

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo).

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti aldeidici* ⁽¹⁾.
Nota del Socio A. ANGELI e LUIGI ALESSANDRI ⁽²⁾.

Nella presente Nota abbiamo riunito i risultati di esperienze da noi eseguite sopra alcuni composti aldeidici e sopra gli acidi idrossammici che da questi si possono ottenere, e che nel loro assieme presentano un comportamento che per molti riguardi si scosta alquanto da quello che è comune a questa classe di sostanze. Tali ricerche hanno avuto origine in parte da lavori eseguiti da altri sperimentatori, ed in parte da osservazioni che noi stessi avemmo occasione di fare nel corso dei nostri studi sopra questo argomento.

Derivati di aldeidi indoliche e pirroliche,

Come è noto, Bamberger e Djerdian ⁽³⁾, facendo reagire cloroformio e potassa sopra il pirrolo, e d'altra parte A. Ellinger operando sopra l'indolo ⁽⁴⁾, e Plancher e Ponti dall' α -metilindolo ⁽⁵⁾, ottennero prodotti che essi considerano come aldeidi, perchè presentano parecchi dei caratteri che sono propri

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

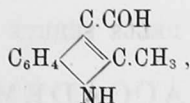
⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1914.

⁽³⁾ Berliner Berichte, 33 (1900), 536.

⁽⁴⁾ Ibid., 39 (1906), 2515.

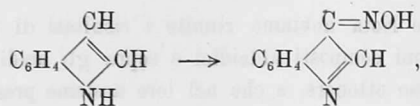
⁽⁵⁾ Questi Rendiconti, XVI (1907), 1° sem., 130.

di questi composti. Plancher e Ponti, per il caso dell'aldeide da loro preparata

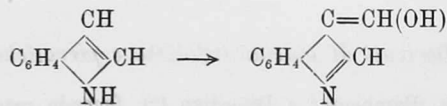


fanno anche notare che tale prodotto, nel mentre reagisce facilmente con la p-nitrofenilidrazina, con la semicarbazide, con acido piruvico e β -naftilammia (reazione di Doebner), invece, per trattamento con acido nitroidrossilammnico, ovvero con l'acido di Piloty, non fornisce le reazioni degli acidi idrossammici, come fanno la maggior parte delle vere aldeidi. La stessa osservazione venne fatta da noi alcuni anni prima, a proposito dell'aldeide pirrolica di Bamberger (1). Questo comportamento ha naturalmente colpito subito la nostra attenzione, e perciò abbiamo cercato di indagare a quale causa fosse da attribuirsi questa anomalia, anche prescindendo dal fatto che le aldeidi aromatiche ortobisostituite, come sarebbe il caso di quella preparata dall' α -metilindolo, in generale non reagiscono con l'acido benzolsolfoidrossammico, senza dubbio per impedimento sterico.

Rammentando che l'indolo, l' α -metilindolo ed il pirrolo stesso reagiscono facilmente con i nitriti alcoolici in presenza di etilato sodico per dare, sotto forma di sali sodici, sostanze alle quali senza dubbio spetta la struttura di isonitrosoderivati (2):



sorse naturale l'idea che anche i prodotti ottenuti con cloroformio e potassa, invece che vere aldeidi, fossero da considerarsi come composti ossimetilenici:



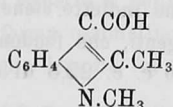
i quali, come è noto, presentano per conto loro molte delle reazioni che sono caratteristiche delle aldeidi. L'esperienza ha subito confermato queste supposizioni, ed infatti; facendo reagire sopra gli indoli in parola i formiati alchilici in presenza di alcoolato sodico ovvero di sodio metallico, si pervenne facilmente ai sali sodici di quei composti ossimetilenici che da altri

(1) Gazzetta chimica, 33 (1903), II, 247.

(2) Questi Rendiconti, vol. VIII (1899), 1° sem., 218 e seguenti.

venivano considerati come aldeidi (¹). Stabilito ciò, giudicammo opportuno di preparare il derivato N-metilico della α -metil- β -indolaldeide e la N-metilpirrolaldeide recentemente descritta da Emilio Fischer (²), composti per i quali più non sono possibili forme tautomere, perchè manca loro l'idrogeno mobile unito all'azoto, onde meglio paragonare il loro comportamento rispetto ai prodotti di partenza.

Per ottenere la *1-2-dimetil- β -indolaldeide*



una molecola dell'aldeide di Plancher e Ponti ed una molecola di ioduro di metile in lieve eccesso vennero aggiunte alla soluzione di un atomo di sodio in alcool metilico e bollito a ricadere fino a che il liquido manifestava reazione acida.

Si scaccia quindi l'alcool, e l'olio rossastro, che rimane indietro, non tarda a rapprendersi in cristalli che vennero raccolti su filtro e lavati accuratamente con acqua. Per purificare il prodotto, lo si tratta con la minore quantità possibile di benzolo bollente, nel quale l'aldeide di partenza è pochissimo solubile anche a caldo; dopo raffreddamento si separa la parte limpida, ed infine si scaccia il solvente a b. m.; il residuo viene ricristallizzato da alcool da cui si separa sotto forma di cristalli romboidali, lievemente colorati in giallognolo, che fondono a 129°.

gr. 0,2055 di sostanza diedero gr. 0,5735 di CO₂ e gr. 0,1193 di acqua.
 " 0,2091 di sostanza diedero c. c. 14,8 di azoto a 15° e 761 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₁ NO
C	76,11	76,30
H	6,50	6,35
N	8,40	8,09

Se, invece di impiegare ioduro di metile, si adopera solfato di metile, in presenza di alcali, si ha un cattivo rendimento in prodotto metilato.

L'N-metilaldeide così ottenuta, mescolata con la quantità equimolecolare di fenilidrazina per riscaldamento a b. m., dà un liquido che tosto intorbida e poi si apprende in una massa cristallina che, lavata prima con acido acetico diluito e poi con acqua, venne in seguito purificata dall'alcool bollente. Si ottengono così aghi setacci, colorati in paglierino, che fondono a 154° con decomposizione. L'analisi dimostra che si tratta del corrispondente *fenilidrazone*.

(¹) Ibid. vol. XVI (1897), 1° sem., 381; 2° sem., 790.

(²) Berliner Berichte, 46 (1913), 2508.

gr. 0,1288 di sostanza diedero c. c. 18 di azoto a 14°,5 e 743 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₁₇ H ₁₇ N ₃
N	16,22	15,67

L'*ossima* si prepara con eguale facilità facendo bollire per circa un'ora la soluzione acquosa alcoolica dell'aldeide con le quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico. Si scaccia allora l'alcool; e la massa cristallina che rimane indietro viene purificata da benzolo bollente. Aghetti incolori, molto rifrangenti, che fondono a 171°.

gr. 0,1744 di sostanza diedero c. c. 22,3 di azoto a 13°,5 e 745 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O
N	14,93	14,89

Con cloridrato di semicarbazide in presenza di acetato sodico si ottiene un prodotto che si presenta in aghi incolori, sottilissimi, che verso 210° incominciano ad ingiallire per poi decomorsi a 265-267° con sviluppo gassoso. Non possiamo ancora asserire se si tratta del semicarbazone, giacchè all'analisi ha fornito un pò meno di azoto che non il calcolato e che piuttosto accennerebbe ad un prodotto di addizione della semicarbazide. Sopra questo punto ritorneremo.

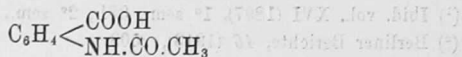
Anche la 2-metilindol-3-aldeide di Plancher e Ponti, per analogo trattamento con idrossilammina fornisce un'*ossima*, che dall'alcool si separa in aghi quasi incolori che fondono a 153°.

gr. 0,1330 di sostanza diedero c. c. 18,3 di azoto a 14°,6 e 753 mm.

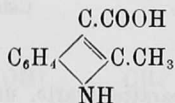
	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₉ N ₃ O
N	16,18	16,09

La 2-metil-3-indolaldeide di Plancher e Ponti, sciolta in etere con soluzione alcoolica di etilato sodico fornisce immediatamente un abbondante precipitato bianco cristallino, costituito dal sale sodico; invece il corrispondente derivato metilato, la 1-2 dimetil-3-indolaldeide, per analogo trattamento, fornisce un liquido perfettamente limpido, che solamente col tempo diventa giallo e poi bruno, come fanno le soluzioni di alcoolato sodico all'aria.

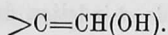
Anche rispetto all'azione dei mezzi ossidanti, il comportamento delle due aldeidi è diverso. L'aldeide che Plancher e Ponti ottennero dall' α -metilindolo, per ossidazione con permanganato in soluzione diluita e lievemente alcalina alla temperatura di 60°, ovvero anche operando a freddo, come questi autori hanno trovato, fornisce direttamente acido acetilantranilico:



e non già l'acido che a tutta prima era da aspettarsi:



Secondo noi, questo comportamento si spiega bene ammettendo che il composto di Plancher e Ponti rispetto al permanganato in soluzione alcalina, reagisca in gran parte nella forma ossimetilenica, e che l'ossidante incominci dallo spezzare il doppio legame fra carbonio e carbonio:



In tal modo viene dapprima staccato l'atomo di carbonio introdotto per mezzo del cloroformio e potassa, ed il residuo che rimane, ossidato ad acido acetilnitrilico: lo stesso prodotto cioè che si ottiene anche nell'ossidazione diretta dell' α -metilindolo.

Siccome nella corrispondente aldeide N-metilata questa tautomeria, come si è detto, più non è possibile, era da aspettarsi che, per ossidazione nelle stesse condizioni, essa avesse dovuto fornire l'acido; questo appunto è quanto l'esperienza ha confermato.

A tale scopo, gr. 0,8 di aldeide vennero sciolti nella sufficiente quantità di acqua bollente; poi si raffredda rapidamente, in modo che la maggior parte dell'aldeide si separi allo stato di grande suddivisione; si aggiunge allora al liquido qualche goccia di potassa e, successivamente, a piccole porzioni per volta, la soluzione acquosa di gr. 0,5 di permanganato. Si aggiungono poi alcune gocce ancora di soluzione diluita di permanganato, e si riscalda a b.m. fino a che il colore del camaleonte è scomparso. Si filtra allora il liquido ancora caldo: per raffreddamento si separa un poco di aldeide inalterata (gr. 0,11), che viene separata, ed il filtrato si acidifica esattamente con acido solforico diluito sino a che le carte di metilorange diventano rosse.

Si ottiene così un precipitato bianco, cristallino, che viene purificato da alcool, dal quale si separa dapprima sotto forma di aghi sottili che poi si trasformano in tavolette quadrangolari, splendidi. Il rendimento, tenuto conto della piccola quantità di aldeide che si riottiene inalterata, è pressochè quantitativo. Secco, sopra acido solforico, si decompone a 200°, con sviluppo gassoso.

Esso è identico a l'acido *1-2-dimetilindol-3-carbonico* ottenuto per la prima volta da Degen ⁽¹⁾ il quale però ad esso assegna il punto di fusione 185°, di decomposizione 200°.

(1) Liebig's Annalen, 236, 157.

gr. 0, 1889 di sostanza diedero c. c. 12,2 di azoto a 13°,7 e 752 mm.

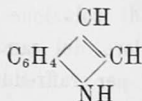
	Trovato	Calcolato per C ₁₁ H ₁₁ NO ₂
N	7,61	7,40

Allo scopo di meglio caratterizzarlo, una piccola porzione dell'acido venne riscaldata in stortina a 200-210° fino a che lo sviluppo gassoso è cessato; poi il residuo si distilla. Si ottiene così un prodotto che, purificato da etere di petrolio, impiegando un pò di nero animale, si presenta in aghetti brillanti, lievemente colorati in roseo, che fondono a 55-56°. È identico all'1-2-dimetilindolo (*).

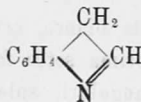
È noto che anche l'aldeide β-indolica di Ellinger, per ossidazione, fornisce l'acido corrispondente, ma con molto minore rendimento.

L'aldeide α-metilindolica, come hanno trovato Plancher e Ponti, per trattamento con acido di Piloty in presenza di alcali, non dà origine ad acido idrossammico; anche con la corrispondente aldeide N-metilata venne più volte ripetuto lo stesso saggio, e talora si ottenne una lieve quantità di sale di rame che con percloruro di ferro si colorava in violetto; ma, come si è detto fino da principio, questo risultato è dovuto al fatto che si tratta di una aldeide ortobisostituita, e perciò abbiamo senz'altro rivolta la nostra attenzione all'α-pirrolaldeide ed al suo derivato N-metilato.

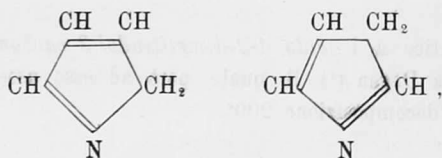
È ben vero che le aldeidi indoliche finora studiate e la aldeide pirrolica non erano, a prima giunta del tutto paragonabili fra di loro, perchè le prime contengono il residuo aldeidico in posizione β, mentre invece nella pirrolica è situato in posizione α; ma bisogna anche pensare che, mentre per l'indolo



è possibile solamente una forma tautomera,

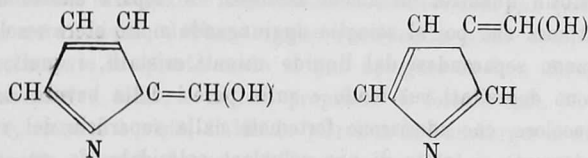


nel caso dei pirroli le forme tautomere diventano due:



(*) Liebig's Annalen, 236, 153.

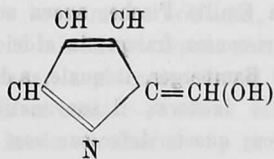
dalle quali possono derivare due composti ossimetilenici:



La prima rappresenta il caso dell'aldeide pirrolica, mentre invece la seconda corrisponde alle aldeidi indoliche (derivati β) ed alle aldeidi pirroliche 2-5-bisostituite, quali sarebbero quelle preparate da Plancher dal 2-5-dimetilpirrolo e dal 2-5-metilfenilpirrolo.

Diremo subito che le nostre esperienze sulla aldeide pirrolica di Bamberger e sopra il suo derivato N-metilato di Fischer hanno, più che altro, carattere orientativo, giacchè, trattandosi di sostanze fra le più difficilmente accessibili e costose, ovvero alterabilissime come l'aldeide di Fischer, erano ben piccole le quantità di prodotti che avevamo a nostre disposizione e, quindi, per il momento, dovemmo limitarci a seguire la parte qualitativa delle reazioni, riserbando a più tardi di completare le nostre ricerche anche dal lato quantitativo.

Per quanto riguarda l' α -pirrolaldeide, già Bamberger stesso aveva fatto notare come questo composto non presentasse molte delle reazioni che sono comuni alla maggior parte di queste sostanze: all'aria non si ossida, è inodora, non colora il reattivo di Schiff, non riduce il liquido di Fehling, non reagisce con l'acido benzolsolfidrossammico come trovammo noi; pure in base al fatto che fornisce un fenilidrazone, una ossima, composto bisolfiteco, che per ossidazione dà acido α -carbopirrolico, egli ad essa assegnò egualmente la struttura di una vera aldeide. Ma tenendo presente come ai derivati indolici spetta, come si è detto, con tutta probabilità la struttura di composti ossimetilenici, ne veniva naturale che anche al composto pirrolico fosse da assegnarsi la costituzione



la quale spiega molto meglio le anomalie di comportamento soprariferite.

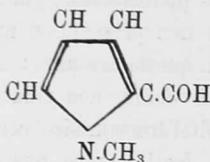
Ed in favore di questa supposizione parla il fatto che questa sostanza, che si può preparare anche facendo reagire i formiati alcoolici in presenza di sodio sopra il pirrolo (come si fa per il caso del nitroso- e del nitropirrolo), ha anche la proprietà, finora non notata da altri, di fornire facilmente un *sale sodico*. La formazione di questo sale si può bene osservare aggiun-

gendo gr. 0,1 di aldeide pirrolica alla soluzione di gr. 0,023 di sodio nella minore possibile quantità di alcool assoluto. Si separa subito una massa bianca gelatinosa che poi si scioglie aggiungendo molto etere assoluto. Poco per volta vanno separandosi dal liquido minuti cristalli, i quali, dopo 1-2 giorni, si sono depositati sul fondo e sulle pareti della bevuta sotto forma di rosette incolore, che aderiscono fortemete nella superficie del vetro.

Evidentemente si tratta di una soluzione colloidale, da cui si separa la forma cristallina, stabile. Si decanta allora l'etere; i cristalli vengono ripetutamente lavati con altro etere assoluto, e, dopo averli seccati nel vuoto, si riprendono con qualche goccia di acqua, nella quale si sciolgono dando un liquido limpido ed incolore.

Facendo passare in questa soluzione una corrente di anidride carbonica, si separano gocce oleose che non tardano a rapprendersi in una massa cristallina: è l'aldeide di partenza che venne identificata per mezzo del punto di fusione e trasformandola nell'ossima, la quale seguendo le prescrizioni di Bamberger (bagno di acido solforico riscaldato a 140°), fonde esattamente a 160°. Come venne già detto, questa aldeide non reagisce con l'acido benzosolfoidrossammico in soluzione alcalina.

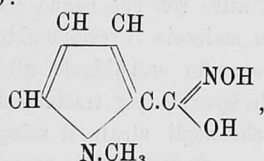
Un comportamento diverso viene invece presentato dalla aldeide N-metilata:



insolubile negli alcali, che dalla prima facilmente si prepara facendo reagire il solfato di metile in presenza di potassa. In questo caso, all'azoto è unito un metile: manca perciò l'idrogeno mobile, e quindi è esclusa la tautomeria.

A questo riguardo, già Emilio Fischer aveva notato la grande differenza di comportamento che si riscontra fra questa aldeide ed il corris pondente derivato, non metilato, di Bamberger, il quale, a differenza dell'altra, è stabilissimo: l' α -pirroldeide è inodora; il suo metilderivato possiede invece l'odore dell'aldeide benzoica; queste differenze così notevoli avevano subito indotto il Fischer ad ammettere una diversità di struttura fra le due sostanze, ed egli suppose che *nell'aldeide pirrolica debba esistere una relazione fra l'idrogeno immidico ed il gruppo aldeidico, che non risulta manifesta per mezzo delle attuali formule di costituzione*. Si comprende subito che queste considerazioni di E. Fischer coincidono perfettamente con le conclusioni alle quali, alcuni anni prima, eravamo pervenuti noi studiando le aldeidi β -indoliche e l'aldeide pirrolica; e fino da allora, come prima si è

detto, venne per la prima volta formulata la relazione fra idrogeno immidico e gruppo aldeidico alla quale Fischer accenna, ammettendo che queste sostanze invece che vere aldeidi, debbano venire considerate come composti ossimilenici; solamente in questo modo si può spiegare la loro formazione dai formiati alchilici e sodio, e la loro proprietà di fornire sali. Non solo, ma nel mentre, come si è visto, l'aldeide pirrolica di Bamberger si mostra indifferente rispetto all'acido benzolsolfidrossammico, la corrispondente aldeide metilata di Fischer, conformemente a quanto avevamo preveduto ed in modo simile a quanto fanno la maggior parte delle vere aldeidi, reagisce con questa sostanza per dare un prodotto che senza dubbio deve considerarsi come l'acido idrossammico:



il quale, con percloruro di ferro, si colora dapprima in rosso, che per successiva aggiunta di reattivo passa al violetto e finalmente all'azzurro, con un lieve accenno al violaceo. In causa della piccola quantità di aldeide di cui noi potevamo disporre e a causa della sua grande alterabilità, non ci fu ancora possibile di isolare l'acido idrossammico che si è formato, il quale a sua volta deve essere molto instabile; estraendo infatti con etere acetico il liquido alcalino saturato con anidride carbonica, si ottiene un olio bruno, impregnato di cristalli, che fornisce in modo intenso le reazioni degli acidi idrossammici; ma questa reazione va facendosi man mano più debole e, dopo un paio di giorni, è scomparsa. Per meglio assicurarci, però, che le caratteristiche reazioni avute col percloruro fossero realmente dovute ad un acido idrossammico della serie pirrolica, ci preparammo l'acido α -pirrolidrossammico, facendo reagire nel solito modo l'etere metilico dell'acido α -carbopirrolico con soluzione alcoolica di idrossilammina in presenza di alcoolato sodico.

Dapprima si lascia a temperatura ordinaria, e nel domani si bolle a ricadere per una diecina di minuti; si separa così il sale sodico, che venne raccolto su filtro alla pompa, lavato con etere ed infine sciolto in acqua che poi si satura con anidride carbonica. Si estrae allora con etere acetico, il quale, per evaporazione, lascia un residuo che si ricristallizza da etere solforico.

Si ottengono così prismetti brillanti, lievemente colorati in roseo, che fondono a 112-113°, decomponendosi con forte sviluppo gassoso.

gr. 0,1549 di sostanza diedero c. c. 30,3 di azoto a 24°,5 e 754 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₃ H ₆ N ₂ O ₂
N	22,27	22,22

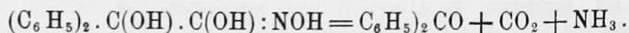
Con percloruro di ferro fornisce le stesse colorazioni del precedente: prima rosso, poi violetto, ed infine azzurro lievemente violaceo. Con acetato di rame dà un precipitato cristallino di colore verde giallastro, costituito dal sale corrispondente.

Derivati di ossialdeidi.

Ancora qualche anno addietro, venne dimostrato (1) che talune ossialdeidi, la glicolica e la glicerica, reagiscono facilmente con l'acido di Piloty per dare i corrispondenti acidi idrossammici, mentre invece la reazione riesce negativa con l'eritrosio, arabinosio e glucosio, segno che queste ultime sostanze, come d'altra parte anche altre ricerche hanno confermato, più non contengono inalterato nella loro molecola il residuo aldeidico.

L'acido idrossammico avuto dall'aldeide glicerica dà marcatissima la reazione con percloruro di ferro: e per trattamento con acetato di rame precipita il sale di rame, che negli alcali si scioglie con colorazione prima violetta e poi d'un azzurro caratteristico, che molto rassomiglia a quella del liquido di Fehling. Ma l'acido libero è molto instabile e si presenta sotto forma di un sciroppo, molto denso, che nell'essiccatore lentamente si decompone con sviluppo gassoso. Siccome torna molto difficile di studiarne i prodotti di decomposizione, così giudicammo opportuno di preparare i derivati idrossammici di altri acidi ossidrilati, tali, però, che i composti in cui si scindono potessero venire caratterizzati in modo facile e sicuro. Uno di tali acidi si sarebbe potuto ottenere facendo reagire l'acido benzolsolfoidrossammico sopra l'aldeide mandelica, recentemente preparata da Evans e Parkinson (2); ma siccome si tratta di una preparazione piuttosto complicata, l'ottenemmo in modo più facile da acido mandelico ed idrossilamina, e nello stesso modo ci procurammo anche l'acido benzilidrossammico.

Le reazioni di questi due acidi presentano una grande rassomiglianza con quello ottenuto dall'aldeide glicerica: con percloruro di ferro danno la stessa colorazione rosso vinosa; con acetato di rame forniscono un precipitato verde-chiaro; le soluzioni alcaline dei due acidi, con una traccia di sale di rame danno una intensa colorazione violetta, molto simile a quella del biuretto. Per riscaldamento, entrambi si decompongono: dall'acido benzilidrossammico si forma benzofenone, ammoniaca ed anidride carbonica e perciò la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:



Dal derivato mandelico si ha in modo analogo benzaldeide, sebbene il rendimento sia minore, senza dubbio perchè una parte della stessa reagisce

(1) Questi Rendiconti, vol. XVII (1908), 360.

(2) Journ. Americ. Chem. Soc. 35 (1913), 1770.

con l'ammoniaca che contemporaneamente si forma. Nella decomposizione del composto glicerico era del pari da aspettarsi una aldeide, la quale però per la piccola quantità di prodotto che avevamo a nostra disposizione, finora non riuscimmo ad afferrare. Ma da quanto si è detto risulta egualmente in modo non dubbio che questi acidi idrossammici presentano molti caratteri che li fan rassomigliano fra loro e che non sono comuni a quelli derivati da aldeidi prive di ossidrile.

Ognuno vede che la decomposizione di questi acidi idrossammici in composti carbossilici, aldeidi o chetoni, che contengono un atomo di carbonio in meno dell'aldeide di partenza, rammenta quella che possono subire le ossime degli aldosi, le quali, come ha trovato A. Wohl, perdendo successivamente acqua ed acido cianidrico forniscono aldosi che contengono un atomo di carbonio in meno. Rammentando, inoltre, che l'acido cianidrico può fornire ossido di carbonio ed ammoniaca, l'analogia apparisce più evidente ancora.

Acido benzilidrossammico. Quantità equimolecolari di idrossilammina, etere metilico dell'acido benzilico e sodio sciolto in alcool assoluto, vennero per 24 ore lasciate a temperatura ordinaria. Trascorso questo tempo, si aggiunge acqua la quale determina la separazione di una parte dell'etere benzilico rimasto inalterato e che si raccoglie su filtro. Il liquido, acidificato con acido acetico, si tratta con acetato di rame, e così si separa il sale di rame, sotto forma di un precipitato verde-pisello, che viene lavato con acqua e poi asciugato nel vuoto.

Per mettere in libertà l'acido, si può acidificare con acido solforico diluito e poi estrarre con etere acetico, ovvero anche si sospende il sale di rame in alcool e vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato; siccome il solfuro di rame si separa allo stato colloidale, è necessario di evaporare l'alcool nel vuoto sopra acido solforico, e poi riprendere il residuo con benzolo bollente. Si ottengono così aghettini incolori, brillanti, che a 139° si decompongono con sviluppo gassoso.

gr. 0,1118 di sostanza diedero c. c. 5,7 di azoto a 6°,2 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}NO_3$
N	6,13	5,76

Con acido solforico concentrato, l'acido benzilidrossammico si colora in rosso-mattone fugace, a differenza dell'acido benzilico che dà colorazione rosso-porpora persistente. Come si è già accennato, la soluzione alcalina di questo acido ⁽¹⁾ con tracce di sali di rame dà una colorazione violetta;

(¹) Dalla soluzione alcalina questo acido, come anche gli altri acidi idrossammici, viene posto in libertà dall'anidride carbonica. Ciò sta in buona armonia con le ricerche eseguite da A. Thiel e R. Strohecker (Berliner Berichte, 45 [1914], 945) sulla forza dell'acido carbonico. Questi chimici trovarono per la sua costante il valore $K = 5,0 \cdot 10^{-4}$.

con molto sale di rame si ha un precipitato grigio violaceo. Per riscaldamento, come si è detto prima, si decompone: si sviluppano ammoniaca ed anidride carbonica, e rimane indietro un olio che purificato da etere di petrolio, mostrò essere benzofenone. Il sale di rame ottenuto nel modo prima descritto, all'analisi mostrò di non essere costituito da un prodotto unico. Abbiamo in più modi cercato di purificarlo, senza però riuscire nell'intento; evidentemente l'ossidrile alcoolico favorisce anche la formazione di altri sali la cui composizione è diversa dalla normale.

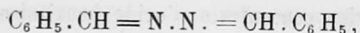
Il sale di rame ha la proprietà caratteristica di sciogliersi con grande facilità nei solventi anidri, quali cloroformio, etere, etere acetico, acetone, benzolo e toluolo. Per riscaldamento verso 160°, esso pure si decompone con formazione di benzofenone.

Acido mandelidrossammico. Facendo reagire a caldo l'etere etilico dell'acido mandelico con idrossilammina ed alcool in presenza di alcoolato sodico, il prodotto che dovrebbe formarsi si decompone completamente in benzaldeide e sali ammoniacali. Perciò, come nel caso precedente, dovemmo operare a freddo, lasciando cioè il miscuglio, dapprima raffreddato con acqua perchè tende a riscaldarsi, fino al giorno successivo a temperatura ordinaria. Nel domani, il liquido venne diluito con acqua, acidificato con acido acetico e poi trattato con acetato di rame; si separa così il sale di rame colorato in verde chiaro. Anche in questo caso, per avere l'acido libero, si trattò con idrogeno solforato il sale sospeso in alcool: e la massa, evaporata nel vuoto sopra acido solforico, venne esaurita con alcool caldo. Si attengono così lamine splendide, che a 147° fondono con decomposizione.

gr. 0,1683 di sostanza diedero c. c. 12,6 di azoto a 20°.1 e 758 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_8H_9NO_3$
N	8,69	8,38

Il prodotto è pochissimo solubile in benzolo, anche a caldo; nell'alcool metilico si scioglie meglio che nell'etere. Si scioglie pure nell'acqua bollente, ma contemporaneamente si avverte l'odore dell'aldeide benzoica. Anche questo acido si colora in violetto in presenza di alcali e di sali di rame. Per riscaldamento fornisce del pari benzaldeide che venne caratterizzata trasformandola nella azina



che, purificata da etere petrolio, fuse nettamente a 92°.

da cui risulta che questo acido è più del doppio più forte dell'acido formico ($K = 2,14 \cdot 10^{-4}$), in modo conforme alla sua costituzione, ma contrariamente però a quanto prima si ammetteva. Le costanti degli acidi idrossammici, a quanto noi sappiamo, non sono state ancora determinate; ma senza dubbio si tratta di acidi molto deboli e, in ogni caso assai meno forti degli acidi carbossilici da cui derivano.

Il sale di rame ha la composizione $C_8H_7NO_3Cu$.

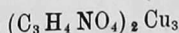
gr. 0,3295 di sale diedero, per riscaldamento, gr. 0,1131 di ossido di rame.

	Trovato	Calcolato
Cu	27,42	27,81

Anche il sale di rame per riscaldamento fornisce benzaldeide.

Acido gliceridinidrossammico. Invece di adoperare direttamente l'aldeide glicerica, che difficilmente si può avere allo stato di purezza, preferimmo di partire dalla soluzione acquosa di questa sostanza che si ottiene agevolmente, idrolizzando il corrispondente acetale secondo le norme suggerite da A. Wohl (1). La soluzione di aldeide in tal modo preparata partendo da gr. 7 di acetale, venne trattata con gr. 7 di acido benzolsolfidrossammico e circa 5 gr. di potassa, sciolti in poca acqua; dopo un pò di tempo, il liquido venne riscaldato, poi filtrato, e, dopo averlo acidificato con acido acetico, venne trattato con acetato di rame. Precipito così il sale colorato in verde-erba che si lava accuratamente con acqua e poi si secca nel vuoto sopra acido solforico. Si ottengono, così, circa gr. 6 di sale di rame, un rendimento molto soddisfacente. Trattando il sale di rame, sospeso in alcool, con idrogeno solforato, e poi evaporando l'alcool nel vuoto, si estrae poi dal residuo l'acido per mezzo dell'alcool metilico. Per evaporazione del solvente nel vuoto sopra acido solforico, rimane uno sciroppo che, invece di solidificare, lentamente si decompone sviluppando bollicine di gas. Per riscaldamento, la decomposizione avviene d'un tratto, ed in modo quasi esplosivo. Bollito con acido solforico diluito, si idrolizza e fornisce idrossilammina. Con percloruro di ferro si colora in rosso vinoso; con alcali e sale di rame, come si è già detto, dà un liquido violetto che, per aggiunta di altro sale di rame, passa all'azzurro. Però queste reazioni vanno facendosi sempre più deboli in causa della decomposizione che subisce l'acido allo stato libero; ed anche la quantità di sale di rame che si riottiene per trattamento con acetato di rame, diventa sempre minore.

Venne tentata una determinazione di rame sul sale così riprecipitato: ne risulterebbe che alla salificazione ha preso parte anche uno degli ossidrili alcoolici. Si ebbe infatti 45,14% di rame, mentre per un sale della forma



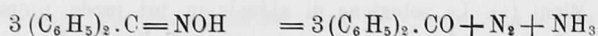
si calcola 44,70%. Ma il risultato non si può considerare come definitivo, giacchè, come si è detto, non abbiamo la sicurezza di essere partiti da un prodotto puro. Giudicammo superfluo di seguire le esperienze sopra un prodotto così costoso, tanto più che erano risultate egualmente bene evidenti

(1) Berliner Berichte, 31 (1898), 1800.

le analogie di comportamento di questo acido con i due altri precedentemente descritti.

A proposito della decomposizione che questi acidi subiscono per azione del calore, crediamo opportuno di richiamare l'attenzione sopra un errore in cui è caduto il referente del « Chemisches Zentralblatt » (1) nel fare il riassunto del lavoro *Sopra la nuova decomposizione delle ossime* da noi pubblicato nello scorso anno (2).

Noi abbiamo stabilito che l'ossima benzofenone, ed altre analogamente costituite, quando vengano riscaldate, si decompongono nettamente in benzofenone, azoto ed ammoniacca secondo l'eguaglianza:



senza che avvenga la minima formazione di benzanilide, in seguito a trasposizione di Beckmann. Invece, il referente del Zentralblatt traduce che « una parte dell'ossima subisce la trasposizione di Beckmann, e perciò si sottrae alla decomposizione », vale a dire ci attribuisce una asserzione che rappresenta precisamente il contrario di quanto noi abbiamo trovato e pubblicato. D'altra parte, le nostre esperienze sono state recentemente confermate anche da A. Kötze ed O. Wunstorf nel loro lavoro sull'azione del calore sopra le chetossime (3).

Matematica. — *Problema del parallelepipedo rettangolo nel caso dell'elasticità ereditaria.* Nota I della dott.^{ssa} ANGELA MARIA MOLINARI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE (4).

In una Nota pubblicata nel Giornale di matematiche di Battaglini (5), ho dato le formule risolutive dei problemi fondamentali tipici relativi alle deformazioni del parallelepipedo rettangolo.

Mi propongo di esporre come le formule da me trovate possano combinarsi con quelle dell'ing. Giorgi (6), relative alla teoria dell'elasticità ereditaria, per ricavarne le soluzioni del problema del parallelepipedo anche nel caso in cui il materiale abbia elasticità ereditaria. Tale eredità suppongo

(1) Chemisches Zentralblatt 84 (1913). II, pag. 962.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 735.

(3) Journal für prak. Chemie (II) 88 (1913), 519.

(4) Pervenuta all'Accademia il 14 agosto 1914.

(5) Molinari, *Problemi di equilibrio elastico relativi al parallelepipedo rettangolo ed alla piastra isotropa* (Giorn. di mat. di Battaglini, vol. 51, 1913, pp. 315-334).

(6) G. Giorgi, *Sui problemi dell'elasticità ereditaria* (Rend. R. Accad. Lincei, 1912, pp. 412-418); id., *Sugli operatori funzionali ereditarii* (ibid., 1912, pp. 683-687). Nel seguito del lavoro indicherò queste Note con A e B.