

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

che si ha dalle precedenti. Variando poi la capacità del condensatore terminale si avrà il mezzo di determinare lo stesso rapporto in condizioni svariate * (1).

Chimica. — *Azione della aldeide benzoica sopra il derivato ammoniacale dell'acido deidroacetillevulinico.* Nota di G. MAGNANINI e M. SCHEIDT (2), presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

• In questa breve notizia noi diamo conto a questa Accademia di una nuova sostanza che è un derivato dell'acido deidroacetillevulinico; e siamo spinti alla pubblicazione di questo piccolo contributo, dalla partenza definitiva di uno di noi due da Messina. Lo studio però dell'acido deidroacetillevulinico verrà proseguito in questo stesso Laboratorio.

• Per azione della ammoniaca sopra l'acido deidroacetillevulinico in tubi chiusi a 100°, ottenne uno di noi qualche anno addietro (3) una sostanza azotata fus. a 95° e formatasi secondo l'eguaglianza



• Le analisi di questa nuova sostanza però diedero sempre per risultato una quantità di azoto superiore a quella richiesta dalla formula $C_8 H_{11} N O$: invece di una percentuale di azoto eguale a 10,21 (calcolato), si ottennero, anche con preparati purificati in modi differenti, delle quantità di azoto oscillanti intorno ad una percentuale di 11.

• In possesso di una maggiore quantità di materiale, noi abbiamo voluto ripetere ancora una volta una determinazione di azoto nella sostanza $C_8 H_{11} N O$, tentando di eliminare l'eccesso di azoto contenuto (ammoniaca?) col mezzo dell'acido cloridrico (4). A tale scopo la sostanza fus. a 95° venne trattata

(1) Come una capacità fra i due fili ha il massimo effetto nei ventri e il minimo nei nodi, così si può prevedere, che una self-induzione avrà un effetto massimo nei nodi e minimo nei ventri. Mi sono provato a verificare questa previsione così: i fili, a un certo punto dopo il nodo, invece di procedere orizzontalmente in tutta la lunghezza, si fanno scendere verticalmente per 15^{cm} indi risalire alla distanza di 1/2 cent., per un tratto uguale: dopo di chè continuano orizzontalmente: per tener piegati così i fili serve una specie di naspo, formato da tre bacchette convenientemente fissate in un regolo di legno, che si può spostare lungo i fili. L'effetto di tale piegatura è di diminuire la durata d'oscillazione del secondario, e potèi constatare che questo effetto è massimo quando il nastro si trova non presso i nodi nè presso i ventri, ma in una posizione intermedia (circa a metà) fra gli uni e gli altri. Questo si spiega riflettendo che quella piegatura diminuisce non solo la self-induzione, ma insieme anche la capacità, dei tratti di fili dove essa è introdotta.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Messina.

(3) Questi Rendiconti, 1889, vol. V, 1° sem.

(4) Vedi Lieben ed Haitinger nei Monatshefte f. Chemie, 1885, 285.

con un eccesso di acido cloridrico concentrato. Si ottenne così una massa solida bianca del cloridrato, il quale si arrossa per la ulteriore azione dell'acido cloridrico. Si aggiunse un difetto di alcali, e si estrasse la sostanza con etere. Cristallizzato ripetutamente dall'acqua il composto diede all'analisi il seguente risultato:

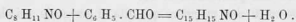
gr. 0,1078 di sostanza svilupparono c.c. 10,1 di azoto misurati alla temperatura di 14° ed alla pressione di 756 m.m. di mercurio.

• In 100 parti:

	trovato
N	10,96 .

• Come si vede la sostanza dà luogo dunque ad un caso poco esplicabile di eccesso di azoto, la cui quantità trovata non è sufficientemente concordante con quella richiesta dalla formola $C_8H_{11}NO$; colla quale invece stanno in armonia l'analisi elementare ed il peso della molecola determinato da uno di noi due (1) col metodo di Raoult. Oltre al caso da uno di noi citato (2) nell'acido ammonchelidonico, vogliamo qui ricordare per analogia, che anche Hantzsch, a proposito delle sue sintesi fatte col mezzo dell'etere acetacetico, ha trovato nell'etere idrocollidindicarbonico (3), costantemente, all'incirca l'1/3 di azoto in eccesso su quello richiesto dalla formola $C_{14}H_{21}NO_4$.

• Per azione dell'aldeide benzoica sul composto $C_8H_{11}NO$ noi abbiamo ottenuto un prodotto di condensazione, per il quale le analisi conducono alla formola $C_{15}H_{15}NO$ ed il quale si forma per conseguenza secondo la seguente eguaglianza:



• Per ottenere questa nuova sostanza si riscaldano gr. 1 del prodotto azotato $C_8H_{11}NO$, con gr. 1 di aldeide benzoica e 15 c.c. di una soluzione di potassa concentrata (1:2), in un apparecchio a ricadere. Si separa dopo poco tempo un olio scuro, pesante, il quale dopo una mezz'ora di ebollizione si raccoglie in masse cristalline di colore giallo-brunastro. La sostanza venne raccolta sul filtro, sciolta nell'alcool, e precipitata con acqua, con che si ottennero dei fiocchi gialli, i quali vennero cristallizzati dall'alcool diluito bollente. Il rendimento è quasi quantitativo. Le analisi del nuovo composto diedero il seguente risultato:

I. gr. 0,1772 di sost. dettero gr. 0,5205 di CO_2 e gr. 0,1087 di H_2O .

II. gr. 0,1929 di sost. dettero c.c. 10,95 di azoto misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione di 759 m.m. di mercurio.

(1) Vedi G. Magnanini, in questi rendiconti, 1889, vol. V, pag. 559.

(2) Luogo citato.

(3) Vedi Liebig'Annalen, vol. 215, pag. 9.

• In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
	I	II	
C	80,11	—	80,00
H	6,82	—	6,66
N	—	6,63	6,22

• La nuova sostanza è completamente insolubile nell'acqua; facilmente solubile invece nell'alcool e nel cloroformio, meno solubile nell'acido acetico, e forma degli aghetti, costantemente colorati in giallo, i quali fondono esattamente a $208^{\circ},5$. Ne abbiamo determinato anche il peso molecolare col metodo di Raoult, servendoci dell'acido acetico come solvente e dell'apparecchio di Beckmann. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

I. gr. 0,0767 di sost. sciolti in 25,79 gr. di acido acetico glaciale, dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0^{\circ},055$ nel punto di congelamento del solvente.

II. gr. 0,0720 di sost. aggiunti alla soluzione prima ottenuta, dettero un abbassamento complessivo $\Delta = 0^{\circ},11$.

• Da cui risulta:

Peso molecol. trovato		Peso molecol. calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
I	II	
208	203	225

• Abbandonando soluzioni cloroformiche della nuova sostanza alla lenta evaporazione, si ottennero cristalli gialli abbastanza sviluppati, i quali vennero sottoposti a misure angolari dal prof. La-Valle di questa Università.

• Ecco quanto, in proposito, l'egregio prof. ci ha comunicato:

• I cristallini ottenuti si sono misurati con grave difficoltà sia per la loro piccolezza, non raggiungendo essi dimensioni mai maggiori di mm. 1 a 2; sia per lo sviluppo irregolarissimo che essi presentavano sempre, sia infine per la irregolarità delle facce che al goniometro riflettevano immagini sbiadite e multiple.

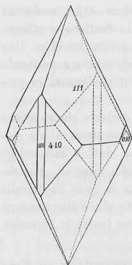
• Da un cristallino misurato, fra sei studiati parzialmente, si ebbero i seguenti risultati:

• Sistema cristallino = Trimetrico.

• Costanti $a:b:c = 2,33333:1:1,93009$.

• Forme e combinazioni osservate:

$$\{100\}, \{410\}, \{010\}, \{111\}.$$



Angoli	Misurati		n	Calcolati
	Limiti	Medie		
100:410	29° 10' — 30°, 8'	29°, 45'	8	30°, 15'
410:111	43, 23 — 44, 54	44, 5	6	43, 30
100:111	68, 20 — 69, 30	69, 10	6	*
010:111	33, 35 — 34, 10	33, 55	4	*

* I cristallini per lo più sono allungati nel senso dell'asse x , e terminati agli estremi di esso asse irregolarmente, e cioè da un lato con facce estese, dall'altro appena accennate. Predominante è la forma $\{111\}$.

* Fra $\{410\}$ ed $\{111\}$ vi sono delle facce curve, le quali non poterono venire determinate.

* La sostanza azotata $C_8H_{11}NO$, ottenuta dall'acido deidrodiacetillevulinico per azione della ammoniaca, forma attualmente oggetto di studio in questo Laboratorio. Noi abbiamo trovato che essa dà, non solo un cloridrato poco solubile, ma ancora un cloroplatinato giallo, assai facilmente decomponibile. Alcune determinazioni di platino fatte sopra alcuni preparati ci diedero risultati oscillanti intorno al 19% di Pt contenuto. Per la facile decomponibilità non abbiamo ancora ottenuto questo sale allo stato di purezza; allorché si cerca col riscaldamento di farlo cristallizzare, assume prontamente un colore scuro di caffè. La sostanza azotata $C_8H_{11}NO$ mostra una grande facilità a reagire col bromo, nei differenti solventi (acido acetico, cloroformio); si forma, accanto ad altri prodotti, principalmente un monobromoderivato, decomponibile verso 150°, ma che non abbiamo ancora ottenuto allo stato di sufficiente purezza.

* Noi abbiamo inoltre sperimentata la distillazione della medesima sostanza $C_8H_{11}NO$ sulla polvere di zinco, nella quale reazione si ottiene, come venne già osservato da uno di noi, un olio di proprietà pirroliche. Una quantità maggiore però della sostanza distilla inalterata; ovvero, aumentando la quantità di polvere di zinco, viene distrutta, cosicché il rendimento in prodotto pirrolico è sempre piccolissimo.

* Distillando invece con poca polvere di zinco il derivato che si ottiene dal composto $C_8H_{11}NO$ con idrossilamina⁽¹⁾, noi abbiamo ottenuto, con rendimento relativamente buono, un olio il quale è senza dubbio un omologo del pirrolo. Si resinifica all'aria, e per azione degli acidi minerali, colorandosi in rosso; i suoi vapori colorano assai intensamente in rosso un fuscello di legno di abete, umettato con acido cloridrico; questo olio è discretamente solubile nell'acqua anche a freddo e le soluzioni alcaline (soda) lo riprecipi-

(¹) Questo derivato intermedio, la cui formazione fu già accennata da uno di noi deve essere ancora oggetto di studio.

tano; il suo odore ricorda perfettamente quello degli omologhi del pirrolo, e le sue soluzioni acquose danno, trattate con una soluzione di sublimato di mercurio, un precipitato caseoso bianco.

• Lo studio di questo omologo del pirrolo, importante per la conoscenza della costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, verrà continuato .

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'Uretano.* Nota di AMERICO ANDREOCCI⁽¹⁾, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Le ricerche sulla sintesi e sulla costituzione dei derivati del pirrodiazolo⁽²⁾ mi hanno obbligato a preparare e studiare le proprietà di alcuni derivati uretanici.

• Pubblico i risultati di queste mie esperienze, perchè ecettuato l'uretano e l'acetil-uretano, le sostanze che ho preparato non erano conosciute; come pure non erano conosciute alcune proprietà e reazioni dell'acetil-uretano per le quali questa sostanza si rassomiglia all'etere acetil-acetico.

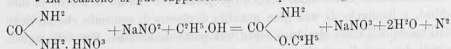
Preparazione dell'uretano.

• La preparazione dell'uretano, dal nitrato d'urea ed alcool etilico assoluto, mediante il riscaldamento a 130° in tubi chiusi⁽³⁾, presenta l'inconveniente di dovere introdurre nei tubi piccole quantità di miscuglio, poichè durante il riscaldamento, il protossido d'azoto che si genera dalla scomposizione del nitrato ammonico, è sovente causa della loro esplosione. Nè si può evitare la formazione di questo gas riscaldando ad una temperatura più bassa, perchè in tal caso quando si è formata una certa quantità di nitrato di ammonio la reazione si arresta.

• Io ho potuto preparare facilmente e rapidamente una gran quantità di uretano, aggiungendo al miscuglio suddetto del nitrito sodico.

• Il quale serve a trasformare il nitrato ammonico in nitrito, che si decompone facilmente alla temperatura d'ebollizione dell'alcool, in azoto ed acqua.

• La reazione si può rappresentare coll'equazione seguente:



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

⁽²⁾ Ricerche eseguite nell'Istituto chimico della R. Università di Roma nell'anno scolastico 1890-91, pag. 384.

⁽³⁾ H. Bunte, Liebig's Annalen, T. CLI, p. 181.