

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Sull'anidride dell'acido α -metiladipico e sul 2-metil-pentametilenchetone* (1). Nota del dott. C. MONTEMARTINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

È noto che nelle serie degli acidi succinici e glutarici la formazione delle anidridi viene facilitata quando si sostituiscono gli atomi di idrogeno del residuo alchilico con radicali alcoolici. Anche nella serie adipica si ha un accenno ad un fatto simile; così mentre Reformatzky, come riferiscono K. Auwers e V. Meyer (2), non riesce in modo alcuno ad avere l'anidride dall'acido adipico, Manasse e Rupe (3) dall'acido β -metiladipico, che essi ricavano per ossidazione del mentone, ottengono per azione del cloruro d'acetile un'anidride che è liquida ed instabilissima in presenza di acqua. L'introduzione di un metile in questo caso rende quindi possibile la formazione dell'anidride.

In seguito ad un lavoro da me fatto sulla condensazione di eteri alchilmalonici con etere γ -clorobutirrico (4) avendo a mia disposizione dell'acido α -metiladipico cercai di vedere se anche per quest'acido mi riusciva la formazione dell'anidride.

Scaldando a ricadere l'acido α -metiladipico con un eccesso di cloruro d'acetile si ha un abbondante sviluppo di vapori di acido cloridrico; scacciando in seguito per distillazione l'eccesso di cloruro di acetile e riprendendo a freddo con acqua il residuo, esso vi si scioglie abbastanza rapidamente. Da una tale esperienza se si può dedurre che l'anidride si è formata, si deve pure dedurre che essa è molto instabile e che facilmente si idrata.

Nell'intento di separare l'anidride, la cui formazione mi era segnalata dall'abbondante sviluppo di acido cloridrico pel trattamento con cloruro di acetile, pensai di ricorrere alla distillazione frazionata nel vuoto. Dopo aver fatto bollire a ricadere un campione dell'acido con cloruro di acetile, distillai nel vuoto separando le prime porzioni che passavano sotto 100°; alla temperatura poi di circa 200° notai un ragguardevole svolgimento di gas, mentre contemporaneamente distillavano un liquido molto volatile con un altro vischioso che subito si condensava. Il prodotto della seconda fase della distillazione non è più interamente solubile nell'acqua a freddo; solo pel riscaldamento scompare la parte insolubile; questa parte insolubile può soggiornare inalterata in contatto dell'acqua fredda. Il distillato, massime dopo il trat-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Berichte, XXIII, pag. 101.

(3) Berichte, XXVII, pag. 1819.

(4) Rendiconti R. Acc. dei Lincei 1895, semestre 2°, pag. 110, e Gazzetta Chimica 1896, fascicolo di agosto.

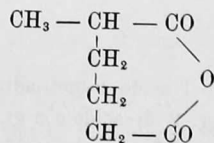
tamento con acqua a freddo, acquista un odore fresco, ricordante quello della menta, odore che perde se si riscalda a bagno maria sino a scomparsa della parte insolubile.

Pesando una porzione del liquido distillato, trattandola con acqua a bagno maria fino a completa soluzione, evaporando l'acqua prima a bagno maria, poi nel vuoto su acido solforico, ottenni un peso minore a quello del distillato impiegato, invece di uno maggiore al quale si sarebbe dovuto giungere se si avesse avuta un'anidride che si convertiva in acido.

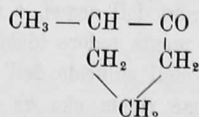
Da questi fatti è lecito dedurre che nel liquido distillato esistesse una sostanza insolubile nell'acqua, volatile col vapor d'acqua, ed avente l'odore caratteristico sopra detto; sostanza che prendeva origine per la decomposizione dell'anidride dell'acido α -metiladipico nell'atto dell'ebollizione. L'origine della sostanza odorosa non si può attribuire ad altro che alla anidride perchè nel liquido che si distillava altro non vi poteva essere che dell'acido α -metiladipico inalterato (che bolle nelle dette condizioni senza decomorsi) ed una porzione di anidride formatasi per l'azione del cloruro d'acetile.

Determinai la natura del gas che si svolgeva nell'atto della distillazione, raccogliendolo in una provetta ripiena di mercurio e capovolta sul tubo adduttore di una pompa a mercurio. Esso si scioglieva completamente nella soluzione di idrato sodico, il che mi dimostra essere questo gas anidride carbonica.

La formazione della sostanza odorosa nella descritta esperienza si può spiegare ammettendo che sul principio, per l'azione del cloruro d'acetile sull'acido α -metiladipico, si sia formata l'anidride dell'acido



e che questa, costituita da un nucleo eterogeneo a sette atomi, si sia decomposta in anidride carbonica ed in



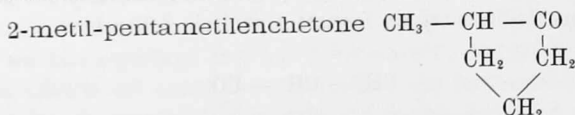
2-metil-pentametilenchetone che si rivela per l'odore e per la volatilità col vapore d'acqua del prodotto ottenuto.

Per provare l'esistenza di questo chetone a nucleo, dopo vari tentativi, operai nel modo seguente:

Un grammo dell'acido α -metiladipico veniva riscaldato per due ore a 160° in tubo chiuso con 2 c. c. di anidride acetica. Si apriva il tubo e si distillava l'anidride acetica nel vuoto non oltrepassando la temperatura di 100° (temperatura alla quale non si decomponeva l'anidride formatasi), poscia si rinchiodava e si riscaldava per mezz'ora a 220°-230°. Aprendo il tubo dopo questa operazione, si riscontrava in esso una notevole pressione dovuta all'anidride carbonica formatasi. Il tubo veniva di nuovo chiuso e riscaldato a 220°-230°, dopo di che il suo contenuto era versato in acqua e distillato in corrente di vapore. Operando in tal guisa arrivai ad avere poche gocce di un olio che galleggiava sull'acqua nella quale era un po' solubile, partendo da 4 grammi di acido.

Per caratterizzare l'olio, non essendo riuscito ad avere cristallizzati nè l'ossima, nè il bromoidrazone forse in causa di resine che accompagnano il chetone e che sono trasportate dal vapore, feci il semicarbazone sciogliendo l'olio nell'alcool, aggiungendovi cloridrato di semicarbazide, e la quantità necessaria di acetato sodico. Evaporato l'alcool mi rimase un sciroppo che trattato con etere lasciò pochissimi cristalli di una sostanza bianca, che mi riuscì difficilissimo separare da resine che l'accompagnavano e della quale solo potei determinare il punto di fusione. La sostanza fondeva a 169°.

Siccome la scarsezza del materiale non mi permise un'analisi, così per accertare che il corpo fondente a 169° era il semicarbazone del 2-metil-pentametilenchetone, feci la sintesi di questo chetone seguendo una diversa via, e ne preparai il semicarbazone.



Fu preparato distillando l'acido α -metiladipico in presenza di ossido di calcio. Ad una miscela di gr. 2 di acido con gr. 4 di ossido di calcio si aggiungevano gr. 5 di limatura di ferro e si riscaldava il tutto a bagno di lega in una storticina a 400°. Raccogliendo i prodotti di varie distillazioni fatte impiegando 23 gr. di acido, ottenni gr. 7,5 di un olio che purificai distillandolo in corrente di vapore. L'olio che si separa, e che distilla colle prime porzioni di vapore, è più leggero dell'acqua, è un po' solubile, ha un odore fresco ricordante quello della menta (odore identico a quello della sostanza ricavata dalla decomposizione dell'anidride dell'acido α -metiladipico), bolle tra 142°-144°. La combustione rivela che ha la composizione del metil-pentametilenchetone:

gr. 0,1857 del chetone diedero gr. 0,4976 di anidride carbonica e gr. 0,1735 di acqua, dunque:

	trovato	calcolato per $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$
C	73,10	73,47
H	10,39	10,20

Otteni il *semicarbazone* sciogliendo il chetone nell'alcool, aggiungendovi una soluzione concentrata di cloridrato di semicarbazide e poscia la quantità equivalente di acetato sodico. Per evaporazione dell'alcool precipita il semicarbazone che, raccolto alla pompa e lavato, si presenta in minuti cristalli fondenti a 171°. Una determinazione di azoto ne conferma la composizione:

gr. 0,0996 di semicarbazone diedero gr. 0,0211 di azoto, dunque:

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}ON_3$
N	27,22	27,09

In un'altra Nota riferirò gli studi fatti su altre proprietà di questo chetone e sulle anidridi di altri acidi adipici sostituiti.

Chimica. — *Sulla stabilità di alcuni diazoniocomposti.* Nota di G. ODDO e G. AMPOLA, presentata del Socio CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Zoologia. — *Sull'autotomia delle Cucumaria planci* (Br.) v. Marenz. Nota di FR. SAV. MONTICELLI, presentata dal Socio TRINCHESE.

Nei fondi arenosi misti di fango, al largo della banchina Caracciolo, a Napoli, si trovano delle *Cucumaria planci* Br. alquanto differenti, per abito e per dimensioni, dalla forma tipica che vive, invece, nei fondi detritici, nelle praterie di *Posidonia*. Queste *Cucumaria* offrono un caso, molto caratteristico, di divisione spontanea, di autotomia; che, per contro, non si osserva nella forma tipica. Ho seguito per molto tempo il processo di divisione; e dalle mie osservazioni ho ricavato che l'autotomia può compiersi in tre modi: per semplice strozzatura, per torsione, per stiramento.

Autotomia per strozzatura. — È questa la meno frequente e, dirò, anche rara appeto delle altre due. Ad un certo punto della lunghezza totale dell'animale si comincia dapprima a notare una leggera strozzatura; questa gradatamente si fa più apparente e profonda tanto, che le due metà, determinate dalla strozzatura, rimangono tra loro unite appena da un esile e sottile pedicello. Finalmente questo si spezza, e le due metà si separano del tutto. Alla rottura del funicello unitivo concorrono efficacemente i movimenti di estensione e contrazione dell'animale. Questa prima maniera di auto-