

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

e 84°. Questo, essiccato su carta, si scioglie nella minor quantità possibile di alcool bollente, per ottenere, per raffreddamento della soluzione, cristalli prismatici o tabulari, che dopo torchiati e ricristallizzati una sola volta da alcool o da etere, forniscono la ortobibromoanilina [1.3.4] allo stato di perfetta purezza. Il rendimento oltrepassa il 90 per cento di quello teorico, e non occorre purificare la metabromoacetanilide, ma basta servirsi del prodotto greggio risultante per il riscaldamento della metabromoanilina con anidride acetica e trattamento successivo con acqua calda.

« La bibromoanilina si presenta sotto forma di sottili tavole o prismi incolori, assai solubili in alcool ed etere, specialmente a caldo e meno solubili nella ligroina.

« Fonde a 80°,4 e 80°,5, e dà cogli acidi dei sali facilmente cristallizzabili, fra i quali il solfato è uno dei meno solubili.

« Il derivato acetilico;  $C_6H_3Br_2NHCOCH_3$  è moltosolubile nell'alcool, meno nell'etere e pochissimo nella ligroina. Si presenta, cristallizzato da questi solventi sotto forma di aghi riuniti in fasci o di sottili prismi sempre corosi in modo da non permettere misure cristallografiche.

« Fonde a 128°.

« Il biacetilico;  $C_6H_3Br_2N(COCH_3)_2$ , che si ottiene dal precedente per l'azione del cloruro di acetile è poco solubile in alcool, dal quale cristallizza per raffreddamento in pagliette splendentissimi fusibili a 208° scomponendosi.

« La bibromoanilina descritta, scaldata leggermente con soluzione di etere nitroso in alcool assoluto, svolge violentemente azoto e si trasforma in ortobibromobenzina, che si separa dal prodotto della reazione, distillandolo nel vapor acqueo, dopo avervi aggiunto un alcali. In altra Nota ritornerò su questa bibromobenzina e sui suoi derivati, che ora sono divenuti facilmente accessibili e meritano un nuovo studio ».

**Chimica.** — *Azione del joduro metilico sulla dimetilasparagina* (1). Nota del Socio KÖRNER e del prof. A. MENOZZI.

« In una Nota precedente, pubblicata nei Rendiconti di quest'Accademia (2), abbiamo descritta una dimetilasparagina ottenuta come uno dei prodotti dell'azione della metilammia sugli eteri fumarico e maleico.

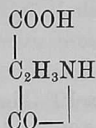
« Ora abbiamo sottoposto questa dimetilasparagina all'azione del joduro metilico allo scopo di constatare se essa si comporti in modo analogo all'asparagina ordinaria, la quale, come è noto, fu studiata a questo riguardo la prima volta da Griess (3). Questi trattando l'asparagina con joduro meti-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio della R. Scuola di Agricoltura di Milano.

(2) Rendiconti Acc. Lincei. Seduta del 2 Giugno 1889.

(3) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., XI, 2118.

lico in presenza di potassa, ottenne il sale potassico di un acido della composizione  $C_4H_5NO_3$ , a cui attribuisce la formula razionale



Uno studio che di questo acido avemmo occasione di fare ci condusse a stabilire che la sua costituzione sia differente e che esso non sia altro che acido fumarammico. E nel 1883 riferendo intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina e sostanze analoghe (1) esponemmo i fatti sperimentali che arrecano la dimostrazione definitiva dell'esattezza del nostro modo di vedere.

« Alla medesima conclusione giungevano, ma un anno più tardi, Michael e Wing (2).

« L'esperimento eseguito sulla dimetilasaragina ha dimostrato che il comportamento di quest'ultima rispetto al joduro di metile in presenza di potassa, è completamente analogo a quello dell'asaragina. Anch'essa ha fornito un acido azotato, che per la sua composizione e sue trasformazioni si deve considerare per acido metilfumarammico.

« Il trattamento fu eseguito nel modo solito, facendo agire successivamente sopra 1 mol. di dimetilasaragina, sciolta in potassa (1 mol.) in presenza di alcool metilico, 3 mol. di joduro metilico e altre 2 mol. di potassa. La reazione comincia già a freddo, con produzione di calore. Alla fine si ottengono tre prodotti: joduro potassico, joduro di tetrametilammonio, che in parte si depositano, ed il sale potassico del nuovo acido.

« Il sale potassico contenuto nel liquido, fu separato dagli altri due sali, col portar a secco il liquido stesso, riprendendo poscia il residuo più volte con alcool assoluto, che esporta gli altri prodotti e lascia il sale potassico quasi puro. Si completa la purificazione cristallizzando il residuo da acqua.

« Aggiungendo dell'acido cloridrico alla soluzione acquosa di questo sale potassico, il nuovo acido si deposita in cristalli facilmente solubili nell'acqua calda e poco nella fredda. La sostanza fu cristallizzata più volte dall'acqua. Si separa dalla soluzione sotto forma di prismi allungati lucenti, che fondono a 208° C. Sono anidri.

« All'analisi l'acido ha dato dei numeri che conducono alla formula  $C_5H_7NO_3$ .

gr. 0,2264 di sostanza diedero C. C. 22,4 di azoto a 25° C. e sotto 750 m. m.; gr. 0,2565 di sostanza fornirono gr. 0,1470 di acqua e gr. 0,3986 di  $CO_2$ .

(1) Rendiconti Istit. Lomb. 1883, seduta dell'11 gennajo.

(2) Journal, American Chemical, VI, 419, 1884.

« Da ciò si ha :

	trovato	teorico per $C_8H_7NO_3$
C p. c.	46,36	46,51
H " "	5,71	5,43
N " "	10,89	10,85

gr. 9,799 di soluzione acquosa saturata a  $10^\circ C$  hanno dato un residuo di gr. 0,0581.

« Per cui 100 p. di acqua a  $10^\circ$  sciolgono 0,586 di acido.

« Il sale potassico ( $COOK.CH.CH.CONH.CH_3$ ) cristallizza dall'acqua, in cui è molto solubile, sotto forma di prismi trasparenti e splendenti.

« L'esame cristallografico di detto sale, eseguito dal dott. Artini, ha dato i seguenti risultati :

« Sistema triclino :

$$\alpha = 85^\circ,32'$$

$$\beta = 94^\circ,56'$$

$$\gamma = 73^\circ,19'$$

$$a : b : c = 0,692 : 1 : 0,441$$

« Forme osservate :  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$

« Cristalli incolori, allungati spesso secondo 001.

« Sfaldatura non osservata ».

« Il sale sodico  $COONa.CH.CH.CONH.CH_3$  è molto solubile nell'acqua.

Si separa dalla soluzione concentrata in laminette trasparenti che all'analisi hanno dato i seguenti risultati :

gr. 0,3458 di sale perdettero a 110 gr. 0,0008 di acqua.

gr. 0,3450 di sale essiccato a 110 diedero gr. 0,1618 di solfato sodico.

« Da cui :

	trovato	calcolato
Na p. c.	15,14	15,06

« La soluzione del sale potassico non precipita nè con cloruro di bario, nè con acetato di piombo, nè con solfato di rame. Con cloruro di cadmio depone dopo qualche tempo il sale di cadmio, cristallino. Fornisce, col nitrato di argento, anche in soluzione diluita, un precipitato bianco, polverulento amorfo, che non si altera alla luce.

« L'etere metilico, ottenuto per l'azione del joduro metilico sul sale argenteo, cristallizza in aghi lucenti, assai solubili nell'alcool metilico, meno in etere. Comincia ad alterarsi a  $138^\circ$  per fondere completamente a  $150^\circ$ .

« Una determinazione di azoto diede :

gr. 0,2770 di etere fornirono C. C. 22,8 di azoto a  $14,5^\circ C$ .

e sotto 762,6 mm. di pressione, corrispondenti a azoto gr. 0,0269.

« Da ciò si ha

	trovato	calcolato
Azoto per cento	9,71	9,79

« Per meglio precisare la natura dell'acido ora descritto lo abbiamo fatto bollire con soluzione acquosa di potassa raccogliendo la metilamina in acido cloridrico e trattando indi il distillato, dopo eliminazione dell'eccesso di acido cloridrico, con cloruro platinico. Il sale di platino risultante, per aspetto e solubilità, lo abbiamo riconosciuto pel cloroplatinato di metilamina. All'analisi ha fornito questi risultati:

gr. 0,2076 di sale hanno dato gr. 0,0852 di platino.

« Da cui:

	trovato	calcolato
Platino per cento	41,04	41,29

« D'altra parte il liquido alcalino residuo della distillazione soprasaturato con acido cloridrico ha separato acido fumarico.

« Dai quali fatti risulta in modo indubbio che l'acido in questione è realmente acido metilfumarammico.

« Il nostro acido pel punto di fusione e per l'abito differisce notevolmente da quello descritto sotto lo stesso nome dal Giustiniani (1), e siccome non rimane dubbio alcuno sulla natura del nostro, quello avuto dal signor Giustiniani, qualora sia stato puro, non può essere acido metilfumarammico, ma deve avere una costituzione differente ».

**Meccanica.** — *Del moto di rotazione dei corpi rigidi.* Nota del Corrispondente E. PADOVA.

« Le Memorie della sig.<sup>a</sup> Kowalewsky inserite nei tomi XII e XIV degli *Acta Mathematica* non escludono la possibilità che, variando opportunamente la funzione potenziale delle forze attive, che agiscono sopra un corpo rigido girevole attorno ad un punto fisso, non si possa pervenire ad un terzo integrale primo algebrico, oltre ai due ben noti delle aree e delle forze vive, collo stesso processo che si segue pei corpi pesanti. Dimostrerò ora che ciò non ha luogo, che cioè se con quel metodo o con un altro analogo, che può considerarsi come una estensione di quello, si cercano le condizioni sotto le quali si può avere un terzo integrale, colla sola ipotesi che la funzione potenziale sia reale, si è sempre ricondotti al caso considerato dalla sig.<sup>a</sup> Kowalewsky; ma tolta la restrizione, pur necessaria nella meccanica, che la funzione potenziale sia reale, si presenta un caso nuovo nel quale si ottiene un terzo integrale primo algebrico.

« Adottando come coordinate indipendenti gli angoli di Euler e supponendo che, oltre all'integrale delle forze vive, si abbia quello delle aree

(1) Gazzetta Chimica, 22, 171.