

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

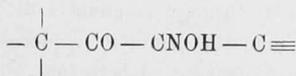
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

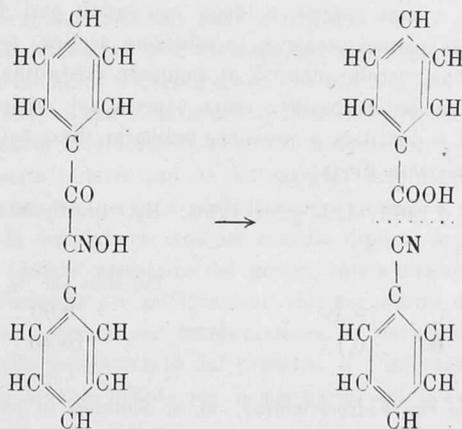
1917

Chimica. — *Sulla scomposizione dell'isonitrosocanfora mediante il riscaldamento* (1). Nota di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Claisen e Manasse (3) notarono che, quando l'isonitrosocanfora viene riscaldata oltre il suo punto di fusione, essa si decompone in un gas, il quale brucia con fiamma bleu e che supposero fosse ossido di carbonio, ed in un olio di odore di forone, in cui si separano dei cristalli, solubili in alcool. Essendomi occorso di studiare questa scomposizione, reputai non privo di qualche interesse esaminare il fatto più completamente, tanto più che esso si collegava a ricerche fatte sulla scomposizione delle ossime, riscaldate oltre il punto di fusione (4), ed alle esperienze di Kotz e Wunstorff (5) i quali, fra l'altro, notarono che l'isonitrosocanfora, riscaldata a 240°, si decomponneva, originando il nitrile dell'acido dimetileptilenico ed anidride canforica. Ciò non si accorda con quanto ebbero ad osservare Beckmann e Köster (6) per l' α -benzilossima, la quale ha nella sua molecola l'aggruppamento

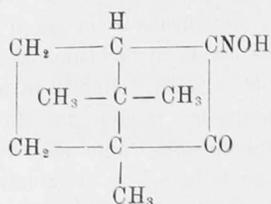


che è appunto quello che si trasforma per azione del calore, in comune colla molecola dell'isonitrosocanfora. Questi autori provarono che l' α -benzilossima, nel fondere, si decompone in acido benzoico e benzonitrile, cosa che avviene per la traslazione dell'ossidrilico dal gruppo ossimico al carbossile vicino

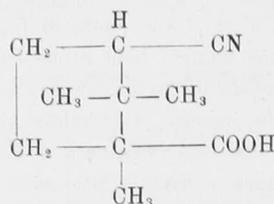


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna. (2) Pervenuta all'Accademia il 21 ottobre 1917. (3) *Annalen*, 274, pag. 77. (4) *Annalen*, A. L. [5], vol. 21, parte 1ª, pp. 83-84; vol. 22, parte 1ª, pag. 735. (5) *C.*, 1913, II, 2032; *Berichte*, vol. 33, pp. 2956-2958. (6) *A.*, vol. 274, pag. 6.

Era da ritenersi verosimile che nell'isonitrosocanfora, sottoposta all'azione del calore, sarebbe avvenuta una trasposizione analogo, ciò che venne pienamente confermato dai fatti che osservai e che qui espongo, dai quali risulta che questo composto si isomerizza per la massima parte, se riscaldato fino a decomposizione, nell' α -nitrile dell'acido canforico, secondo lo schema seguente:



Isonitrosocanfora



α -nitrile dell'acido canforico

Gr. 10 di isonitrosocanfora vennero posti in un palloncino, munito di refrigerante a ricadere e parzialmente immerso in un bagno di lega e riscaldati oltre la temperatura di fusione, la quale è di 153°. Quando il bagno giunse a 206°-207°, il prodotto cominciò a decomporre rapidamente, con forte sviluppo di un gas, di reazione debolmente alcalina e di odore leggermente ammoniacale.

Nel palloncino rimase una sostanza peciosa, di colore giallognolo, la quale venne sottoposta a distillazione con vapore d'acqua, con che si separò una frazione oleosa, volatile, leggermente colorata in giallo. Questa venne estratta con etere e fatta reagire a lungo con eguali pesi di cloridrato di semicarbazide e di acetato potassico in soluzione acetica, senza che si formasse altro che una piccola quantità di composto cristallino. La parte non combinatasi con la semicarbazide, venne ripresa col vapore d'acqua, indi estratta con etere e distillata a pressione ordinaria. Essa bolliva quasi tutta a 198°-200°. Analizzata diede:

Sostanza gr. 0.1462; CO₂ gr. 0.4256; H₂O gr. 0.1324.

In 100 parti:

		Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O
C	79,39	79,00
H	10,13	10,40

Fatta reagire con l'idrossilamina, vi si combinò in parte, con formazione di un olio verdognolo, il quale si scioglieva negli alcali, sviluppando una intensa colorazione rosso-porpora, la quale spariva per acidificazione. Questa parte volatile era quindi di natura chetonica od aldeidica, ma di costituzione non ancora chiarita.

La pece, che rimase dopo la distillazione col vapor d'acqua del prodotto di scomposizione dell'isonitrosocanfora, e che ne rappresenta quasi la totalità, era solubile, a caldo, in acqua, con reazione fortemente acida. Dalla soluzione acquosa, decolorata per trattamento con carbone animale, si separò una parte solida, la quale, cristallizzata ripetutamente, si presenta in lunghi aghi, fondenti a 151° e di formola $C_{10}H_{15}O_2N$. Infatti, analizzati, diedero:

Sostanza mgr. 4,754; CO_2 mgr. 11,65; H_2O mgr. 3,64.
" " 2,344; N (a 17° e 754 mm.) cmc. 0.152.

In 100 parti:

		Calcolato per $C_{10}H_{15}O_2N$
C	66,26	66,25
H	8,56	8,34
N	7,85	7,71

La composizione centesimale e le proprietà di questo composto lo identificano con l' α -nitrile dell'acido canforico.

Microbiologia. — *Ulteriori ricerche sull'attività proteolitica dei fermenti lattici. IV: La lattocoltura nella selezione dei fermenti latticoproteolitici* (1). Nota del prof. COSTANTINO GORINI, presentata dal Socio G. BRIOSI (2).

Dal complesso delle ricerche esposte nella Nota precedente sull'influenza del modo di sterilizzazione del latte deriva che in base al comportamento di un fermento lattico nel latte diversamente sterilizzato si può arguire sulle sue attività acidificante e presamigena. Se esso coagula solamente il latte sterilizzato bianco e non il bruniccio, è lecito inferire che sia piuttosto presamigeno e debole acidificatore; se invece coagula tanto il bianco quanto il bruniccio, è lecito inferire che sia un energico acidificatore, capace cioè di precipitare la caseina per sola acidificazione, produca o non produca anche del presame. Il disciogliersi poi del coagulo dipende se nella coagulazione è intervenuta l'azione presamica del germe, vale a dire se la caseina è precipitata semplicemente per acidificazione, cioè per rottura della sua combinazione col calcio, oppure per trasformazione in paracaseina suscettibile di risentire l'attività peptonizzante del presame. E l'intervento dell'azione presamica è tanto minore quanto più le condizioni del latte, per effetto della

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Batteriologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Pervenuta all'Accademia il 2 ottobre 1917.