

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Queste conclusioni sono confermate dai risultati ottenuti con soluzioni ancora più ricche in rame, e cioè intorno al 90 %. Si ottiene infatti un deposito fragilissimo, di un color grigio grafite, che contiene ancora più rame del precedente. È chiaro che se il color violaceo di questo fosse dovuto a un misto dei colori del rame e dell'antimonio esistenti in fasi separate (ipotesi che non può escludersi, sapendosi come è ingannatrice la sola ispezione del colore), qui il violaceo dovrebbe essere ancora più vivo, e tendere al rosso rame; mentre d'altra parte è notevole che appunto il secondo composto Cu_3Sb mostra tale colore grigio, e il nostro deposito, a sua volta, corrisponde approssimativamente alla composizione di questo, come è mostrato nelle seguenti analisi: (per Cu_3Sb si ha $\text{Cu} = 61,3\%$, $\text{Sb} = 38,7\%$).

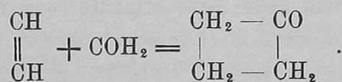
SbCl_3 %	Cu %	Sb % (per differenza)
0,27	66,7	33,0
0,14	62,1	37,8
0,13	65,6	34,3

I risultati dei due depositi, violetto e grigio, si confermano dunque vicendevolmente, e inducono a credere che effettivamente nelle nostre condizioni si ottenga la separazione elettrolitica dei due composti Cu_2Sb e Cu_3Sb . L'esame metallografico, che è in corso, ci dirà se e fino a che punto se ne può effettivamente rintracciare la presenza come fasi distinte.

Meno dimostrativi sono i risultati ottenuti per le soluzioni miste dei cloruri di antimonio e bismuto, mancando qui la esistenza di composti intermedi definiti. Tuttavia è un fatto che i depositi ottenuti contengono ambedue i metalli, in proporzioni che variano nello stesso senso della composizione delle soluzioni. Le leghe sono fragilissime, ciò che ne renderà poco agevole l'esame metallografico.

Chimica. — *Composto di aldeide cinnamica ed amilene* ⁽¹⁾. Nota del dott. NEVENKA ALUJEVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il prof. Paternò nei suoi studi sulla *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce*, ha trovato che i composti carbonilici, aldeidi ed acetoni, si combinano direttamente all'amilene, dando luogo ad una serie interessantissima di composti, che possono considerarsi come derivati dall'ossido di trimetilene e corrispondenti al composto più semplice, che dovrebbe formarsi per combinazione della formaldeide con l'etilene:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Roma.

Ho creduto di un certo interesse studiare se la reazione scoperta dal Paternò per le aldeidi sature (aldeide benzoica, anisica, salicilica, valerianica ecc.) si estendesse anche alle aldeidi contenenti un doppio legame, ed ho scelto a questo scopo l'aldeide cinnamica.

Gr. 100 di aldeide cinnamica pura mischiata con un eccesso di amilene (gr. 100) furono esposti in un tubo di vetro alla luce per circa tre mesi. Il miscuglio in principio perfettamente incolore e mobilissimo, divenne giallo e denso. Fu distillato a b. m. per togliere l'eccesso di amilene inalterato; rimane un'olio di color giallo-bruno, molto denso e che si spessisce col tempo costituendo una massa vischiosa.

Tutti i tentativi per separare una sostanza cristallizzata da questo prodotto sono rimasti infruttuosi.

Questa sostanza per la distillazione nel vuoto (8 cm. di pressione) non distilla inalterata, ma svolge amilene e rigenera l'aldeide cinnamica, che nel prodotto distillato fu riconosciuta preparandone il fenilidrazone, fusibile a 168° e che diede all'analisi 12,68 % di azoto, mentre l'idrazone si calcola 12,61.

Il prodotto distillato parzialmente decomposto, come abbiamo visto, lo ho purtuttavia analizzato, e mi ha fornito %:

Carbonio	82,86
Idrogeno	7,58

mentre per un composto di addizione dell'aldeide cinnamica ed amilene si calcola:

Carbonio	83,16
Idrogeno	8,91

Non essendo riuscito a purificare completamente questa sostanza, nè per cristallizzazione nè per distillazione, ne ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico.

In *acido acetico* ho ottenuto i risultati seguenti:

	Sostanza %	Abbos. term.	Peso mol. (K = 39)
1	0,1459	0,10	204,8
2	0,3625	0,28	206,7
3	0,5937	0,52	183,9
4	0,8395	0,74	185,7

Ed in *benzolo*:

	Sostanza %	Abbos. term.	Peso mol. (K = 56)
1	0,1681	0,25	201,4
2	0,3723	0,57	194,1
3	0,5525	0,81	204,6
4	0,7633	1,12	204,5

E poichè il p. m. del composto $C_{14}H_{18}O$ ($C_9H_8O + C_5H_{10}$) è 202, non mi sembra dubbio che si tratti realmente del prodotto di addizione della aldeide cinnamica con l'amilene.

Ho creduto non inutile determinare il peso molecolare del prodotto prima della distillazione, dopo essermi assicurato colle reazioni del bisolfito e, della fenilidrazina che esso non conteneva aldeide cinnamica libera. I risultati ottenuti conducono ad un peso molecolare un poco superiore, ciò che fa credere che nel prodotto grezzo possa essere contenuto un polimero dell'aldeide cinnamica.

Questo prodotto ossidato con la soluzione di permanganato fornisce acido benzoico, che ho identificato al punto di fusione e facendone l'analisi. In soluzione acetica addiziona il bromo, dando un precipitato bruno, che contiene il 42,7 % di bromo, ciò che non lascia dubbio che sia un bibromuro del composto di aldeide cinnamica con amilene, pel quale si calcola 44,2. Resta perciò provato che il doppio legame dell'aldeide cinnamica si trova ancora nel suo prodotto di addizione con l'amilene.

Ho anche tentato di ridurre il composto con acido iodidrico seguendo il processo di Claus⁽¹⁾ nella speranza di ottenere un idrocarburo a 14 at. di carbonio, ma per la piccola quantità di sostanza disponibile non ho avuto risultati decisivi. Similmente ho trattato una piccola porzione della sostanza con anidride fosforica, secondo la indicazione di M. Bakunin⁽²⁾, ottenendo una sostanza cristallina fusibile a 125°, che per la piccola quantità non mi è riuscito d'identificare.

Chimica fisiologica. — *Sulla natura della reazione tra la carbofosfide ed il siero di sangue*⁽³⁾. Nota del prof. GEROLAMO CUNEO, presentata dal Socio P. ALBERTONI⁽⁴⁾.

In una precedente pubblicazione⁽⁵⁾ ho descritto una fosfoalbumina che ho ottenuta dall'azione della carbofosfide sul siero di sangue e che presenta proprietà completamente differenti da quelle che sono proprie degli albuminoidi del siero: essa cioè ha carattere nettamente acido, ha introdotto il fosforo nella sua molecola, ha proprietà pirogene ed antisettiche, non è digerita dal succo gastrico.

(1) Journ. prak. Chemie, t. 45, pag. 380.

(2) Gazz. chim., 1900, pag. 340.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di farmacologia sperimentale della R. Università di Genova, diretto dal prof. Benedicenti.

(4) Pervenuta all'Accademia il 13 giugno 1923.

(5) *Della carbofosfide e della sua azione sul siero di sangue*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fasc. 7 e 8, sem. 2°, pag. 230, 1923.