

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

Alcool isoamilico 106.69 (Kopp, Liebig's Annalen. XCIV, pag. 289; Lossen, loco citato).

Alcool allilico 66.68 (Thorpe. Journ. Chem. Soc., t. XXXVII, pag. 211, anno 1880).

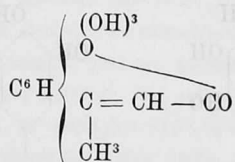
« Di qui si dedurrebbe:

NOME DELLE SOSTANZE E FORMULA	Volume molec. a 0° trovato	Volume molec. a 0° calcolato	DIFFERENZA tra la somma del volume di B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e di 6 volumi di alcool ed il volume molecolare trovato
		(Vol. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6 vol. alcool - vol. acqua) 2	
Etere trietilborico B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> . . .	164.72	$\frac{1}{2}(37.84 + 342.60 - 54) = 163.22$	380.44 - 329.44 = 51 (17 × 3)
Etere triisobutilborico B(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub>	266.09	$\frac{1}{2}(37.84 + 544.14 - 54) = 264.00$	581.98 - 532.18 = 49.8 (16.6 × 3)
Etere triisoamilborico B(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub>	312.24	$\frac{1}{2}(37.84 + 640.14 - 54) = 311.94$	677.98 - 624.48 = 53.5 (17.83 × 3)
Etere triallilborico B(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> . . .	193.19	$\frac{1}{2}(37.84 + 400.08 - 54) = 191.96$	437.92 - 386.38 = 51.54 (17.18 × 3)

« L'accordo tra i valori calcolati e i trovati si può considerare come pienamente soddisfacente: il valore che si dedurrebbe per l'acqua oscilla tra 16.6 e 17.83: il prof. Horstmann trovò, per gli eteri, che oscillava tra 16.5, 18.8 Un simile calcolo dà valori abbastanza approssimati pel cloruro di boro (84 in luogo di 81.94); valori che non concordano affatto pel bromuro (circa 80 invece di 94,72) ».

Chimica. — *Intorno ad un isomero della Frassetina e derivati di esso* (1). Nota II. del dott. PIETRO BIGINELLI, presentata a nome del Socio KOERNER (2).

*β*-metiltriossicumarina.



« Scaldando la *β*-metil-trimetossicumarina con un leggero eccesso di acido iodidrico di 127° p. e., si produce ben presto joduro metilico che distilla, mentre dalla miscela si separa una sostanza solida cristallina giallognola. Dopo cessato lo sviluppo di joduro metilico si diluisce la miscela

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano.

(2) V. p. 307.

residuante nel pallone con acqua bollita, si raccoglie la sostanza solida su filtro, si lava con acqua bollita evitando per quanto è possibile il contatto coll'aria la quale rapidamente fa imbrunire la sostanza allo stato umido. Ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente forniscono la sostanza pura sotto forma di minutissime pagliette quasi bianche e lucenti che fondono fra 244° e 246°.

\* All'aria si colorano lentamente in grigio.

\* Onde dimostrare che questo composto sia effettivamente la cumarina cercata e non un prodotto di scomposizione di essa, l'ho sottoposto di nuovo alla metilazione. Trattandolo, dopo sciolto nella quantità voluta di potassa metilalcoolica, con joduro di metile, ottenni di fatto il composto della  $\beta$ -metil-trimetossicumarina con joduro potassico, con tutte le proprietà per questo già indicate.

\* Se nella preparazione della  $\beta$ -metil-trimetossicumarina si impiega grande eccesso di un acido jodidrico più concentrato, oltre il joduro di metile si produce anche anidride carbonica, e risulta un altro composto, che dopo purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si ottiene sotto forma di cristalli tabulari splendenti colorati leggermente in bruno. Praticamente operai con gr. 6 di  $\beta$ -metiltriossicumarina e gr. 25-30 di acido jodidrico di 1,96 p. sp., fatti bollire e ricadere per otto ore circa a bagno d'olio.

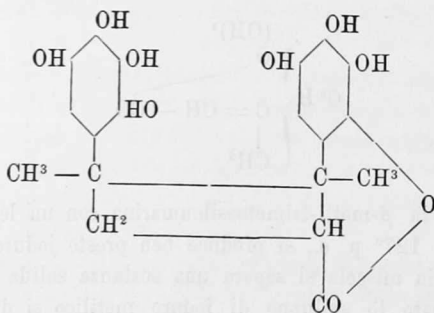
\* Dalla benzina il composto si deposita in pagliette bianche.

\* I cristalli fusero a 253°-254° e diedero all'analisi i seguenti risultati:  
gr. 0,2514 diedero CO<sup>2</sup> gr. 0,5388 H<sup>2</sup>O gr. 0,1082

da cui si calcola:

trovato	Calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>3</sup>
C % 58,41	58,46
H % 4,78	4,62

\* A tale composto spetta probabilmente la seguente formola di costituzione:



\* Il prof. Sansoni ha fatto eseguire lo studio cristallografico di questo prodotto e mi comunicò i seguenti dati:

« Sistema triclino

$$\alpha = 95^{\circ} 13' \quad \beta = 107,14 \quad \gamma = 101,41$$

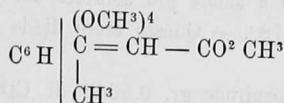
$$a:b:c = 0,483:1:0,622$$

forme osservate:

$$\{100\} \quad \{001\} \quad \{010\} \quad \{111\} \quad \{1\bar{1}0\}$$

*Trasformazione della  $\beta$ -metil-triossimetil-cumarina nei corrispondenti acidi cumarici.*

Eteri metilici degli acidi  $\beta$ -metil-tetraossimetil-cinnamici.



« Operando colle proporzioni volute dal processo di formazione di questi eteri, cioè impiegando per una molecola di  $\beta$ -metil-triossimetilcumarina, due molecole di potassa e due molecole di joduro di metile, anche in tubo chiuso sia a freddo che riscaldando fra  $90^{\circ}$ - $100^{\circ}$ , si ottenne sempre il composto contenente joduro di potassio, di cui si è già parlato avanti, misto a sostanza inalterata.

« Si è voluto aver riguardo alla doppia legatura della catena laterale e quindi operare nello stesso modo, ma alterando le proporzioni e precisamente per una molecola di  $\beta$ -metil-triossimetil cumarina usare tre molecole di potassa sciolta in alcool metilico e tre molecole di joduro di metile. In questo modo si ottennero veramente i due eteri previsti misti a tracce dei due acidi da cui derivano.

« Ecco praticamente come si operò:

gr. 5 di  $\beta$ -metil-triossimetil cumarina in polvere; gr. 15 di soluzione di potassa al 24 % in alcool metilico assoluto; gr. 9 di joduro di metile.

« Trattai dapprima la  $\beta$ -metil-triossimetilcumarina in una cassula colla quantità calcolata di soluzione di potassa, e, sempre agitando, feci evaporare a bagno maria tutto l'alcool metilico fino ad ottenere il residuo come poltiglia, dopo di che portai in stufa fra  $115^{\circ}$ - $120^{\circ}$  e lo lasciai per 4-5 ore. Il residuo della cassula, divenuto quasi secco, lo sciolsi nella più piccola quantità di alcool metilico assoluto possibile e fattolo assorbire da un tubetto effilato, introdussi il tutto in tubo chiuso colla quantità voluta di joduro di metile. Fuso il tubo alla fiamma, feci rompere, coll'agitazione, la punta del tubetto contenente il joduro di metile, e poi scaldai per due giorni fra  $90^{\circ}$ - $100^{\circ}$ . Dopo questo tempo scacciai l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile, ed il residuo asciugato lo esaurii con etere solforico per esportare gli eteri formati e la parte della sostanza rimasta inalterata. Il residuo ri-

presi con acqua e trattati ancora una volta con etere, indi acidificai con acido solforoso e con successive estrazioni eterree esportai le tracce di acidi non eterificati.

« Mediante una lunga serie di cristallizzazioni frazionate dall'etere di petrolio, boll. 34°-38°, riuscii a separare i due eteri isomeri previsti, da un po' di sostanza inalterata e poi fra di loro per differenza di solubilità.

« Un primo etere, che ottenni cristallizzato in prismi splendenti e misurabili, fonde fra 77°<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-78°.

« Un secondo etere che ricavai dapprima come olio giallo dall'etere di petrolio madre, ma che poi ottenni in aghi disposti a mamelloni fonde a 68°.

« Quest'ultimo etere è anche più solubile del primo.

« Etere fus. 77°<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-78°. — Questo etere diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2538 di sostanza fornirono gr. 0,5642 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1567 di H<sup>2</sup>O per cui si ha:

$$C \% = 60,63$$

$$H \% = 6,86$$

« Questi risultati portano veramente alla formola dell'etere metilico dell'acido  $\beta$ -metil-tetraossimetilcinnamico C<sup>15</sup>H<sup>20</sup>O<sup>6</sup> per la quale si calcola:

$$C \% = 60,81$$

$$H \% = 6,75$$

« La misurazione cristallografica del composto venne fatta dallo stesso sig. dott. Boeris, che mi comunicò i seguenti risultati:

« tetra-metossil- $\beta$ -metil-cinnamato metilico

« trimetossil- $\beta$ -metil-cumarato metilico.

« Sistema monoclinò:

$$a:b:c = 0.6045:1:0.4590 \quad \beta = 56.29.$$

« Forme osservate:

$$\{010\} \{120\} \{110\} \{011\} \{121\} \{001\}.$$

« Etere fus. 67°-68° e dopo fusione 68°-69°. — L'analisi di questo secondo etere diede i seguenti risultati:

gr. 0,2193 di sostanza fornirono gr. 0,4826 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,137 d'H<sup>2</sup>O da cui si ricavò:

$$C \% = 60,02$$

$$H \% = 6,94$$

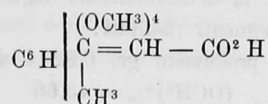
« I risultati conducono pure alla formola C<sup>15</sup>H<sup>20</sup>O<sup>6</sup> per la quale si calcola:

$$C \% = 60,81$$

$$H \% = 6,75$$

« Questo secondo etere cristallizza in aghi discretamente lunghi, ma non misurabili.

Acidi  $\beta$ -metil-tetraossimetilcinnamici.



« Gli acidi corrispondenti agli eteri sopra descritti cristallizzano bene dall'alcool diluito in prismi fusibili a 148°-149° l'uno e a 132°-133° l'altro. Si ottengono saponificando gli eteri da cui derivano con potassa al 10 % e contenente il 20 %.

« Acido fus. 148°-149°. — Questo acido si ottiene saponificando nel modo anzidetto l'etere fus. 77<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-78.

« Dall'alcool diluito cristallizzi in prismi misurabili. Questi all'analisi fornirono i seguenti risultati:

gr. 0,2588 di sostanza diedero gr. 0,5646 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1515 di H<sup>2</sup>O da cui si ha:

$$\text{C } \% = 59,49$$

$$\text{H } \% = 6,46$$

« Questi risultati portano precisamente alla formola dell'acido sopra menzionato C<sup>14</sup> H<sup>18</sup> O<sup>6</sup> per la quale si calcola:

$$\text{C } \% = 59,57$$

$$\text{H } \% = 6,38$$

« L'acido è solubilissimo nei carbonati alcalini; riprecipitando per aggiunta di acido cloridrico diluito, si trasforma in parte nell'altro acido fus. 132°-133°, che sarà descritto in appresso, e precisamente la prima parte del precipitato è esclusivamente formato dall'acido fus. 148°-149°, l'ultima parte è formata da una miscela dei due acidi e fonde verso 117°.

« Lo stesso sig. dott. Boeris fece lo studio cristallografico di questo acido e si compiacque di comunicarmi i seguenti risultati:

« Sistema monocliino:

$$a:b:c = 1.7223:1:2.3075$$

$$\beta = 57^{\circ}.23'$$

« Forme osservate:

$$\{100\} \quad \{001\} \quad \{110\} \quad \{120\} \quad \{\bar{1}01\} \quad \{\bar{4}03\}$$

« Acido fus. 132°-133° e dopo fusione 133°<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-134°<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. — Questo secondo acido si ottiene per saponificazione dell'etere fus. 67°-68° sopra descritto. Nella saponificazione risulta, oltre all'acido fus. 132°-133°, una parte anche della miscela dei due acidi, che fonde verso i 120°. Questo fatto unito a quello menzionato per l'altro acido fus. 148°-149°, dimostra come si possa passare dall'uno all'altro acido mediante gli acidi minerali oppure per mezzo del calore.

« Questo secondo acido cristallizza anch'esso in prismi misurabili, che fondono a 132°-133° e dopo una prima fusione, fondono sempre a 133°<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-134°. Di questi cristalli si fece la determinazione degli (OCH<sup>3</sup>) col noto metodo di Zeisel e si ebbero i seguenti risultati:  
gr. 0,2491 di sostanza produssero gr. 0,8244 di AgJ corrispondenti a:

$$(OCH^3)\% = 43,66$$

« Questo risultato conduce anch'esso alla formola dell'acido- $\beta$ -metil-tetraossimetilcinnamico C<sup>14</sup>H<sup>18</sup>O<sup>6</sup> pel quale si calcola:

$$(OCH^3)\% = 43,97$$

« Il dott. Boeris, che ha fatto lo studio cristallografico di questo acido, mi comunicò i risultati seguenti:

« Sistema triclino:

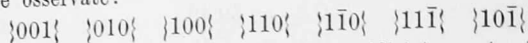
$$a:b:c = 0.7217:1:0.8834$$

$$\alpha = 100^{\circ}.37'$$

$$\beta = 101.29$$

$$\gamma = 61.15$$

« Forme osservate:

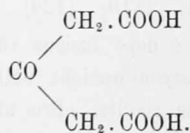


« Ho tentato l'ossidazione di questi due acidi tetra-metossilcinnamici a mezzo del permanganato potassico come pure a mezzo del perossido di piombo in soluzione alcalina onde giungere all'acido tetra-metossilbenzoico, ma non ottenni fin'ora il risultato desiderato, perchè nelle condizioni dell'esperimento la maggior parte della sostanza rimase inalterata.

« In altra mia Nota ritornerò sull'argomento e descriverò parimenti i prodotti di riduzione dei medesimi acidi ».

**Chimica.** — *Azione dell'acido jodico sopra l'acido acetondicarbonico.* Nota di A. ANGELI ed E. LEVI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« In continuazione alle ricerche intraprese da uno di noi sull'azione dell'acido jodico sopra le sostanze organiche, abbiamo studiato il comportamento di questo reattivo rispetto all'acido acetondicarbonico:



Questa sostanza venne preparata, seguendo esattamente le indicazioni date da Pechmann (1), per azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acido

(1) Liebig's Annalen 261, 151.

citrico secco. Il prodotto greggio in tal modo ottenuto l'abbiamo purificato disciogliendolo in acetone caldo e precipitando la soluzione con cloroformio.

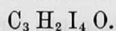
« L'acido jodico reagisce, a caldo, energicamente coll'acido acetondicarbonico; in questo modo però è difficile ottenere prodotti ben definiti. A temperatura ordinaria invece, la reazione avviene assai più netta, e come prodotto principale si ottiene il

*tetraiodoacetone.*

« Sopra un gr. di acido acetondicarbonico si versa una soluzione di 1 gr. di acido jodico in 15 d'acqua. Il liquido assume poco a poco una colorazione giallo bruna, si svolge anidride carbonica in grande copia e la temperatura tende ad innalzarsi, ciò che è meglio impedire immergendo nell'acqua fredda il vaso in cui si opera. Dopo qualche tempo si separa un abbondante precipitato giallognolo, che viene raccolto sopra filtro e lavato accuratamente con acqua. Il prodotto così ottenuto si purifica nel miglior modo disciogliendolo nell'acido acetico glaciale bollente. I cristalli separati per decantazione vengono lavati ripetutamente con acido acetico freddo, in cui sono poco solubili.

« Si ottengono in tal modo bellissimi aghi colorati in giallo, che fondono a 142°, colorandosi in bruno per jodio che si mette in libertà.

« I risultati dell'analisi conducono alla formola:



I. gr. 0,2664 di sostanza diedero gr. 0,0634 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0148 di H<sub>2</sub>O.

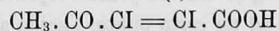
II. gr. 0,3249 di sostanza diedero gr. 0,5430 di AgI.

« In 100 parti:

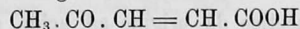
	trovato		calcolato
	I	II	
C	6,49	—	6,20
H	0,61	—	0,35
I	—	90,32	90,39

« La nuova sostanza è abbastanza solubile a caldo nell'alcool, nell'etere acetico e nel cloroformio. È più solubile nel benzolo, solubilissima nell'acetone anche a freddo. Da tutti questi solventi, per raffreddamento, si separa cristallizzata; però le soluzioni non tardano a colorarsi per jodio che si mette in libertà.

« Allo scopo di stabilire che questa sostanza è veramente il tetraiodoacetone, l'abbiamo sottoposto all'azione dell'acido jodidrico. Molte sostanze jodate, per questo trattamento, scambiano facilmente il jodio con l'idrogeno; così p. e. dall'acido bijodoacetilacrilico (1)



si ottiene facilmente, in tal guisa l'acido acetilacrilico:



(1) Angeli e Chiussi, Gazz. Chimica XXII, 2, pag. 277.

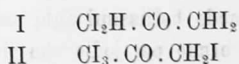


« Era perciò da aspettarsi che in questo caso si dovesse arrivare all'acetone.

« In un matraccio, munito di refrigerante, venne introdotto il tetrajodoacetone con acido jodidrico ed un poco di fosforo rosso. Il composto jodurato facilmente si discioglie a freddo; riscaldando distilla una parte del liquido, che passa un poco colorato per jodio. Trattando il distillato con potassa si forma immediatamente un abbondante precipitato giallo costituito da jodoformio. La presenza dell'acetone venne inoltre confermata dalla colorazione violetta caratteristica che il liquido, dapprima scolorato con anidride solforosa e poi reso alcalino, diede con nitroprussiato sodico ed acido acetico.

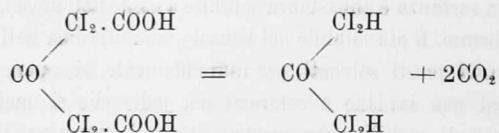
« Come prodotto secondario della reazione si forma il *dijodoacetone simmetrico*; esso si separa neutralizzando con carbonato sodico l'acido acetico da cui venne cristallizzata la sostanza precedente. Purificato dall'etere petrolico fondeva esattamente a 62°.

« Riguardo alla costituzione del tetrajodoacetone sono da prendersi in considerazione le due formole:



« Siccome però, per trattamento con potassa e carbonato sodico non si formano quantità apprezzabili di jodoformio, così ci sembra poco probabile che alla nuova sostanza possa spettare la formola II. D'altra parte vista la struttura simmetrica dell'acido acetondicarbonico, da cui si è partiti, è assai probabile, anche per questa ragione, che il prodotto da noi ottenuto sia realmente il tetrajodoacetone simmetrico.

« La sua formazione si può spiegare ammettendo che dapprima si produca l'acido tetrajodoacetondicarbonico, il quale, perdendo due molecole di anidride carbonica, darebbe origine all'acetone tetrajodurato:

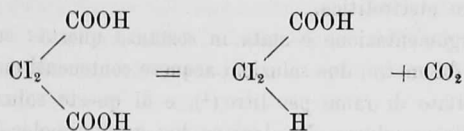


Che il tetrajodoacetone possa formarsi a spese di acetone, resosi libero dall'acido acetondicarbonico, resta escluso dal fatto che la stessa sostanza non si ottiene quando si fa reagire l'acido jodico sopra l'acetone.

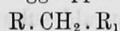
« Come si vede, fino ad un certo punto, l'acido acetondicarbonico rispetto all'acido jodico si comporta in modo simile all'acido malonico (1), il quale assieme all'acido trijodoacetico dà origine ad acido dijodoacetico; anche in

(1) Angeli, questi Rendiconti 1893, vol. II, 1° sem., pag. 228

questo caso è probabile che dapprima si formi acido bijodomalonico che poi perde un carbossile:

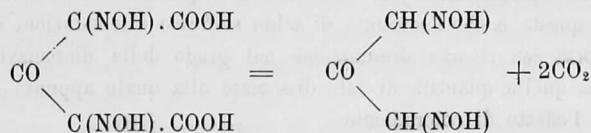


« In generale, si può prevedere che in modo analogo si comporteranno anche altre sostanze contenenti l'aggruppamento:



in cui R ed R<sub>1</sub> rappresentano due radicali negativi (carbossile, carbonile ecc.).

« L'azione dell'acido jodico sopra l'acido acetondicarbonico è parallela a quella dell'acido nitroso, giacchè in questo caso si forma il diisonitrosoacetone, che probabilmente deriva dall'acido corrispondente per perdita di anidride carbonica (1):



« Questa analogia lascierebbe intravedere la possibilità di poter preparare l'acido ossimidoacetico per azione dell'acido nitroso sopra l'acido malonico ».

**Chimica fisica.** — *Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni.* Nota di GAETANO MAGNANINI (2), presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Circa un anno addietro, e precisamente in una Nota presentata a questa Accademia col titolo *Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica* (3); dopo di avere dimostrato l'insufficienza degli argomenti addotti dal sig. Knoblauch (4), con una ricerca sugli spettri di assorbimento delle soluzioni diluite, contro la ipotesi della dissociazione elettrolitica; io ho dato relazione di alcune esperienze e considerazioni le quali mi portavano a ritenere che, ammessa anche la dissociazione degli elettroliti nelle soluzioni acquose, nel caso particolare di elettroliti colorati (quali il

(1) Pechmann e Wehsarg, Berichte XIX, 2465.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Modena.

(3) Vedi questi Rendiconti, vol. VII, pag. 356, 1891.

(4) Wied. Ann. XLIII, 738.