

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Più precisamente: se tali cerniere esistono entrambe realmente nell'arco dato, se cioè \mathcal{N}_b ed \mathcal{N}_c sono identicamente nulli, la nostra equazione basta da sola a determinare l'unica incognita \mathcal{N}_a del problema.

Se invece una od entrambe le cerniere da noi supposte in B ed in C mancano nell'arco dato, la equazione scritta viene a contenere una o, rispettivamente, due altre incognite: ma non per questo il problema dell'equilibrio cessa di essere per mezzo suo completamente determinato, perchè altrettante equazioni possono da essa dedursi scambiandovi fra loro due degli indici a, b, c , ovvero rispettivamente permutando i tre indici stessi in modo circolare: ciò equivale infatti a ripetere per la nuova, o rispettivamente per le nuove due incognite, il ragionamento stesso che si è testè svolto nei riguardi della prima.

I coefficienti che moltiplicano i rapporti

$$\frac{\mathcal{N}_a}{\delta_a}, \quad \frac{\mathcal{N}_b}{\delta_b}, \quad \frac{\mathcal{N}_c}{\delta_c}$$

nei primi membri di queste equazioni, altro non sono che i vari momenti di secondo ordine del peso elastico totale, rispetto alle rette a, b, c prese a due a due, epperò riescono ovviamente suscettibili di un calcolo immediato e diretto, oltrechè indipendente dalla condizione di carico considerata, se si conosce l'ellisse terminale di elasticità dell'intero arco.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* ⁽¹⁾. Nota III del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

II. — Parte sperimentale.

AZIONE DELLO JODURO DI METILE SUL SALE ARGENTICO DELLA BENZOFENONOSSIMA.

Etere O-metilico della benzofenonossima. Ad una piccola quantità di sale d'argento ⁽³⁾ ben asciugato, sospeso in poco alcool metilico, venne aggiunto lieve eccesso di joduro di metile: presto dalla mescolanza si svolse calore, ed il color del sale cominciò a passare al giallo: raffreddai un po' e quindi lasciai a sè il recipiente, collegato con un buon refrigerante. Dopo alcune

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 15 agosto 1914.

⁽³⁾ Per la preparazione del sal d'argento, cfr. luogo citato: A. Angeli e L. Alessandri, questi Rendiconti, vol. XXII (1913) 1° sem., pag. 739.

ore bollii a ricadere per completare la reazione, finchè la polvere dello joduro d'argento fu divenuta granulosa ed il liquido limpido: decantai allora su filtro, lavai prima lo joduro per decantazione con alcool metilico ed infine lo spremetti bene. Il filtrato, per evaporazione del solvente, dette uno sciroppo quasi incolore, che, ben seccato nel vuoto su acido solforico, finì per cristallizzar in parte, lentamente. Riprendendo la massa con ligroina (a basso p. eb.), rimase indisciolta un poco di sostanza p. f. 142° che fu identificata per benzofenonossima. La soluzione, separata da essa per filtrazione, concentrata fortemente, dette cristalli prismatici o tabulari grossi, incolori, che, purificati più volte da etere di petrolio, fondono infine costantemente a 60°.

In un'altra esperienza con maggior quantità di sale d'argento, questo fu trattato con joduro di metile direttamente, senza separarlo cioè dalle sue acque madri acquoso-alcoliche; il prodotto venne separato distillando via i solventi, a pressione ridotta, dalla soluzione filtrata dallo joduro di argento. Operando così, la massa cristallina greggia non conteneva benzofenonossima inalterata, ma una piccolissima quantità di prodotto a p. f. 104° circa, che consisteva senza dubbio in etere N-metilico e nel suo composto con benzofenonossima, descritti in seguito: in questa esperienza lo trascurai. Il prodotto principale della reazione, purificato più volte da etere di petrolio, si presentò in tutto identico al sopradescritto, ed ebbe in fine p. f. costante a 60°. Per l'analisi la sostanza fu seccata, nel vuoto su acido solforico. Gr. 0,2054 di sostanza dettero cc. 11,8 di azoto a 9° e 759 mm.:
in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$
N	6,94	6,63

Riduzione della sostanza (p. f. 60°) e identificazione della benzidrilammina risultante. Provai prima a ridurre una piccola quantità del prodotto con amalgama di alluminio in soluzione eterea; ma, riottenendosi esso per la massima parte inalterato, operai la riduzione come segue. A. gr. 6,33 di prodotto, bagnati con poco alcool, vennero aggiunti gr. 24 di polvere di zinco, e poi, agitando la mescolanza in b. m. caldo e tenendo il recipiente collegato con un refrigerante a ricadere, vi feci gocciolare gr. 25 di acido acetico glaciale.

Terminata la reazione, decantai il liquido a caldo su filtro, lavai alcune volte con alcool bollente il residuo inorganico, ed infine lo spremetti sul filtro alla pompa.

Al filtrato fortemente concentrato aggiunsi soda caustica acquosa in eccesso, ed estrassi con etere. La soluzione eterea dette, per distillazione del solvente, un olio lievemente colorato, con odore basico, ingrato, caratteristico, e che assorbe l'acido carbonico dell'aria, fornendo un carbonato cristallino.

Una piccola quantità di tale olio fu unita direttamente a cloruro di benzoile in lieve eccesso: la massa cristallina, che subito si formò, venne ripresa con soda caustica acquosa, polverizzata, poi spremuta alla pompa e lavata con acqua. Il prodotto, sciolto in alcool bollente, per raffreddamento si separa quasi totalmente in aghi incolori, brillanti: purificati dallo stesso solvente, finiscono per fondere costantemente a 172°. Gr. 0,1968 di sostanza dettero cc. 8,2 di azoto a 10° e 760 mm.:

in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,02	4,87

Le proprietà della base ottenuta e dei suoi sali coincidevano con quelle della benzidrilammina già conosciuta (1), e l'analisi del benzoilderivato confermava tale rassomiglianza; ma allo scopo di identificare definitivamente tale base, preparai pel confronto della benzidrilammina, riducendo la benzofenonossima con alcool e sodio. A gr. 3 di benzofenonossima sciolti in gr. 80 d'alcool assoluto unii a poco per volta gr. 7 di sodio: distillato via l'alcool in corrente di vapore, estrassi con etere l'olio separatosi; l'etere evaporato fornì un residuo oleoso in tutto uguale al sopra descritto. Un poco di tale residuo venne trattato con cloruro di benzoile col metodo di Baumann e Schotten: il prodotto, che ne ottenni, cristallizzato da alcool, si presentò in aghi incolori, sottili, setacei, col p. f. 172° (costante). Gr. 0,1994 di sostanza dettero cc. 8,6 di azoto a 15° e 761 mm.:

in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,12	4,87

Confermò l'identità così riscontrata il fatto che la mescolanza dei due benzoilderivati non mostrò alcuna depressione nel punto di fusione (172°). Inoltre trovai che ambedue i campioni di benzidrilammina davano un identico pierato caratteristico, che, cristallizzato da alcool, si presenta in prismetti gialli, brillanti, p. f. 202° con svolgimento di gas. Tanto questo derivato, quanto quello benzoilico, non conosciuti finora, che io mi sappia, servono molto bene a caratterizzare la benzidrilammina.

AZIONE DELLO JODURO DI METILE SUL SALE SODICO
DELLA BENZOFENONOSSIMA.

Questa esperienza venne eseguita più volte, operando così: la benzofenonossima (1 mol.) veniva sciolta nell'alcool metilico sufficiente, nel quale

(1) Cfr. Balsohn-Friedel, Bulletin Soc. chim., 33 pag. 587; Leuckart, Bach., Berl., Ber., 19, pag. 2129; Goldschmidt, Berl. Ber. 19, pag. 3233; Michaelis, Linow, Berl., Ber. 26, pag. 2168; etc.

avevo fatto sciogliere in precedenza il sodio (1 at.): collegando il recipiente con un buon refrigerante a ricadere, aggiungevo cautamente, agitando, lo joduro di metile (un lieve eccesso oltre al peso equimolecolare), poi bollivo a ricadere finchè il liquido assumeva reazione nettamente acida.

Allora distillavo via l'alcool, ed al residuo aggiungevo eccesso d'acqua. Si separava in tal modo un olio un po' giallognolo, che si solidificava lentamente ed infine si poteva ridurre in polvere: questa veniva spremuta alla pompa, lavata con acqua e seccata. Bollendola alcune volte con assai etere di petrolio, decantando questo dopo raffreddamento, ed infine spremendola alla pompa e lavandola con altro etere di petrolio, rimangono cristalli, che fondono poco nettamente a 74° in un liquido torbido, che si chiarifica verso 80°.

L'etere petrolico da essi decantato, riunito a quello di lavaggio, per medioere concentrazione, dà una mescolanza di cristalli, che è facile di separare, decantandone le acque madri, scaldandoli leggermente con un po' di etere di petrolio e decantando nuovamente a caldo. Le acque madri dei primi cristalli e l'etere di lavaggio, concentrati insieme fortemente, forniscono cristalli p. f. 55° circa, che, convenientemente purificati come dirò in seguito, fondono infine a 60°: la piccola porzione di prodotto, che rimane indisciolta intiepidendo con l'etere petrolico, è costituita dalle sostanze a più alto punto di fusione e viene riunita, per la purificazione, a quella p. f. 74°.

Questa ultima porzione è costituita da un miscuglio di due sostanze, che è assai difficile di separare per cristallizzazione, anche adoperando diversi degli ordinari solventi: accennerò qui, se non altro in quanto mi han servito ad orientarmi, ad alcuni tentativi di separazione con questo mezzo, nei quali mi son valso anche della scelta meccanica dei cristalli fatta in base alle loro diverse forme.

Cristallizzando tale miscuglio alcune volte da ligroina (quella a p. eb. da 80° a 90° mi sembrò la più adatta), potei isolare con relativa facilità la sostanza a punto di fusione più alto (108°): infatti, anche ricristallizzata dal medesimo solvente, mantenne il punto di fusione costante. Dalle acque madri concentrate ottenni cristalli aghiformi e scaglie con p. f. fra 97° e 105° e prismi tozzi, rifrangenti, p. f. 80° circa, contenenti probabilmente solvente di cristallizzazione.

Così pure con una accurata cristallizzazione sistematica, frazionata del miscuglio greggio da etere solforico potei isolare la sostanza p. f. 108° ed una porzione omogenea di cristallini prismatici tozzi, romboidali, rifrangenti con p. f. a 81° in liquido torbido, che diveniva limpido verso 87°: essi contenevano indubbiamente solvente di cristallizzazione, giacchè una piccola quantità di cristalli simili, dopo che furono polverizzati e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante, fusero nettamente a 100-101°; inoltre, scaldandoli sopra il punto di fusione fin verso 150°, svolgevano bolle gassose,

e, risolidificati per raffreddamento, fondevano allora a 101-102°. Dalle acque madri delle frazioni precedenti furono ottenute porzioni di cristalli con tutti i punti di fusione intermedi fra 80° e 108°: alcune fondevano a 92°, come indica Spiegler (1): ma tutti questi cristalli non hanno il color giallo neppure pallido, che questo autore attribuisce al suo prodotto: tale colorazione non è affatto propria delle sostanze, ma è dovuta ad impurezze, che alcuni solventi non riescono ad allontanare da esse e che si accumulano nelle prime acque madri delle diverse frazioni, come olio giallo costituito probabilmente, in parte, da prodotti di decomposizione, e che per ora ho tralasciato d'esaminare.

Altre porzioni, formate da prismi allungati, fondevano intorno a 100°, assai vicino cioè al p. f. indicato da Ponzio e Charrier (2) (102°); ma è appunto la sostanza a p. f. 103°, che è difficile di ottenere pura anche con le più accurate cristallizzazioni, poichè il criterio del punto di fusione non è sicuro, presentandosi essa sotto due forme cristalline: quella con solvente di cristallizzazione (p. f. 80°-87°), cui ho accennato, e quella p. f. 103°, le quali molto spesso si separano contemporaneamente. Inoltre la sua solubilità è appena un po' maggiore di quella della sostanza p. f. 108°, ma per poco che si abbia fra mano una miscelanza di esse, ciò non stabilisce più una differenza sufficiente per una separazione netta e di notevoli quantità di sostanze pure.

Una tale separazione mi riuscì di raggiungere profittando del fatto osservato nel corso di queste esperienze, che la sostanza p. f. 108° è un po' solubile negli alcali, specialmente in soluzione acquoso-alcoolica, ed operando a freddo riprecipita inalterata, quando si renda acida la soluzione con acido acetico od anche con anidride carbonica: la sostanza p. f. 103° è invece del tutto insolubile in soda e pochissimo solubile in acqua. A tale scopo scioglievo il miscuglio in alcool, nella quantità appena sufficiente a freddo: aggiungevo potassa caustica metilalcoolica molto concentrata (in volume di $\frac{2}{3}$ circa di quello della soluzione), poi diluivo con acqua, fino a che un'ulteriore aggiunta di essa più non produceva altro intorbidamento. L'acqua infatti determina la separazione d'una sostanza, che subito si rapprende in cristalli: questi venivano raccolti su filtro alla pompa, lavati con acqua e seccati.

Il filtrato, per saturazione con anidride carbonica, divien prima lattiginoso, poi lascia separare un prodotto cristallino, che pure venne asciugato alla pompa, lavato bene con acqua, seccato: greggio, fondeva a 107°, ed è costituito integralmente da sostanza p. f. 108°.

Quanto alla porzione separatasi diluendo con acqua, in generale è abbastanza pura; ma mi assicuravo su un campione che, nuovamente sciolta in

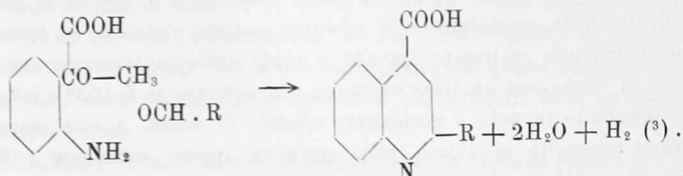
(1) Monatshefte 5 (1884) pag. 204.

(2) Gazzetta Chim. It., vol. XXXVII (1907), I, pag. 504.

alcali alcoólico concentrato, dopo diluizione e separazione dei cristalli desse un filtrato che non precipitasse ancora con acidi, e nel caso ripeteva i trattamento con alcali. Cristallizzandola da etere solforico ripetutamente, osservai che da soluzioni molto concentrate si separa a volte in prismi ben sviluppati, assai lunghi, raggruppati a stelle col p. f. 102°-103°, e che questi lasciati nelle acque madri, lentamente si disciolgono, mentre si formano e si accrescono cristalli prismatici, tozzi, brillanti, p. f. 80-87°, già descritti sopra come contenenti solvente di cristallizzazione: il più spesso, come ho accennato, le due forme cristalline si separano contemporaneamente. Purificata da tal solvente, fonde infine a 103°, quando sia ben seccata o a b. m. bollente, sul quale comincia per il solito a rammollire e finisce per ridursi in polvere asciutta, oppure tenendola nel vuoto su acido solforico ben polverizzata, per lungo tempo.

Chimica. — *Ricerche sulla reazione di Doehner*. Nota I di R. CIUSA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Come ha dimostrato Doehner, per azione di un'amina primaria aromatica sul miscuglio di un'aldeide ed acido piruvico si ottiene un acido cinconinico



Nel caso che l'amina impiegata sia la β -naftilamina, la reazione per il suo rendimento si presta assai bene a caratterizzare le aldeidi — escluse le materie zuccherine — ed a distinguerle dai chetoni (4).

La costituzione degli acidi β -naftocinconinici così ottenuti non è però ancora stabilita con sicurezza, potendosi loro attribuire una formula antra-cenica I ed una fenantrenica II, mentre tale incertezza non esiste per gli acidi α -naftocinconinici che si ottengono impiegando l' α -naftilamina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

(3) Ann., 249, 119.

(4) Berichte, 27, 352, 2020; vedi anche questi Rendiconti, XVI, 2^a, 499.