

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Se ora si accosta la fiamma della candela, portata sempre dal candeliere di vetro, all'estremo dell'asta che è vicino alla punta, le foglie si aprono ed assumono ben presto una posizione di equilibrio. Passando la fiamma all'altro estremo, la divergenza diminuisce, mentre riportandola al punto di partenza, le cose tornano come prima.

L'esperimento si può ripetere per qualche minuto. Più tardi tutto succede come se il potenziale avesse preso ai due estremi dell'asta un medesimo valore.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi*. Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota pubblicata nei Rendiconti <sup>(1)</sup> di quest'Accademia, uno dei miei collaboratori nello studio « dell'azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici », mi muove con tono alquanto acre, alcuni appunti sull'interpretazione che io ho dato alla costituzione dei composti di disidratazione che si ottengono dai glicoli preparati col mio metodo di ossidazione coll'acetato mercurico. La base della mia interpretazione era che detti composti, dando la reazione dell'Angeli-Rimini coll'acido benzol-solfidrossilaminico del Piloty, dovevano avere *funzione aldeidica* e non chetonica, poichè questi ultimi composti non potevano, così almeno si riteneva allora da tutti, dare acidi idrossamici caratterizzati dalla formazione di un sale ramico poco solubile, e da un sale ferrico solubile con colorazione rosso-viola, nell'acqua.

In seguito un anno dopo Fourneau e Tiffeneau <sup>(2)</sup> descrissero sommariamente alcune aldeidi ottenute per trasposizione d'isomeri ossidi alchilici, ma io non detti gran peso — cosa di cui il mio giovane collaboratore e critico mi rimprovera acerbamente — alla descrizione di tali composti, sia per la loro origine dinamica un po' dubbia per stabilirne la costituzione, sia per la fiducia che m'ispirava la reazione Angeli-Rimini per stabilire la funzione aldeidica, e cercai di preparare l'aldeide p-metossiidrocinnamica con metodi che non lasciassero alcun dubbio sulla sua costituzione, per confrontarla col prodotto da me ottenuto nella disidratazione del glicole dell'inetolo. Fallitomi i diversi tentativi fatti, cosa che il mio critico rileva con una certa compiacenza che dimostra l'amabilità del suo animo, ho ripreso con qualche dettaglio lo studio della reazione Angeli-Rimini sopra il composto derivante dai due glicoli stereoisomeri dell'inetolo, argomento che per me aveva un interesse di secondaria importanza per lo sviluppo

<sup>(1)</sup> Rend. Acc. Lincei, 1911, pag. 940.

<sup>(2)</sup> Compt. Rend., 141, 662 (1905).

della mia reazione dell'acetato mercurico. Le esperienze fatte ribadirono in me la convinzione che il prodotto ottenuto era *specie chimica unica* e doveva essere *aldeide* per la detta reazione Angeli-Rimini.

E qui mi permetto di osservare al mio giovane critico che quando si vuol prendere il proprio maestro in difetto di ragionamento logico e sorprenderlo in fallo di sofisma, bisogna anzitutto leggere attentamente quello ch'egli ha scritto<sup>(1)</sup>, se no si corre il rischio di suggerire quello che precisamente egli ha fatto.

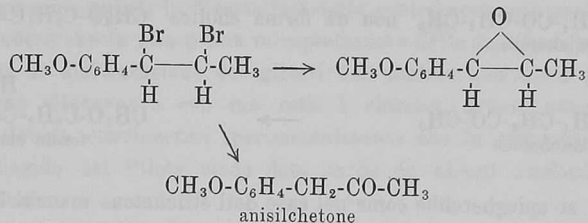
Nel maggio dell'anno passato il sig. Tiffeneau<sup>(2)</sup> ritornò sull'argomento e negando, senza provarlo, ogni valore alla reazione Angeli-Rimini come diagnostica distintiva delle aldeidi, ribadì la sua idea sulla costituzione chetonica di questi derivati. In presenza delle accennate due interpretazioni, l'unica via da seguire per risolvere il problema era di assicurarsi anzitutto dell'identità delle due serie di prodotti; perciò inviai al prof. Tiffeneau un campione del mio prodotto derivante dal glicole dell'anelolo, invitandolo a ripetere su di esso la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty; e lui gentilmente mi trasmise un po' del suo prodotto sul quale ripetei io stesso la reazione. I due prodotti naturalmente dettero ai due sperimentatori lo stesso risultato, cioè la reazione idrossamica comprovante l'identità, come mi confermò per lettera il Tiffeneau. Rimaneva perciò da sperimentare la stessa reazione sull'anisilchetone, preparandolo con altri metodi. Preparai

(<sup>1</sup>) Per comodo del lettore e risparmiargli la noia del confronto trascrivo quanto allora scrissi.

Rend. Linc., 1908, pag. 262. « La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilaminico del Piloty ha luogo in modo incompleto perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato. 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 di rame, resine ed aldeide inalterata che dà una nuova porzione di semicarbazone....., e ribadisco la stessa cosa a pag. 265 nella descrizione delle esperienze. Ho fatto precisamente quello che il mio mentore suggerisce, ma la libidine di critica gli esalta e confonde il cervello e non capisce che scrivendo quanto segue demolisce se stesso: « Ognuno vede che per potersi (?) venire alla conclusione che Balbiano ha già fatto delle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si recupera per estrazione con etere dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma principalmente al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. Solo avendo reazione positiva su questo prodotto si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico a cui corrisponde un tal semicarbazone è un aldeide..... ». Ripeto, il mio critico suggerisce appunto quello che ho fatto e dando tale suggerimento è caduto nel ridicolo e nel caso speciale di un allievo al proprio maestro la cosa prende un aspetto ancora più antipatico che fa pensare al detto schopenhaueriano « più imparo a conoscere gli uomini, più amo i cani ».

(<sup>2</sup>) Compt. Rend., 1910.

perciò questo prodotto col processo di Höring <sup>(1)</sup> che ha per punto di partenza il dibromoanetolo



e dal semicarbazone, depurato per successive cristallizzazioni dall'alcool e dal p. f. 175-176°; rimisi in libertà il chetone. Questo chetone si comportò nella reazione Angeli-Rimini col reattivo del Piloty esattamente come il composto ottenuto colla disidratazione del glicole dell'anetolo. Il collega prof. Angeli, dietro mia preghiera, mi mandò gentilmente un piccolo campione, pochi centigrammi di un suo preparato dell'ossima dell'anisilchetone del Wallach, dal quale composto rimisi in libertà il chetone e gli rimandai qualche milligrammo del sale ramico dell'acido idrossamico ottenuto col reattivo del Piloty e dal residuo potei isolare qualche milligrammo del semicarbazone p. f. 175-176°.

L'esperienza comparativa insegna perciò che anche l'anisilchetone, preparato con due procedimenti differenti, dà la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty epperò detta reazione non può più ritenersi come caratteristica e distintiva delle aldeidi.

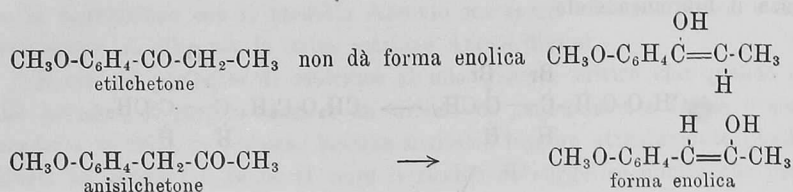
Rimaneva però un punto non chiarito nella controversia ed era che il chetone isomero,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , preparato per azione dell'idrato potassico sciolto in alcool sul dibromoanetolo, non dava la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho scritto nella mia Nota <sup>(2)</sup>, fatto che posso anche ora riconfermare. La mancanza di detta reazione mi dà la chiave dell'interpretazione del fenomeno e potrà forse suggerire al mio collaboratore e critico qualche riflessione che lo renda cauto nel pubblicare nella Gazzetta chimica italiana la parte sperimentale della sua critica.

Si sa che la catena *allilica*- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  si trasforma in catena *propenilica*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  per azione degli alcali, ma che finora non si è riusciti a produrre la trasformazione inversa. Or bene la spiegazione che pel momento mi pare la più razionale per interpretare il comportamento differente dei due chetoni isomeri stia appunto nel fatto che l'anisilchetone possa esistere o trasformarsi parzialmente nella forma *enolica*, mentre il

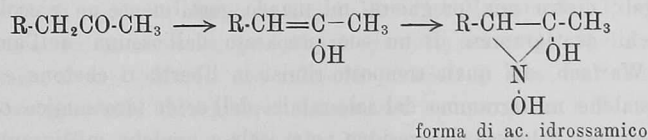
<sup>(1)</sup> Berl. ber., t. 38, 3477 (1905).

<sup>(2)</sup> Rend. Lincei, 1907, pag. 480.

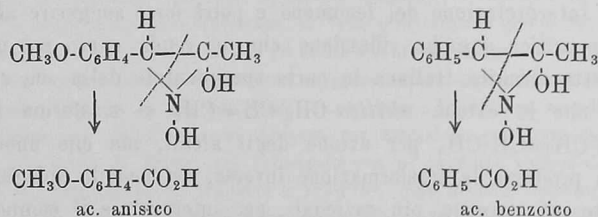
chetone etilico non possa esistere o trasformarsi nella detta forma tautomera



Allora si spiegherebbe come nel caso dell'etilchetone manchi la reazione Angeli-Rimini, mentre nel caso della forma enolica il nitrossile N-OH, messo in libertà dall'acido del Piloty mediante l'alcali, si addiziona al doppio legame e formi un composto a funzione di acido idrossamico, che dà le note reazioni del sale di rame e la colorazione rosso-viola del sale ferrico, secondo i seguenti schemi:



Ho esteso per ora la reazione Angeli-Rimini al benzilmetilacetone  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$  e da esso per mezzo dell'acido del Piloty, ho ottenuto il composto idrossamico, che ho analizzato sotto forma di sale ramico (<sup>1</sup>). Gr. 1 di chetone mi dettero circa gr. 0,15 di sale ramico. L'idrolisi, mediante acido cloridrico o solforico, diluiti, del sale ramico mi ha dato acido benzoico e sostanze resinose, precisamente come l'idrolisi del sale ramico dell'anisilchetone mi dette ac. anisico, sostanze resinose e quel composto  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$  di cui non ho ancora stabilito la natura. La formazione di questi due acidi si spiega in modo facile e chiaro



Mi propongo per avvalorare la mia interpretazione di estendere lo studio al chetone isomero  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , pel quale composto si deve prevedere

(<sup>1</sup>) Per l'analisi di questo sale si devono prendere precauzioni speciali perchè al riscaldamento deflagra. È una polvere microcristallina di color verde-cromo.

la mancanza della reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho ripetutamente dimostrato non darla il chetone  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

Riassumendo quindi le diverse fasi della controversia col prof. Tiffeneau devo concludere che la mia prima interpretazione della costituzione *aldeidica* dei prodotti di disidratazione dei glicoli dell'acetolo non trova più la base granitica che ritenevo, e con me tutti i chimici, avesse quando l'emisi, perchè ho dovuto convincermi sperimentalmente che la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty viene data anche da alcuni *chetoni* nella loro forma enolica.

Non avrei reso di pubblica ragione queste ricerche ancora incomplete perchè manca la dimostrazione sperimentale comprovante che il composto di disidratazione del glicole sia una miscela delle due forme tautomere dell'anisilchetone, oppure se la forma enolica prenda origine dall'eccesso di idrato potassico nella reazione Angeli-Rimini, ma la pubblicazione del mio collaboratore rese necessaria una risposta immediata.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nella Seseli Bocconi e nel Crithmum maritimum* Linn. (1).  
Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio E. PATERNO.

Come già abbiamo fatto per un'altra pianta ad essenza, da noi studiata, il *Bupleurum fruticosum*, e come è nostra intenzione fare anche per le altre che eventualmente ci sarà dato di studiare, anche di queste abbiamo voluto fare un breve studio microchimico, per renderci conto della localizzazione delle essenze, che noi stiamo studiando, nelle piante e del suo modo di passare da organo ad organo.

La *Seseli Bocconi* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a caule suffrutescente alla base, con foglie ternate, decomposte in lacinie lineari lanceolate, le più giovani carnosette, le più vecchie subcoriacee, colle vagine peziolari estreme quasi afile, ombrelle 8-10 radiate, gli involucretti con foglioline libere più brevi dell'ombrella, con frutti oblungi, più grossi sui gioghi, carenati.

La radice che si conficca nelle commessure delle rocce, è grassa; ha molti ceppi lunghi da 30 a 50 cm., ascendenti, eretti, cilindrici, striati, suffrutescenti alla base, colle vagine e coi residui dei picciuoli vecchi e giovani adunati alla base. Il caule è poco e raramente ramificato, con rami alterni, raramente alcuni opposti. Le foglie inferiori più o meno picciolate,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R<sup>a</sup>. Università di Cagliari.