

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 5 novembre 1911.*

P. BLASERNA Presidente.

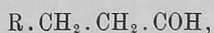
MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

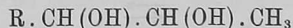
Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del Socio A. ANGELI.

Sotto il medesimo titolo il prof. Balbiano ha recentemente pubblicato in questi Rendiconti <sup>(1)</sup> una Nota diretta principalmente contro un suo vecchio allievo e collaboratore: ma siccome essa riguarda pure la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi, così mi trovo costretto a far seguire alcune brevi considerazioni alla Comunicazione in parola.

Appena letta la prima Memoria <sup>(2)</sup>, a me è sembrato poco probabile la struttura:



dove R rappresenta un radicale aromatico, che veniva attribuita ai prodotti di disidratazione dei glicoli:



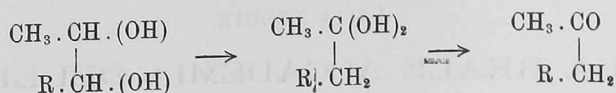
in base al risultato positivo della reazione Angeli-Rimini.

Evidentemente si tratta di una trasposizione pinacolinica, e perciò, conformemente a quanto si deduce dai precedenti risultati cui erano pervenuti

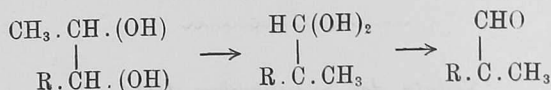
<sup>(1)</sup> Volume XX (1911), 2° semestre, pag. 245.

<sup>(2)</sup> Memorie Lincei (1905), pag. 515.

gli altri chimici, i due casi da prendersi in considerazione erano i seguenti, dove il metile figura sempre inalterato:



ovvero l'altra (1):



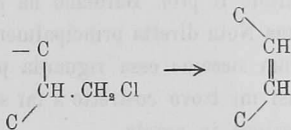
Aldeidi di quest'ultima forma, contenenti gli stessi residui aromatici, vennero preparate anche da Bougault (2) e differiscono dai prodotti descritti dal prof. Balbiano.

Non restava quindi che da prendere in esame la forma chetonica:



ed in tal caso (a meno che non si fosse trattato di un miscuglio di aldeide e chetone) i composti del prof. Balbiano dovevano essere identici con quelli

(1) Come è noto, la trasformazione pinacolonica è anche invertibile; infatti è noto (Hepp, Berliner Berichte (1873), pag. 1439), che



A me sembra che questa reazione corrisponda perfettamente alla interessante trasformazione del pirrolo in derivati della piridina scoperta dal prof. Ciamician; nel primo caso la catena, nel secondo l'anello aumentano di un atomo di carbonio.

Accennerò infine che alcune trasformazioni pinacoliniche e le loro inverse

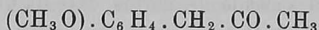


rammentano, fino ad un certo punto, la cosiddetta inversione di Walden; la differenza sta nel fatto che nel primo caso lo spostamento dei due radicali si compie fra due atomi di carbonio consecutivi, mentre in quella di Walden avviene fra radicali uniti ad uno stesso atomo di carbonio. Anche le trasformazioni pinacoliniche (inverse) vengono effettuate per mezzo di derivati alogenati.

(2) Ann. de Chim. et Phys., ser. VII, 25 (1902), 483.

che l'anno prima vennero preparati da O. Wallach<sup>(1)</sup> partendo da alcuni nitroderivati di cui io aveva fissata la struttura. E subito mi ha colpito la contraddizione che ne risultava: se i composti del prof. Balbiano erano identici ai chetoni di Wallach, non si comprendeva come queste sostanze potessero presentare la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi.

In sulle prime pensai che realmente potesse formarsi un miscuglio di chetone e di aldeide, ma poi mi sono preparato il chetone secondo Wallach:



ed il prodotto di anidificazione del glicole dall'acetolo secondo Balbiano, ed ho potuto constatare che le ossime ed i semicarbazoni corrispondenti erano identici. Però, *tanto il chetone di Wallach come il composto di Balbiano non presentavano la reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.*

Ancora nel luglio 1906 ne ho avvertito il prof. Balbiano e contemporaneamente gli ho spedito un campioncino dell'ossima e del semicarbazone preparati secondo Wallach, pregandolo di confrontarli coi derivati da lui ottenuti.

Erano così passati alcuni anni, quando il prof. Balbiano, in seguito a risultati contraddittorii cui erano pervenuti alcuni chimici francesi, nello scorso marzo mi scrisse, rammentandomi quanto io gli aveva comunicato nel 1906 e chiedendomi se avessi ancora del chetone di Wallach; non tenendone più a mia disposizione ne ho preparato una piccola quantità e gli ho inviato la corrispondente ossima, da cui egli poi ha messo in libertà il derivato carbonilico. Saggiato con l'acido di Piloty, il prof. Balbiano ebbe positiva la reazione aldeidica, mentre io l'ottenni nuovamente negativa.

Ora, trattandosi dello stesso campione, evidentemente la differenza dei risultati doveva attribuirsi a diverso modo di operare: allora ho ripetuto il saggio, mettendomi più esattamente che mi fosse stato possibile nelle condizioni seguite dal prof. Balbiano, ed ho potuto ottenere, con scarsissimo rendimento, una piccola quantità di sale di rame che con percloruro di ferro dava la colorazione violetta degli acidi idrossammici. Gran parte del chetone era rimasto inalterato. Allora ho subito compreso che la diversità dei risultati era dovuta all'eccesso di alcali che il prof. Balbiano impiegava. Ma per fare il saggio delle aldeidi io ho prescritto di trattare con potassa, in modo da rendere il liquido *nettamente* alcalino<sup>(2)</sup> e non fortemente alcalino. In tal modo, la quantità di alcali che si impiega è inferiore alla teorica, giacché, trattandosi di acidi molto deboli, in seguito ad idrolisi, la reazione alcalina si manifesta molto prima che tutto l'acido sia stato neutralizzato. È ben vero che il prof. Rimini<sup>(3)</sup> ha impiegato del pari alcali in eccesso, ma egli allora

(<sup>1</sup>) Liebigs Annalen, 332 (1904), 318.

(<sup>2</sup>) Angeli, Memorie Lineei (1905), pag. 83.

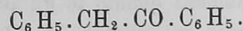
(<sup>3</sup>) Gazzetta Chimica, XXXI (1901), vol. II, pag. 84.

aveva lo scopo di trasformare sostanze di natura indubbiamente aldeidica in acidi idrossammici e non di determinare se un dato composto è aldeide o meno. Anche le numerose esperienze fatte in seguito mi hanno dimostrato che bisogna essere molto cauti nell'impiego dell'alcali e che è necessario aggiungere la quantità calcolata di potassa a piccole porzioni per volta <sup>(1)</sup>.

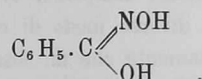
Per questa ragione, nell'eseguire il saggio *qualitativo* è preferibile impiegare il sale sodico dell'acido di Piloty, sostanza molto stabile e che si prepara con tutta facilità secondo le norme date da questo autore <sup>(2)</sup>.

Per spiegare questo risultato si può ammettere, come fa il prof. Balbiano, che per azione dell'alcali si formi un composto isomero dell'acido idrossammico, di natura del tutto diversa, ma che possiede egualmente i principali caratteri che sono propri di queste ultime sostanze; ovvero si potrebbe anche supporre che dal chetone, per azione degli alcali, possa prendere origine una aldeide isomera, quella di Bougault; ma in questo caso, d'altra parte poco probabile, impiegando il derivato dell'anelolo, per idrolisi dell'acido idrossammico si dovrebbe pervenire all'acido p-metissidratropico.

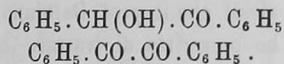
Accennerò infine ad un'altra possibilità. Siccome io non aveva più del chetone di Wallach a mia disposizione, ho preso in esame un'altra sostanza fatta in modo analogo e più facilmente accessibile, il desossibenzoïno:



Anche questo chetone, operando nel solito modo, mi dette *reazione negativa* per le aldeidi; impiegando invece alcali in eccesso, si ebbe piccola quantità di un sale di rame che per trattamento con acido cloridrico diluito mise in libertà *acido benzidrossammico*:



Operando sempre con eccesso di alcali ho pure ottenuto acido benzidrossammico dal benzoïno e dal benzile:



Questi risultati si spiegano subito quando si pensi che desossibenzoïno, benzoïno e benzile per azione della potassa alcoolica danno facilmente origine ad aldeide benzoica <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XVIII (1909), 1° sem., pag. 378.

<sup>(2)</sup> Berliner Berichte, vol. XXIX (1896), 1559.

<sup>(3)</sup> Confronta anche Meyer-Iacobson, Lehrbuch, vol. II, parte 2ª, pag. 283.

Lo stesso ho osservato col dibenzilchetone:



ed è noto che questa sostanza fornisce aldeide benzoica già quando viene lasciata all'aria ed alla luce.

In questi casi però, anche impiegando un eccesso di alcali, non si può essere tratti in errore, giacchè gli acidi idrossammici che si liberano dai sali di rame, ovvero gli acidi carbossilici che si hanno dalla loro idrolisi contengono un numero di atomi di carbonio inferiore a quello del composto da cui si è partiti.

Ho detto questo non per voler sostenere che la reazione Angeli-Rimini rappresenti qualcosa di infallibile, ma per dimostrare che quando è stata applicata con le dovute cautele, finora non ha mai condotto a risultati dubbi ovvero fallaci.

**Zoologia.** — *Schemi del ciclo evolutivo di alcune Fillosserine (Phylloxerini, Parthenophylloxera ilicis, Acanthaphis spinulosa e Phylloxera quercus).* Nota del prof. B. GRASSI e della dott. ANNA FOÀ.

**Zoologia.** — *Nuovi studi sulla diffusione spontanea della fillossera.* Nota (27<sup>a</sup>) del Socio B. GRASSI e del dott. M. TOPI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Paletnologia.** — *Caverna con avanzi preistorici presso Lagonegro in Basilicata.* Nota del Corrispondente G. DE LORENZO.

Richiamo con questa Nota l'attenzione degli speleologi e dei paletnologi sopra una caverna ignota ed inesplorata, che si trova al confine tra la provincia di Salerno e quella di Potenza, a mezza via tra Casalbuono e Lagonegro, a circa dieci chilometri di distanza da Lagonegro, e propriamente ad un chilometro a nord del gruppo di casupole detto il Fortino, sulla sponda destra dello Stretto Gauro, a circa quaranta metri sotto il livello della strada rotabile e ad una ventina sul fondo del canale, da cui poi si sviluppa il Vallone Secco. In quel punto i fianchi del vallone sono costituiti dai grossi banchi di calcari a rudiste, che formano le falde nord-ovest e la mole massiccia del monte Cervaro e che, rialzandosi poi verso sud-est, si appoggiano, con uno spessore