

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

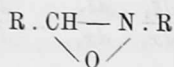
$V_l$  (<sup>1</sup>). Poichè dalla varietà di Picard relativa a  $V_l$  o, ciò che è lo stesso, a  $V_k$ , si passa a  $V_l$  con una trasformazione razionale, e da  $V_l$  si risale a  $V_k$  con un'altra sostituzione razionale, così si conclude che:

*Il teorema precedente cade in difetto allora e solo allora che, essendo  $q < k$ ,  $V_k$  è una trasformata razionale della propria varietà di Picard.*

Questo caso d'eccezione può presentarsi effettivamente: basta p. es. considerare la varietà  $V_k$  delle coppie di punti di una varietà di Picard, semplice o multipla,  $V_l$ , e di uno spazio lineare  $S_{k-1}$ .

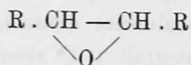
**Chimica.** — *Ricerche sopra gli eteri N-fenilici delle ossime* (<sup>2</sup>). Nota del Corrispondente A. ANGELI, L. ALESSANDRI e M. AIAZZI-MANCINI.

Gli eteri N-alchilici delle ossime, come è noto, vengono per lo più preparati facendo agire, nelle opportune condizioni, gli ioduri alcoolici sulle ossime, ovvero per condensazione delle aldeidi con le idrossilammine sostituite; generalmente si attribuisce loro la forma:



la quale venne stabilita solamente in analogia al processo di condensazione che si compie fra i nitrosoderivati e le idrossilammine (<sup>3</sup>), e non già in base alle trasformazioni che queste sostanze possono subire.

Come venne posto in rilievo due anni or sono (<sup>4</sup>), questa formula, che ricorderebbe quella degli ossidi



(che sono stabili al permanganato, al pari delle basi di Schiff), *non spiega la instabilità di queste sostanze rispetto al permanganato* (Reazione di Baeyer), e non è in accordo col fatto che *in tutte le trasformazioni più blande e più nette che posson subire questi eteri, mai si è verificato che l'atomo di ossigeno comparisca unito al carbonio, ma sempre all'azoto*; in realtà si dovrebbe attendere precisamente il contrario.

(<sup>1</sup>) Castelnuovo, *Sugli integrali semplici appartenenti ad una superficie irregolare* (Questi Rendiconti, 1905), n. 4.

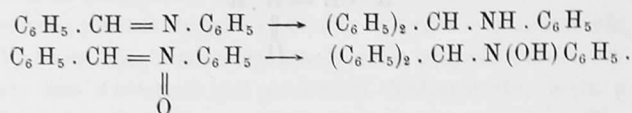
(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

(<sup>3</sup>) Berliner Berichte, XXVII, 1556.

(<sup>4</sup>) Questi Rendiconti (1909), 2° sem., pag. 40.



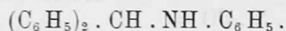
Le nostre esperienze ci hanno subito dimostrato che le due reazioni procedono nello stesso modo: infatti, impiegando bromuro di fenilmagnesio:



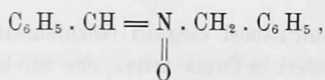
La sola differenza risiede nel fatto che, in seguito all'aggiunta di un atomo di idrogeno all'azoto, l'ossigeno assume la forma ossidrilica.

Durante l'azione del bromuro di fenilmagnesio, insieme con l'idrossilammina accennata si forma anche un prodotto che fonde a 214°, e che contiene due atomi di idrogeno in meno: come le nostre esperienze hanno dimostrato, la sua formazione è dovuta ad una ossidazione determinata dalla presenza del reattivo di Barbier-Grignard. Infatti lo stesso prodotto, del quale, per la sua piccola solubilità nella maggior parte dei solventi, ancora non ci fu possibile determinare la grandezza molecolare, si forma anche dalla medesima idrossilammina per azione dell'ossido mercurico, ovvero per azione dell'aldeide benzoica, in presenza d'aria. Ciò evidentemente è dovuto ad un processo di autossidazione, e senza dubbio il reattivo di Barbier-Grignard, per azione dell'ossigeno, fornisce un perossido, in modo analogo a quanto V. Meyer e Demuth (\*) hanno trovato per il caso dello zincoetile.

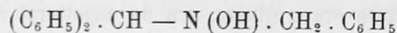
Anche il prodotto che fonde a 214 per ossidazione fornisce nettamente benzofenone e nitrosobenzolo; ridotto con mezzi appropriati, dà la base già descritta da Busch (\*):



In modo perfettamente analogo partendo dall'etere



si perviene all'idrossilammina:



la quale si comporta come quella precedentemente descritta.

Continueremo lo studio di queste sostanze.

(\*) Berliner Berichte, XXIII, 394. Che il reattivo di Barbier-Grignard possa all'aria dar origine a perossidi, venne osservato da Wuyts, il quale ha dimostrato che mette in libertà iodio da ioduro di potassio, e che rende azzurri l'idrochinone e la difenilammina (Compt. Rend. de l'Accad. des sciences, 148, 930).

(\*) Berliner Berichte, XXXVII, 2691 e seguenti.

PARTE SPERIMENTALE.

*Azione dell'ioduro di etil-magnesio sull'etere N-fenilico della benzaldossima.* — Ad una molecola del prodotto N-fenil-benzaldossima, ben secco e finamente polverizzato, sospeso in molto etere, si aggiunge, raffreddando con ghiaccio, una quantità equimolecolare di ioduro di magnesio-etile sciolto in etere, ed infine si fa bollire per un'ora circa. Dopo raffreddamento si aggiungono alla soluzione eterea dei pezzetti di ghiaccio e, precipitata completamente la magnesia, dell'acido solforico diluito fino a reazione nettamente acida al metilorange. Separato l'etere, per evaporazione rimane un olio giallo, che presto si rapprende in cristalli: questi, purificati dall'alcool, si presentano come prismetti incolori, splendenti, che fondono a 127° e per azione della luce si colorano in giallo: sono molto solubili in etere anche a freddo, poco in alcool.

I. gr. 0,2394 di sostanza diedero gr. 0,6939 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1635 di H<sub>2</sub>O.  
 II. gr. 0,2598 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto a 14° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO
	I	II	
C	79,05	—	79,29
H	7,59	—	7,49
N	—	6,20	6,16

Trattata con soluzione di permanganato potassico a caldo, dà nitrosobenzolo: con altri mezzi ossidanti, come l'acqua ossigenata e l'ossido di mercurio, ottenemmo solamente, insieme con sostanza inalterata, un olio giallo che non ha cristallizzato.

*Azione del bromuro di magnesio-fenile sul medesimo etere N-fenilico della benzaldossima.* — Su di una molecola del composto abbiamo fatto reagire una molecola ed un quarto di bromuro di magnesio-fenile, operando del resto in modo perfettamente analogo a quello già descritto. La sostanza, che si ottiene dalla soluzione eterea decantata da un piccolo residuo che rimane indisciolto, purificata dall'alcool, è molto simile nell'aspetto a quella ottenuta con ioduro di magnesio-etile: fonde a 127°: è pure molto solubile in etere, poco in alcool a freddo: ingiallisce assai più lentamente per azione della luce.

I. gr. 0,1864 di sostanza diedero gr. 0,5653 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1053 di H<sub>2</sub>O.  
 II. gr. 0,3055 di sostanza diedero cc. 13,4 di azoto a 13° e 768 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO
	I	II	
C	82,71	—	82,91
H	6,27	—	6,18
N	—	5,29	5,09

Dalla soluzione eterea del composto lasciandola a sè, e dall'alcool che ha servito a cristallizzarlo concentrando fortemente, si hanno pagliette giallo-chiare, rifrangenti, che, purificate dallo stesso solvente, fondono in un liquido bruno a 214°. Questo prodotto che si forma in piccola quantità, è quasi insolubile in etere: poco solubile anche all'ebullizione in alcool e in benzolo. Nelle ultime preparazioni avemmo cura di raffreddare bene con ghiaccio il liquido etereo prima di separarlo dalla parte rimasta indisciolta; ed in questa, dopo il solito trattamento con ghiaccio e successivamente con acido solforico diluito, insieme con poca sostanza di partenza inalterata, si trova una discreta quantità del composto giallo che fonde a 214°, mentre nella soluzione eterea decantata rimane il prodotto p. f. 127°, quasi puro.

Il prodotto giallo (p. f. 214°), è assai stabile in presenza di permanganato potassico. Esso fornì i seguenti risultati analitici:

- I. gr. 0,1301 di sostanza dettero gr. 0,3970 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0672 di H<sub>2</sub>O.  
 II. gr. 0,2787 di sostanza dettero cc. 11,9 di azoto a 8° e 773 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO
	I	II	
C	83,22	—	83,52
H	5,74	—	5,49
N	—	5,27	5,12

Questi risultati, che corrispondono ad una formula con due atomi di idrogeno in meno di quella del composto precedente (p. f. 127°), nonchè i rapporti genetici dei due prodotti, sono rispettivamente spiegati e dimostrati dalle esperienze seguenti.

*Ossidazione con ossido di mercurio del composto p. f. 127°.* — Grammi 0,60 di prodotto vennero sciolti in etere, e si aggiunse loro a poco a poco un ugual peso di ossido giallo di mercurio, preparato di fresco ed in finissima polvere, agitando di continuo.

La soluzione ingiallì rapidamente, ed occorre tenerla raffreddata con acqua corrente perchè si scaldava notevolmente: si formarono presto dei minutissimi cristalli gialli, la quantità dei quali aumentò col procedere dell'ossidazione. Dopo aver lasciato il tutto un poco a sè, la soluzione eterea venne

separata per decantazione ma evaporando il solvente dette un ben piccolo residuo: la maggior parte del prodotto si trovava infatti mescolato al mercurio ridotto, da cui venne separato lavandolo ripetutamente con alcool bollente. La sostanza, ricristallizzata infine dall'alcool, si mostrò identica a quella già descritta col p. f. 214°, sia per i caratteri fisici, sia per i dati analitici seguenti:

gr. 0,2829 di sostanza dettero cc. 12,3 di azoto a 9° e 772 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}NO$
C	5,34	5,12

*Ossidazione, determinata dal reattivo di Barbier-Grignard, del composto p. f. 127°.* — Quantità equimolecolari del prodotto p. f. 127° e di bromuro di fenil-magnesio, sciolte in etere, si fecero bollire vivacemente per cinque ore. Durante l'ebullizione si separò in quantità sempre maggiore una polvere cristallina: la soluzione eterea e la polvere vennero poi trattate separatamente con ghiaccio ed acido solforico come nei casi antecedenti: però la soluzione eterea conteneva, insieme con alquanto sostanza di partenza inalterata solo poco prodotto p. f. 214°. La maggior parte di questo si trovava nella polvere separatasi durante l'ebullizione: e, purificato dall'alcool l'ottenemmo puro per l'analisi, con tutti i caratteri fisici del composto sopra descritto.

gr. 0,2100 di sostanza dettero cc. 9,4 di azoto a 11° e 758 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}NO$
N	5,36	5,12

Impiegando l'ioduro di etil-magnesio, l'ossidazione procedette anche più rapida.

*Ossidazione, determinata dall'aldeide benzoica, del composto p. f. 127°.* — Una piccola quantità del prodotto p. f. 127° venne sciolto in etere e fatto bollire per un'ora; ma non si formò in tal modo del composto p. f. 214°. La soluzione, che aveva solamente assunto un color giallo, venne addizionata d'un leggero eccesso di aldeide benzoica, e concentrata fortemente. Il recipiente, aperto, venne allora lasciato sul piano della stufa che riscalda la stanza di lavoro, e il giorno dopo già constatammo che si era formato del composto p. f. 214°.

Ripetemmo la preparazione partendo da gr. 1 del prodotto (p. f. 127°) che venne bagnato con poco etere e successivamente con lieve eccesso di benzaldeide: il recipiente venne tenuto, aperto, su bagno-maria tiepido, durante due giorni. Riprendendo poi con etere, per separare il composto dalla benzaldeide e dall'acido benzoico, ottenemmo i caratteristici cristallini gialli

in stato quasi di purezza; vennero ricristallizzati da alcool e sottoposti all'analisi.

gr. 0,2236 di sostanza dettero cc. 10 di azoto a 10° e 753 mm.  
in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{15}NO$
N	5,34	5,12

Abbiamo constatato che la medesima ossidazione si compie anche con acqua ossigenata.

*Scissione del derivato p. f. 214° con acido cromatico.* — Alla soluzione in acido acetico glaciale di un grammo di sostanza, si aggiungono gr. 0,50 di acido cromatico e si pone a ricadere per completare la ossidazione. Appena il solvente comincia a ricadere colorato in verde, si distilla in corrente di vapore. Da una prima porzione del liquido distillato, che ha color verde, cristallizza una sostanza bianca che fonde a 65° in un liquido verde: venne identificata per nitrosobenzolo trattando un po' della sua soluzione con il reattivo formato sciogliendo in acqua cloridrato di idrossilamina e la corrispondente quantità di carbonato sodico, ed aggiungendo un po' di  $\alpha$ -naftolo: il miscuglio delle due soluzioni reso alcalino assunse il bel colore rosso caratteristico del benzolazonaftolo. Sul liquido distillato rimanente, incolore, galleggiano delle gocce oleose pure incolore, le quali, al contatto di un cristallino di benzofenone, si rapprendono in cristalli col p. f. 48°. A confermare che si tratta di benzofenone, gr. 0,60 della sostanza, così ottenuta, vennero disciolti con gr. 0,72 di cloridrato di idrossilamina nella mescolanza di cc. 7 di alcool e cc. 4 di acqua: si aggiunsero poi gr. 1,2 di soda caustica sciolti in cc. 1,5 di acqua, e si fece bollire per un'ora. Dopo raffreddamento, per aggiunta di acido acetico precipitò l'ossima in finissimi cristalli bianchi che, purificati da acqua ed alcool, fondevano esattamente a 141°.

gr. 0,1650 di sostanza dettero cc. 10 di azoto a 10° e 769 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{15}NO$
N	7,39	7,10

Questo secondo prodotto di scissione, identificato così come benzofenone, venne ottenuto con rendimento addirittura quantitativo; ciò che conferma completamente le nostre ipotesi sulla costituzione del composto p. f. 214°.

Come era da aspettarsi, trattando nella stessa maniera il composto p. f. 127°, arrivammo a risultati identici.

*Riduzione con zinco ed acido acetico della sostanza p. f. 127°.* — A gr. 1,50 di prodotto sciolti in alcool si aggiunge un grammo di acido



acetico, indi a poco a poco polvere di zinco in piccolo eccesso, scaldando leggermente. Si filtra infine a caldo, si lava con alcool lo zinco e si aggiunge acqua in eccesso alla soluzione: si separa così un olio denso pesante che viene ripreso con etere, con carbonato potassico, e quindi, cacciato il solvente, con etere di petrolio, da cui si ottiene in cristallini massicci p. f. 56°, quasi incolori.

gr. 0,2655 di sostanza dettero cc. 12,3 di azoto a 10° e 769 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N
N	5,65	5,40

La sostanza p. f. 127° si mostrò stabile all'azione dell'amalgama di alluminio.

Invece il composto p. f. 214°, ridotto con amalgama di alluminio, fornì la medesima base, identica a quella già preparata e descritta da Busch.

*Azione dell'ioduro di etil-magnesio sul composto p. f. 214°.* — Si fecero bollire per una mezz'ora quantità corrispondenti ad una molecola del composto ed una molecola ed un quarto di ioduro di etil-magnesio in soluzione eterea; ma, dopo trattamento analogo a quello usato nei casi precedenti, si ottennero soltanto cristalli della sostanza di partenza, identificati per il punto di fusione da soli ed in mescolanza con prodotto primitivo. Tale stabilità al reattivo di Barbier-Grignard del composto p. f. 214°, trova la sua corrispondenza nel fatto che il composto medesimo è assai stabile al permanganato potassico, come abbiamo fatto notare a suo luogo.

Dimostrata così la costituzione di questo interessante derivato, abbiamo tentato di ottenerlo per sintesi da benzofenone e fenilidrossilammina.

Un grammo di benzofenone, sciolto in alcool, venne trattato con gr. 0,60 di fenilidrossilammina: ma per quanto si lasciasse a sè e si innesasse la soluzione con un cristallino del composto 214°, non ne ottenemmo traccia. Riscaldammo allora da sole le stesse quantità di benzofenone e di fenilidrossilammina, in bagno di paraffina a 150°; ma neppure in tal modo si effettuò la sintesi desiderata.

*Riduzione con zinco e cloruro ammonico dell'etere N-fenilico della benzaldossima.* — Un grammo di benzalfenilidrossilammina, sospeso in polvere finissima in assai etere, venne sbattuto con una soluzione acquosa di un grammo di cloruro ammonico a cui si aggiunse a poco a poco della polvere di zinco in piccolo eccesso. Scomparsi i cristalli del composto, l'etere separato dette, per evaporazione, la base di Schiff (benzalanilina) sotto forma di un liquido denso, che non cristallizzava. Allo scopo di ottenere sostanza pura, si distillò il residuo dall'evaporazione dell'etere in corrente di vapore; e le gocce oleose che passarono con l'acqua, al contatto di un cristallino di

benzalanilina, si rappresero in cristalli che fondevano a 50° e per idrolisi con acido solforico diluito dettero aldeide benzoica ed anilina.

Riducendo col medesimo procedimento il composto p. f. 214°, avremmo dovuto ottenere il fenilimidobenzofenone o benzofenonanilina, già conosciuto e descritto<sup>(1)</sup>; ma arrivammo invece ad un derivato col p. f. 83°, il quale, per quanto alle analisi risulti della medesima composizione della benzofenonanilina, è assai diverso nei suoi caratteri ed esige quindi studi ulteriori.

*Ossidazione della β-dibensilidrossilamina con ossido di mercurio.* — Sei grammi di questo derivato, sciolti in cloroformio, vennero ossidati con un ugual peso di ossido giallo di mercurio, che venne aggiunto a poco a poco agitando continuamente: per evaporazione del solvente, si ottenne una sostanza incolore, che, ricristallizzata da etere, fondeva a 82° e si identifica, per i suoi caratteri, per l'etere N-benzilico della benzaldossima, già preparato per altra via e descritto nella letteratura.

*Azione del bromuro di magnesio fenile sull'etere N-benzilico della benzaldossima.* — Si bolle per un'ora la soluzione eterea contenente per ogni molecola della sostanza p. f. 82° una molecola e un quarto di bromuro di fenil-magnesio, e infine, con il trattamento descritto precedentemente, si ottiene una bella sostanza bianca, che, purificata da etere di petrolio, fonde a 105°; è assai solubile in etere.

gr. 0,1941 di sostanza dettero cc. 8,4 di azoto a 10°,5 e 758 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO
N	5,19	4,84

È instabile al permanganato potassico.

*Ossidazione con ossido di mercurio della sostanza descritta.* — La sostanza (p. f. 105°), sciolta in etere, venne ossidata con l'ugual peso di ossido giallo di mercurio e, siccome l'ossidazione procedeva assai più lentamente che nei casi precedenti, si bollì infine a ricadere per una mezz'ora. Durante l'ebullizione si formarono minutissimi cristalli incolori che vennero separati dalla soluzione eterea per decantazione dopo raffreddamento e ripresi poi con cloroformio per estrarli dal mercurio ridotto fra cui erano impigliati. Vennero infine cristallizzati, insieme col residuo dall'evaporazione dell'etere prima separato, da etere solforico, e si ottennero così puri per analisi, col p. f. 159°.

gr. 0,1885 di sostanza dettero cc. 8,1 di azoto a 9°,5 e 764 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO
N	5,22	4,88

(<sup>1</sup>) Annalen, 187, pag. 199.

Come il composto omologo p. f. 214°, essa è stabile al permanganato, ma non così all'azione dell'ioduro di magnesio-etile: si arriva, in tal caso, ad un olio giallo-arancio, molto solubile negli ordinari solventi e che non accenna a cristallizzare.

*Scissione con acido cromatico di quest'ultima sostanza.* — Un grammo di prodotto, disciolto in acido acetico, vien trattato con gr. 0,65 di acido cromatico: si scaldava alquanto a ricadere, e, quando la soluzione ha assunto una colorazione verde-scura, si distilla in corrente di vapore.

Una prima porzione del liquido che passa odora fortemente di aldeide benzoica: per identificarla, ne preparammo un derivato ben noto e caratteristico, la azina, e ne potemmo ottenere in quantità da riconoscere tutti i suoi caratteri.

Nell'altra porzione di liquido distillato si nota odore di benzofenone; si raccolsero infatti dei cristalli incolori col p. f. 45° e che, trattati con idrossilamina, dettero l'ossima caratteristica del benzofenone col p. f. 141°. Otteniamo dunque due prodotti di scissione, aldeide benzoica e benzofenone, in armonia con la costituzione assegnata al derivato.

Completeremo lo studio di queste interessanti reazioni.

*Fisica matematica. — Sulle vibrazioni luminose di un mezzo cristallino uniassico dovute alla presenza di un unico centro luminoso.* Nota di A. SIGNORINI, presentata dal Socio G. A. MAGGI.

In questa Nota espongo brevemente alcuni risultati della mia tesi di Abilitazione <sup>(1)</sup> che permettono di risolvere in modo completo il problema della rappresentazione analitica delle vibrazioni di un mezzo cristallino uniassico dovute alla presenza di un unico centro luminoso. Come è noto, le formule date da Lamé <sup>(2)</sup> come soluzione di tale problema, anzi del problema analogo relativo al caso più generale dei mezzi cristallini biassici, per le singolarità delle funzioni che in esse compariscono, non corrispondono allo scopo pel quale sono state cercate <sup>(3)</sup>.

Le equazioni differenziali fondamentali della teoria elastica della luce, in un mezzo cristallino uniassico non soggetto ad azioni perturbatrici esterne, quando si assuma come sistema coordinato un sistema cartesiano ortogonale ( $x y z$ ) coll'asse  $z$  parallelo all'asse ottico del mezzo e si rappresentino con

<sup>(1)</sup> Sulla teoria analitica dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici (in corso di stampa negli Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa).

<sup>(2)</sup> *Leçons sur l'élasticité. 23<sup>e</sup> leçon.*

<sup>(3)</sup> V. Volterra, *Sur les vibrations lumineuses dans les milieux biréfringents. Introduction.* Acta Math. Bd. XVI.