

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« L'opposizione di quest'autunno era favorevole per la correzione degli elementi, e le piccole correzioni geocentriche avvertono che gli elementi hanno bisogno di piccole modificazioni, le quali vennero da me apportate coi metodi noti in astronomia, e il nuovo sistema osculante in IV^{ta} opposizione è diventato il seguente:

T = 1894 ottobre 2,0 Berlino (equinozio 1892.0)	
	(Sistema nuovo meno sistema precedente)
M = 315° 3' 8".5	(+ 3' 48".1)
L = 14 4 0.3	+ 0 44.1
π = 59 0 51.8	— 3 4.0
g = 3 39 59.0	+ 5.2
μ = 643".81632	+ 0".04566
Ω = 345 14 1.1	— 16.4
i = 6 54 28.6	— 0.3

« Se si mettono in conto le perturbazioni già calcolate si ottengono quattro sistemi osculanti alle quattro opposizioni già revolute, i quali rappresentano bene le osservazioni da febbraio 1891 a ottobre 1894.

« Così ad es.: I nuovi elementi osculanti in III^{za} opposizione rappresentano il luogo normale 1893 agosto 11,5 coi residui minimi + 0".13; — 1".6 (0—C), e quelli scritti or ora rappresentano il luogo normale sopra citato coi residui pur minimi e di segno diverso — 0".13; + 1".5.

« Si deve quindi concludere che gli elementi così corretti debbono essere assai vicini ai veri. Una quinta opposizione permetterà, dopo il calcolo delle perturbazioni, di sottoporli alla prova delle osservazioni ».

Chimica. — *Sull'ossidazione dell'acido canforico* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

« Nell'ultima Nota (2) scritta su quest'argomento ho stabilito, che il prodotto principale dell'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina ed alla temperatura ordinaria, era un'acido bibasico C⁸H¹²O⁵ di cui descrissi allora le proprietà fisiche ed un sale di calcio cristallizzato con 2 mol. di acqua.

« Ho ossidato ora un kg. di acido canforico nelle condizioni prima esposte (3) ed ho ottenuto gr. 180 di sale calcico dell'anzidetto acido, seccato a 100°-140°, cioè privo dell'acqua di cristallizzazione e nello stesso tempo ho recuperato gr. 450 di acido canforico inalterato; perciò dei 550 gr.

(1) Lavoro fatto nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Roma.

(2) Rend. Acc. Lincei. Vol. II, 2° sem., p. 240.

(3) Idem. Vol. I, p. 278.

di acido canforico che hanno subito l'ossidazione, il 27 % s'è trasformato in acido $C^8H^{12}O^5$.

« Ho modificato l'estrazione del nuovo acido nel modo seguente :

« Dopo aver eliminato colla distillazione in corrente di vapor d'acqua gli acidi volatili dalla massa degli acidi siropposi ottenuta mediante estrazione con etere, la soluzione acquosa degli acidi fissi, si neutralizzò esattamente con idrato sodico, ed alla soluzione diluita e riscaldata a $60^\circ-80^\circ$ si aggiunse una piccola quantità di soluzione di cloruro calcio al 15 %. Si filtrò dalla piccola quantità di ossalato di calcio formatosi e nella soluzione limpida si versò un eccesso della soluzione di cloruro di calcio. Riscaldando all'ebollizione per qualche tempo, incominciò il deposito del sale di calcio $C^8H^{10}O^5Ca, 2H^2O$, che si completò col raffreddamento della massa. Per evitare l'impiego di grandi quantità d'acqua nelle cristallizzazioni, sciolsi tutto il sale di calcio nella quantità strettamente necessaria di acido cloridrico diluito, indi riprecipitai il sale di calcio neutralizzando la soluzione calda con idrato sodico. Ripetendo un paio di volte quest'operazione lo ottenni perfettamente puro.

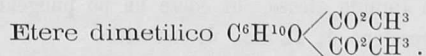
« Analisi :

trovato	calcolato per $C^8H^{10}O^5Ca, 2H^2O$.	
14,02-14,07	H ² O	13,74
17,64-17,90	Ca	17,69.

« L'acido libero presenta i caratteri descritti nella Nota citata (2).

« Analisi :

trovato		calcolato per $C^8H^{10}O^5$	
C 51,03	H 6,90	C 51,06	H 6,38
C 51,05	H 6,59		



« Si ottenne saturando con acido cloridrico gassoso e secco una soluzione di 30 gr. di acido in 36 gr. di alcole metilico, non impedendo il riscaldamento che si produce nella reazione ed abbandonando per 48 ore la miscela alla temperatura ordinaria. In queste condizioni si eterificò solo il 55 % nell'acido e si produsse esclusivamente l'etere dimetilico.

Analisi :

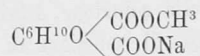
trovato		calcolato per $C^{10}H^{16}O^5$	
C 55,41		C 55,55	
H 7,64		H 7,40.	

« Quest'etere è un liquido denso, incolore, di odore aggradevole resinoso, di sapore pungente; insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Bolle indecomposto alla pres. di 20 mm. di mercurio alla temperatura cor-

retta di 164°-165°. Il suo peso specifico a 15° riferito all'acqua a 15° è 1,145. Raffreddato a —10° diventa vischioso, ma non si solidifica.

« L'acido rimasto inalterato venne convertito in sale di calcio e mediante frazionamento di questo sale si constatò l'omogeneità dell'acido residuo.

« Saponificando l'etere dimetilico colla quantità richiesta di alcoolato sodico in soluzione alcoolica, perchè si formasse un sale



si ottenne invece il sale sodico neutro $C^6H^{10}O(CO^2Na)^2$ ed etere inalterato.

« Per dimostrare la presenza di un' ossidrilico alcoolico nell'acido $C^8H^{12}O^5$ se ne preparò i derivati benzoilico ed acetilico.

« Il derivato benzoilico $C^6H^9(OC^7H^7O) \begin{cases} CO^2CH^3 \\ CO^2CH^3 \end{cases}$ si ottenne facendo bollire a ricadere l'etere metilico con un eccesso di cloruro di benzoile. È un liquido scolorito, oleoso, di odore aggradevole, che bolle verso i 200° alla pressione di 20 mm. di mercurio. Saponificato con alcoolato sodico dette acido benzoico e l'acido $C^8H^{12}O^5$, caratterizzato dal sale di calcio.

« Analisi :

	trovato	calcolato per $C^{17}H^{20}O^6$
C	63,48	C 63,75
H	7,16	H 6,25.

« Il derivato acetilico $C^8H^9(OC^2H^3O) \begin{cases} CO^2CH^3 \\ CO^2CH^3 \end{cases}$ si ottiene facendo bollire a ricadere l'etere metilico con un eccesso di anidride acetica ed acetato sodico fuso. È un liquido oleoso, di odore un po' pungente, che distilla a 165°-166°, alla pressione di 22 mm. di mercurio.

« Analisi :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{18}O^6$
C	55,58	C 55,81
H	7,47	H 7,47.

Questo derivato saponificato con alcoolato ridà acido acetico e l'acido $C^8H^{12}O^5$.

Riduzione coll'acido jodidrico.

« Per effettuare questa riduzione si adoperò acido jodidrico bollente a 127° e si fece bollire a ricadere l'acido $C^8H^{12}O^5$ con un leggero eccesso di detta soluzione ed un po' di fosforo rosso.

« Si ottennero due acidi, uno rappresentato dalla formola $C^8H^{12}O^4$, l'altro

dalla formola $C^8H^{14}O^4$, che si separarono mediante il sale di calcio. Il sale $C^8H^{12}O^4Ca$ è quasi insolubile nell'acqua bollente, mentre si discioglie a freddo.

« Per la separazione non si ha da far altro, che saturare esattamente la miscela dei due acidi, separati dall'acido jodidrico mediante estrazione con etere, con idrato sodico, e la soluzione dei sali sodici si fa bollire con soluzione al 30 % di cloruro di calcio. Coll'ebollizione si deposita in piccoli cristalli tabulari, bianchi, microscopici, il sale $C^8H^{12}O^4Ca, 2\frac{1}{2}H^2O$.

« Analisi :

	trovato		calcolato
H ² O	16,83-18,07	H ² O	17,50
Ca	18,76-18,78	Ca (sul secco)	18,86

« L'acido libero $C^8H^{14}O^4$ cristallizza dall'acqua riscaldata a 80° in bei cristalli prismatici, bianchi, duri; se l'acido si discioglie nell'acqua bollente, esso si deposita dapprima oleoso e dopo col raffreddamento si concreta in una massa cristallina. Fonde a 88°-89°, è molto solubile nell'etere acetico e nell'acqua a caldo, meno in detti veicoli freddi; poco solubile nel benzolo, quasi insolubile nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio (50°-60°).

« Analisi :

	trovato		calcolato
C	54,95-54,73	C	55,17
H	8,3-8,37	H	8,04.

« La sua composizione è quella di un'acido dimetiladipico, ma le sue proprietà non coincidono con quelle dell'acido $\alpha_1-\alpha_2$ dimetiladipico di N. Zelinsky (1) ripreparato recentemente da I. Kitzing (2). Sono occupato a tentare la sintesi di un isomero di quest'acido adipico dimetilato, avente i due metili attaccati allo stesso atomo di carbonio α per confrontarlo col mio, e spero fra breve presentare i risultati della ricerca.

« Le acque, dalle quali s'è separato il sale di calcio coll'ebollizione, decomposte con acido cloridrico ed estratte con etere, danno un acido che si ha facilmente puro cristallizzandolo diverse volte da una miscela di etere acetico, benzolo ed eteri di petrolio (50°-60°).

« Questo nuovo acido cristallizza in bei prismi appiattiti, poco solubili nell'acqua fredda, di più nella calda, solubile nell'alcool e nell'etere, poco nel benzolo freddo e negli eteri di petrolio. Fonde senza decomporsi alla temperatura corretta di 163°-164°.

« Analisi :

	trovato		calcolato per $C^8H^{12}O^4$
C	55,46	C	55,81
H	7,23	H	6,97.

(1) Berl. Ber. 24, p. 3997.

(2) Berl. Ber. 27, p. 1578.

« La composizione ed il punto di fusione m'avevano fatto dapprima sospettare di avere tra le mani l'acido cis-esaidroisofalico di Perkin (1), ma ho dovuto convincermi che esso non era quello supposto, perchè per ebollizione a ricadere col cloruro di acetile non dà l'anidride fusibile a 187°-189°, ma rimane inalterato.

« Se si ossida col permanganato potassico in soluzione alcalina ed a caldo l'acido $C^8H^{12}O^4$, una parte si distrugge dando acido ossalico, ed un'altra parte si ossida nell'acido $C^8H^{12}O^5$, caratterizzato mediante l'analisi e le proprietà del sale di calcio.

« Lo studio di questi due acidi verrà continuato per discutere la costituzione dell'acido canforico dal quale derivano ».

Morfologia vegetale. — *Sulla germinazione e sulla struttura della piantina della Keteleeria Fortunei* (Murr.) Carr. Nota del Corrispondente R. PIROTTA.

« Nel 1887 io facevo conoscere l'infiorescenza maschile di questa interessante Conifera, rilevando l'importanza della struttura morfologica della infiorescenza medesima a favore del distacco di questa pianta dai generi *Abies*, *Pinus* e *Pseudotsuga*, nei quali era stata collocata rispettivamente dal Murray, dal Parlato e dal Bertrand, ed a favore della istituzione per essa di un genere a parte, *Keteleeria*, fondato dal Carrière.

« Più tardi, nel 1890, io esponevo sommariamente i risultati delle mie ricerche sulla struttura del corpo vegetativo (radice, caule, foglia) della stessa pianta adulta, mettendo in rilievo i caratteri anatomici e istologici speciali, che essa offriva, e che ancora corroboravano l'opinione della validità del genere *Keteleeria*.

« Colla presente Nota faccio ora conoscere, pure sommariamente, la maniera con cui si compie la germinazione del seme nella *Keteleeria*, e la struttura morfologica e anatomica della piantina che ne proviene, contribuendo ancora a far sempre maggiormente spiccare i caratteri differenziali di questa pianta dalle altre Abietinee, colle quali si colloca.

« *Seme* (1). — Il seme somiglia molto a quello dei Pini, degli Abeti ecc. E nel complesso irregolarmente obovato, lungo da 10-15 mm., e fornito nel suo terzo superiore di un'ampia ala membranosa, consistente, lunga da 20 a 25 mm., larga circa 15 mm., di color bruno chiaro, diritta da un lato,

(1) Chem. Soc. 1891 I, 798.

(1) Debbo alla squisita cortesia dei signori fratelli Rovelli, egregi e noti orticoltori di Pallanza, e della Direzione dell'Orto Botanico di Firenze, il materiale occorrente alle mie ricerche.