal residuo etereo si ottenne, col cloridrato di semicarbazide, gr. 3,3 di semicarbazone fus. a 175° corrispondente a gr. 2,45 di aldeide inalterata.

## II.

### *Disidratazione del α-glicole dell'inetolo.*

Gr. 60 circa di glicole fusibile a 62-63° si sciolgono a caldo in gr. 200 di acido solforico al 20% e si fanno bollire a ricadere per 6 ore, indi, dopo raffreddamento, si estrae l'olio giallo separatosi con etere. Il residuo della distillazione dell'etere è un olio giallo, pesante circa gr. 53, che col riposo alla temperatura ordinaria lascia depositare una piccola quantità di sostanza cristallizzata. L'olio si lasciò per qualche giorno alla temperatura dell'ambiente, 10-15°, fino a che il deposito cristallino fosse completato, indi decantato, si sottopose alla distillazione frazionata a pressione ridotta.

(1) Rend. Lincei, 1907, 478.

La quantità di sostanza cristallina ammonta a circa gr. 2 e verrà in seguito descritta.

La parte oleosa distilla a 27 mm. in massima parte fra 150-156°, lasciando una certa quantità, circa  $\frac{1}{6}$  di residuo peccioso nero. Sottoposta a ripetute rettificazioni si raccoglie in massima parte in una porzione bollente a 10 mm. fra 136-137°, che si presenta in un liquido leggermente giallognolo di un debole odore aromatico; raffreddato a  $-15^\circ$  si conserva liquido e non accenna a cristallizzare.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2574 sostanza dettero  $\text{CO}_2$  gr. 0,686 —  $\text{H}_2\text{O}$  gr. 0,1732.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$
C	72,69	73,17
H	7,47	7,32

*Semicarbazone.* Gr. 1,67 della sostanza dettero gr. 2,1 di semicarbazone (teorico gr. 2,25), che ricristallizzato ripetutamente e frazionato dall'alcool, presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione di 174-176°, il che unito agli altri fatti che descriverò in seguito, serve a dimostrare l'omogeneità della sostanza.

Il semicarbazone cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175-176° (term. Anschutz) ed all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2328 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero  $\text{cm}^3$  38 di azoto a 18° e 768 mm. a 0°.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
N %	19,05	19,00

*Reazione Angeli-Rimini.* Riassumo per brevità i dati sperimentali, rimandando per il dettaglio dell'esperienze a quanto ho scritto per il  $\beta$ -glicole.

Gr. 25 di aldeide proveniente dal  $\alpha$ -glicole dettero gr. 5,7 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 3,6 di aldeide; dall'estratto etero, lavorato con cloridrato, di semicarbazide si ottennero gr. 16,65 di semicarbazone corrispondenti a gr. 9,05 di aldeide. Il semicarbazone si cristallizzò frazionatamente dall'alcool e delle diverse frazioni si determinò il punto di fusione, che si constatò sempre di 175-176° (term. Anschutz) per ogni frazione. Le diverse frazioni riunite si idrolizzarono per riscaldamento a 100° in autoclave con acido cloridico diluito; l'aldeide rimessa in libertà distilla a 11 mm. fra 140-141° e raffreddata a  $-15^\circ$  di conserva limpida e non accenna a cristallizzazione.

Gr. 7,8 di quest'aldeide recuperata, dettero per trattamento coll'acido del Piloty, gr. 1,3 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 0,84 di aldeide e gr. 4,73 di semicarbazone corrispondenti a gr. 3,5 di



aldeide. Il semicarbazone cristallizzato dall'alcool ha il punto fusione 175-176° (term. Anschutz).

Le due porzioni di sale ramico riunite dettero all'analisi dell'azoto il seguente risultato:

Gr. 0,2828 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero cm<sup>3</sup> 14,5 di azoto a 23° e 761 mm. a 0°.

	Trovato	Calcolato
N %	5,77	5,46

Da queste esperienze risulta evidente che il composto C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> ottenuto per disidratazione del β-glicole dell'antolo è un aldeide ed è un composto unico identico a quello risultante dalla disidratazione dell'α-glicole.

### III.

#### *Idrolisi del sale di rame dell'acido idrossamico.*

Ho tentato di idrolizzare in diverse condizioni questo sale di rame, ma finora non sono riuscito a caratterizzare tutti i composti che contemporaneamente si formano. Oltre a grandi quantità di resine si produce una piccola quantità di acido anisico che ho caratterizzato colla combustione e col punto di fusione. L'acido non era completamente depurato perchè era un po' colorato; fondeva fra 181-182°, mentre l'acido anisico puro fonde a 184° e dava all'analisi:

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C %	62,18	63,12
H %	5,62	5,26

Accompagna l'acido anisico una piccola quantità di sostanza contenente azoto, cristallizzata in belle lamine splendenti fondenti verso i 150°, la cui composizione corrisponde alla formola C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>.

	Trovato	Calcolato
C	46,00	45,85
H	4,79	4,45
N	8,69	8,91

Sulla funzione e costituzione di essa non posso per ora fare alcuna considerazione.

IV.

*Polimero dell'aldeide C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.*

Le due frazioni di composto cristallizzato che si sono deposte dalle aldeidi gregge provenienti dalla disidratazione dei due glicoli dell'inetolo, presentano lo stesso punto di fusione 178-180°, quindi vennero riunite e ricristallizzate ripetute volte dall'alcool assoluto bollente, fino a costanza del punto di fusione.

La sostanza pura cristallizza in bei prismetti microscopici, bianchi; insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool bollente e pochissimo nel freddo; è abbastanza solubile nel benzolo freddo (circa 2%), di più nel benzolo bollente. Fonde senza decomorsi a 181-182° (term. Auschutz).

L'analisi dette il seguente risultato:

I Sostanza	gr. 0,1983	CO <sub>2</sub> gr.	0,5284	H <sub>2</sub> O gr.	0,1342
II " "	" 0,1439	" "	0,3826	" "	0,0989
	Trovato			Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
	I	II			
C	72,67	72,51		73,17	
H	7,51	7,63		7,32	

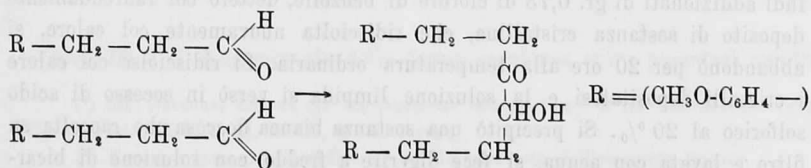
La determinazione crioscopica del peso molecolare nel benzolo dette il seguente risultato:

Conc. 1,68	Ab. term. 0°,25	P. M.	Trovato 336	Calcolato per (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>n</sup> 328
------------	-----------------	-------	-------------	--

Di confronto si fece una determinazione crioscopica nel benzolo del peso molecolare dell'aldeide derivante dall'α-glicole:

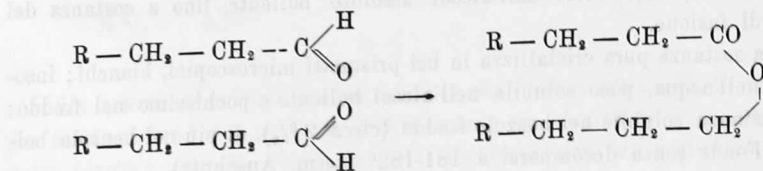
Conc. 2,944	Ab. term. 0°,90	P. M.	Trovato 163	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 164
-------------	-----------------	-------	-------------	--

Per dimostrare se il modo di concatenamento delle due molecole fosse avvenuto come pel benzoino dall'aldeide benzoica



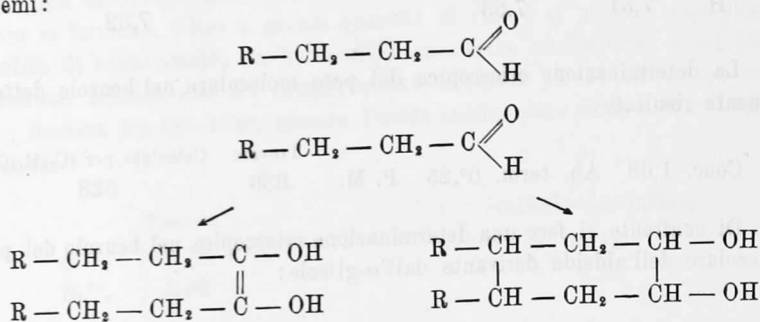
si sospesero gr. 0,75 del polimero in 30 a 35 gr. di alcool a 95 % e si aggiunsero di una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,25 di cloridrato di semicarbazide e gr. 0,25 di acetato potassico, indi si fece bollire a ricadere il tutto fino a soluzione completa. Col raffreddamento cristallizzarono gr. 0,65 di sostanza inalterata che fonde a 180-181° ed un'altra piccola quantità, presentante lo stesso punto di fusione, si ricava dalle acque madri.

Il concatenamento rappresentato dallo schema :



è escluso perchè gr. 0,5 di composto fatti bollire per 4 a 6 ore con 20 o 25 cm<sup>3</sup> di alcool assoluto addizionato di un leggero eccesso di etilato sodico, non vengono alterati per niente e si riottiene nella stessa quantità il composto primitivo collo stesso p. f. 180-181°.

Un concatenamento che dia origine a nuclei aliciclici con formazione di ossidrili o a legami etilenici, come sarebbero quelli rappresentati dagli schemi :



non venne confermato dall'esperienza. Il dimero in soluzione acetica non assorbe bromo, e un tentativo di benzoilizzazione col metodo Einhorn ha dato risultato negativo.

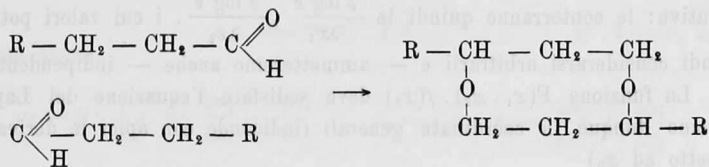
Gr. 0,85 di composto disciolti in cm<sup>3</sup> 9 di piridina a blando calore, indi addizionati di gr. 0,73 di cloruro di benzoile, dettero col raffreddamento deposito di sostanza cristallina, che ridisciolta nuovamente col calore, si abbandonò per 20 ore alla temperatura ordinaria. Si ridisciolse col calore i cristalli depositatosi e la soluzione limpida si versò in eccesso di acido solforico al 20 %. Si precipitò una sostanza bianca fioccosa che raccolta su filtro e lavata con acqua, si fece digerire a freddo con soluzione di bicar-

bonato di sodio in eccesso. Si lavò in seguito il residuo insolubile con acqua, si asciugò su carta e si disseccò nel vuoto sull'acido solforico. Il peso di essa è gr. 0,83; fonde a 181-182° ed all'analisi dette:

	Trovato	Calcolato
C	72,72	73,17
H	7,58	7,32

Il che dimostra essere la sostanza primitiva inalterata.

Per esclusione si deve ritenere che i due atomi di ossigeno del dimero dell'aldeide siano sotto forma di ossido alchilico come ad es. nello schema:



**Matematica.** — *Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale  $F(x_1, x_2) f(x_3)$ .* Nota di F. A. DALL'ACQUA, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Argomento di questa Nota è una generalizzazione di un notissimo problema di Lamè <sup>(1)</sup>, e può enunciarsi così:

« Determinare l'elemento lineare di una varietà con tre dimensioni in « guisa che l'equazione del Laplace ammetta un integrale della forma «  $F(x_1, x_2) f(x_3)$ , dove F contiene due ed f una costante, arbitrarie e non « moltiplicative ».

Qui ed in seguito, sempre, indico con lettere latine maiuscole le funzioni indipendenti da  $x_3$ , con lettere latine minuscole quelle indipendenti da  $x_1, x_2$  <sup>(2)</sup>, con lettere greche tutte le altre.

I risultamenti cui giungo sono i seguenti, abbastanza semplici:

« Esistono due tipi per il quadrato dell'elemento lineare della varietà « cercata, tipi che si possono scrivere rispettivamente

$$\begin{aligned}
 ds^2 &= \left[ \sum_{h,k}^2 (qA_{hk} + rB_{hk} + sC_{hk}) dx_h dx_k \right] + (DH dx_3)^2 \\
 ds^2 &= \lambda \sum_{h,k}^2 A_{hk} dx_h dx_k + (\lambda B dx_3)^2
 \end{aligned}$$

« dove  $H^2$  è il discriminante della forma racchiusa entro parentesi quadra.

<sup>(1)</sup> Cfr. Darboux, *Leçons sur les Systèmes orthogonaux et les Coordonnées curvilignes*. Paris, 1898, L. II, C. III, § 121 e segg.

<sup>(2)</sup> Eccezion fatta per i coefficienti  $a_{rs}$  del quadrato dell'elemento lineare.