

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

colata, delle fumarole ricche di cloruro ammonico la cui temperatura oscilla tra i 220 e i 150°.

Tutte queste osservazioni confermano la esattezza della seconda legge del Deville: che, cioè, la natura delle esalazioni di un vulcano attivo, in un determinato posto, varia col tempo che passa tra il principio e la fine della eruzione; ma bisognerebbe aggiungere che queste variazioni hanno come fattori la temperatura e gli agenti atmosferici.

A tal riguardo, il Brun ha detto che la conoscenza delle varie temperature riscontrate in un vulcano basta a caratterizzarne nettamente lo stato di attività, giacchè egli ha sostenuto che tutti i vulcani della terra esalano i medesimi gas a determinate temperature, tanto se il loro magma è di natura acida, quanto se è di natura basica; ma ciò corrisponderebbe praticamente qualora i gas esalanti, ad una data temperatura, venissero a trovarsi nel vuoto o a determinate condizioni nell'ambiente esterno, poichè, come si è visto, notevoli reazioni avvengono nelle esalazioni per influenza degli agenti atmosferici.

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

III. — Parte sperimentale.

Etere O-metilico della benzofenonossima (p. f. 60°). — Questo composto, come ho già detto prima, si separa con facilità dagli altri due mediante etere di petrolio; ma, greggio, contiene non indifferenti tracce di essi, i quali, essendo molto poco solubili in etere petrolico da soli, si separano, concentrando le soluzioni, insieme col prodotto stesso. Conviene perciò concentrarne le soluzioni non troppo, in modo che cristallizzi appena un po' del prodotto principale, lasciando anche lungo tempo a sè: con esso allora si separano quasi totalmente gli altri due, e le acque madri d'un tal miscuglio danno subito composto assai puro. Questo, ricristallizzato più volte dal medesimo solvente, fuse infine costantemente a 60°, presentandosi in grossi cristalli prismatici o tabulari, incolori: per la determinazione dell'azoto vennero seccati nel vuoto su acido solforico. Per la determinazione di carbonio e idrogeno vennero ricristallizzati da alcool e seccati nel vuoto su acido solforico, fino a peso costante.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

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

I. gr. 0,1889 di sostanza dettero gr. 0,5490 di CO_2 e gr. 0,1074 di H_2O .

II. gr. 0,1399 di sostanza dettero cc. 7,9 di azoto a 8° e 761 mm.

In cento parti

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$
	I	II	
C	79,26	—	79,62
H	6,37	—	6,16
N	—	6,87	6,63

La sostanza è un po' solubile in acqua bollente, e volatile in corrente di vapore, con odore acre caratteristico; non è molto solubile a freddo in alcool, discretamente solubile in etere petrolico anche a freddo, solubilissima in etere solforico.

La mescolanza di essa col prodotto ottenuto dal sale argentario (pure p. f. 60° : vedi sopra) fonde ancora a 60° senza rammollire: la loro identità risulta inoltre anche dal fatto che ambedue i prodotti, riscaldati in tubo d'assaggio progressivamente sopra al punto di fusione, presentano lo stesso fenomeno di decomposizione violenta, con produzione di fiamma luminosa e di vapori d'odore caratteristico.

La sostanza infine, esposta in bevutina chiusa con sughero alla luce solare diretta nel mese di giugno, non si alterò sensibilmente, e dopo molte ore d'insolazione, fondeva ancora nettamente a 60° .

Idrolisi della sostanza (p. f. 60°) e riconoscimento qualitativo della α -metilidrossilammina risultante. — Una piccola quantità del prodotto venne bollita per un'ora e mezza con circa 10 volte il suo peso di acido cloridrico alcoolico concentratissimo, che venne aggiunto in diverse volte. Cacciai poi a b. m. l'alcool, e quindi misi a seccare nel vuoto su acido solforico e calce il residuo: questo, formato di cristalli e di olio, tratteneva tenacemente una traccia d'umidità: lo ripresi senz'altro con etere solforico, che sciolse il benzofenone, identificato come tale, dopo purificazione con etere di petrolio, per le proprietà, il p. f. 48° da solo ed in mescolanza con benzofenone puro. I cristalli rimasti indisciolti in etere, asciugati fra carta, fondono a 145° con lieve sviluppo gassoso; si sciolgono moltissimo in acqua; disciolti in alcool, per aggiunta di eccesso di etere riprecipitano in fogliette madreperlacee: queste contengono acido cloridrico e, sciolte in lieve eccesso di alcali, non danno riduzione col liquore del Fehling. Si tratta evidentemente di cloridrato di α -metilidrossilammina (1).

Etere N-metilico della benzofenonossima (p. f. 103°). — La sostanza purificata per l'analisi da etere solforico, come ho accennato sopra, seccata

(1) Cfr. Petraczek, Berl. Ber., 16 (1883), pag. 827.

fino a peso costante nel vuoto su acido solforico al riparo della luce, ed in presenza di paraffina, ha p. f. 103°.

I. gr. 0,2110 di sostanza dettero gr. 0,6165 di CO₂ e gr. 0,1205 di H₂O.

II. gr. 0,1947 di sostanza dettero cc. 11,7 di azoto a 21°,4 e 745 mm.
In cento parti

	Trovato		Calcolato per C ₁₄ H ₁₃ NO
	I	II	
C	79,68	—	79,62
H	6,40	—	6,16
N	—	6,83	6,63

Un poco di sostanza, esposta alla luce solare diretta in giugno, in bevutina chiusa con sughero, si decompose assai rapidamente, trasformandosi in un olio giallognolo, mentre nell'aria soprastante potei verificare la presenza di tracce d'acido nitroso.

Idrolisi della sostanza (p. f. 103°) e identificazione della β-metilidrossilammina risultante. — Gr. 1,5 di prodotto vennero bolliti per un'ora con gr. 10 dell'acido cloridrico alcoolico, impiegato già nelle idrolisi antecedenti. Evaporai in capsula a b. m. la maggior parte dell'alcool, poi misi a seccare nel vuoto su acido solforico e calce. Il residuo cristallino venne ripreso con etere, che sciolse il benzofenone (purificato e identificato come è stato detto per i casi precedenti), e lasciò indietro un cloridrato deliquescente, che greggio, asciugato bene fra carta da filtro e poi nel vuoto, e rapidamente introdotto nel tubetto a punto di fusione, fuse a 82-85°: la sua soluzione acquosa, resa alcalina, riduce il liquore del Fehling a freddo (1). Per accertare che si trattava veramente di sale della β-metilidrossilammina, ne preparai il derivato caratteristico, che si ottiene da tale idrossilammina con benzaldeide secondo le indicazioni di E. Beckmann (2), e l'ottenni con tutti i caratteri descritti da tale autore. A tale scopo aggiunsi a tutto il cloridrato ben secco gr. 0,75 di aldeide benzoica, qualche goccia d'alcool assoluto e mantenni la mescolanza in b. m. ad una temperatura tale che l'alcool non bollisse ricadendo, durante tre ore e mezza. Raffreddai allora, ripresi con etere secco, lavando bene con esso il cloridrato del nuovo composto, ed estrarri infine il composto con etere, dopo aggiunta di bicarbonato sodico in lieve eccesso. L'etere per evaporazione dette un olio, che nel vuoto si raprese in una massa cristallina: questa venne purificata da ligroina e fornì fogliette argentee p. f. 84°, che per l'analisi vennero seccate nel vuoto su acido solforico al riparo dalla luce, fino a peso costante.

(1) Cfr. Dittrich, Berl. Ber., 23, pag. 3598; e Kirpal, ibidem. 25, pag. 1715.

(2) Annalen, 365, pag. 205.

Gr. 0,2182 di sostanza dettero cc. 19,8 di azoto a 22°,7 e 756 mm.
In cento parti

	Trovato	Calcolato per C_8H_8NO
N	10,42	10,37

Sostanza p. f. 108°. — Il prodotto, separato come ho detto sopra, e purificato da etere solforico sino a punto di fusione costante, si presenta in prismetti schiacciati, corti, in gruppi, che, per le determinazioni di carbonio e idrogeno, vennero seccati ad 80° per la 1^a analisi, e nel vuoto su acido solforico fino a peso costante per la 2^a analisi. Per la determinazione di azoto la sostanza era separata dal prodotto greggio dell'eterificazione per cristallizzazione da ligroina, fino a punto di fusione costante: si presentò così in aghetti incolori brillanti, che vennero seccati nel vuoto su acido solforico. I punti di fusione di questi campioni, erano netti e compresi fra 107° ed un massimo di 108°.

I. Gr. 0,2168 di sostanza dettero gr. 0,6294 di CO_2 e gr. 0,1174 di H_2O
II. " 0,2113 " " " 0,6158 di CO_2 e gr. 0,1149 di H_2O
III. " 0,2033 " " " cc. 11,6 di azoto a 7°,5 e 763 mm.

In cento parti

	Trovato			Calcolato per $C_{27}H_{24}N_2O_2$
	I	II	III	
C	79,18	79,48	—	79,41
H	6,07	6,09	—	5,88
N	—	—	6,97	6,86

La sostanza non è molto solubile in alcool a freddo: esposta alla luce solare diretta nelle stesse condizioni e per un ugual periodo di tempo che il prodotto p. f. 103°, ingiallì resinificandosi solo in piccola parte e svolgendo tracce di acido nitroso.

Ho infine da notare che la mescolanza, circa a parti uguali, dei due prodotti puri p. f. 103° e p. f. 108°, fonde a 91°: ciò spiega bene il p. f. 92° trovato da Spiegler pel suo prodotto, giacchè devo anche aggiungere che in una esperienza di eterificazione, partendomi da gr. 19,7 di benzofenossima, ottenni gr. 2,5 di composto p. f. 103° assai puro, e gr. 2 circa di composto p. f. 108°, anch'esso assai puro, cioè circa quantità uguali dei due: di prodotto p. f. 60° greggio, spremuto fra carta da filtro da un po' d'olio giallognolo aderente, n'ebbi in quella esperienza gr. 8,8.

Preparazione della sostanza p. f. 108° dall'etere N-metilico della benzofenossima. — Gr. 0,7 (1 mol.) dell'etere N-metilico della benzofenossima (p. f. 103°), e gr. 0,66 (1 mol.) di benzofenossima, furono sciolti in assai etere, per non insister troppo nell'ebollizione: concentrando la soluzione,

crystallizzò prodotto p. f. 107°: le acque madri eteree di esso, concentrate fortemente, dettero ancora prodotto col medesimo punto di fusione. Purificandolo da etere solforico, si presenta in prismetti incolori, schiacciati e corti, riuniti in gruppi, e fonde infine a 108°: per l'analisi venne seccato tenendolo lungo tempo nel vuoto su acido solforico in presenza di paraffina.

Gr. 0,2045 di sostanza dettero cc. 12,7 di azoto a 24°,6 e 744 mm.

In cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{27}H_{44}N_2O_2$
N	6,97	6,86

La sostanza analizzata, mescolata con quella ottenuta direttamente nell'eterificazione (p. f. 108°), fonde ancora a 108° senza rammollimento alcuno, confermando l'identità dei due prodotti, la quale risultava già dalla perfetta uguaglianza delle loro proprietà.

Scissione della sostanza p. f. 108° — Gr. 0,5 di prodotto vennero scaldati in b. m. bollente per $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ ora, con 5 a 10 cc. di soda caustica al 15 %, agitando fortemente per portare la sostanza fusa bene in contatto col liquido acquoso: dopo raffreddamento ed estrazione con etere solforico dell'olio indisciolto, saturando il liquido acquoso con anidride carbonica ottenni un precipitato, che, greggio, fondeva a 140° circa. Purificato da ligroina, si presentò con tutti i caratteri della benzofenonossima: fondeva infatti a 142°, anche in mescolanza con benzofenonossima, e per idrolisi con acido solforico diluito dette benzofenone ed idrossilammina.

Insistendo a scaldare il prodotto (p. f. 108°) con la soda, finisce per svolgersi insieme con un odore basico caratteristico quello di benzofenone, ed ammoniacca.

AZIONE DEL SOLFATO DI METILE SUL SALE SODICO DELLA BENZOFENONOSSIMA.

Aggiunsi gr. 9,85 di benzofenonossima a gr. 26 di soda caustica acquosa al 30 %, e portai in soluzione a freddo il sale sodico formatosi aggiungendo la quantità sufficiente d'alcool metilico. Sbattendo poi energicamente e raffreddando il recipiente con acqua corrente quando accennava a riscaldarsi, aggiunsi in diverse volte gr. 9,45 di solfato di metile. Ottenni in tal modo un'emulsione del liquido acquoso con un olio, che estrassi con etere: evaporai completamente la soluzione eterea e seccai il residuo nel vuoto: infine questo residuo si trasformò in una massa cristallina asciutta.

Il liquido alcalino, estratto con l'etere, per acidificazione con acido acetico dette un precipitato cristallino incolore (gr. 1 circa), che, greggio, fondeva a 106° e, purificato da etere solforico, si presentò nei prismetti, corti e piatti, incolori, riuniti in gruppi, caratteristici della sostanza p. f. 108°, i quali

fondevano precisamente a 108°, anche in mescolanza con la sostanza medesima, senza rammollire: i due prodotti sono indubbiamente identici.

Dalla massa cristallina ottenuta evaporando l'etere dell'estrazione, venne separato il prodotto più solubile mediante l'etere di petrolio, operando in tutto come ho descritto per l'eterificazione con joduro di metile: ottenni gr. 3,3 circa di prodotto greggio (p. f. 56°-58°), che, purificato da etere di petrolio, fuse infine esattamente a 60°, presentandosi con tutto il caratteristico aspetto dell'analogo prodotto p. f. 60° ottenuto con joduro di metile, e non dette alcuna depressione nel punto di fusione mescolandolo con esso. Per quanto esaminassi le acque madri del prodotto in questione, non vi trovai quantità apprezzabili di benzofenone.

Il residuo rimasto indisciolto nel trattamento con etere di petrolio, greggio fondeva a 74°-76° e mi risultò esser costituito da una mescolanza delle due sostanze p. f. 108° e p. f. 103°. Mediante una accurata cristallizzazione con etere solforico, potei isolare un prodotto, che, ben seccato, fuse a 102°, e, mescolato con l'analogo ottenuto con joduro di metile (p. f. 103°), non rammollì, fondendo alla medesima temperatura. Nonostante la lievissima differenza dei punti di fusione, imputabile all'imperfezione del metodo di separazione impiegato, dal confronto delle altre proprietà ho potuto acquistare la certezza della identità dei due prodotti in questione.

Chimica. — *Sopra l'acido iso-oleico dei semi di edera* ⁽¹⁾.
Nota di F. C. PALAZZO e A. TAMBURELLO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER ⁽²⁾.

In una precedente Nota, sopra alcuni componenti dei semi di edera ⁽³⁾, abbiamo fatto cenno di un acido non saturo, che, sotto forma di gliceride, costituisce la maggior parte della sostanza grassa di quei semi, e che, per alcuni suoi caratteri, sembrava essere acido erucico. Non disponendo allora che di piccola quantità di sostanza, ce ne riserbammo uno studio più esteso, ed in questa Nota esponiamo appunto le nostre ulteriori esperienze. Con esse abbiamo innanzi tutto caratterizzato la sostanza in questione come acido iso-oleico, ed abbiamo potuto poi identificarla con l'acido petroselinico scoperto recentemente da Vongerichten e Köhler ⁽⁴⁾ nei semi di prezzemolo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nei laboratori chimici del R. Istituto superiore forestale di Firenze e del R. Istituto tecnico di Viterbo.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 ottobre 1914.

⁽³⁾ Archivio di Farmacognosia e scienze affini, Roma, fascicolo 15 maggio 1913.

⁽⁴⁾ Berichte, 42, 1638 (1909).