

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

L'aria combusta delle fiamme scarica dei pari i corpi elettrizzati, perciò la sottoposi ad esperienze simili alle precedenti e pervenni alle conclusioni seguenti:

1° Che raffreddando i prodotti di combustione d'una fiamma Carcel, essi perdono parte della loro virtù scaricatrice.

2° Che detta virtù è annullata quando l'aria combusta, raffreddata o no, passa per un ozonatore in attività, di circa 60 cm. di lunghezza.

3° Che la proprietà neutralizzante dell'ozonatore cessa appena interrotta la corrente, se l'aria combusta è caldissima, e poco dopo se è stata prima raffreddata.

4° Che detta proprietà neutralizzante scema col decrescere dell'intensità della corrente dell'ozonatore.

5° Che l'azione neutralizzante dell'ozonatore può riuscire completa sui prodotti di una piccola fiamma, ed incompleta su quelli di una fiamma maggiore.

6° Le fiamme a gas munite di scartoccio di vetro, si comportano come quella Carcel.

**Chimica.** — *Ricerche sulle emanazioni terrestri italiane.*

— *I. Gas delle Terme di Abano, dei soffioni boraciferi della Toscana, gas combustibili dell'Appennino bolognese.* Memoria del Corrispondente NASINI e dei dottori ANDERLINI e SALVADORI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

**Chimica.** — *Sui prodotti di ossidazione dell'acido canforico* (1).

Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

La Nota di Ferd. Tiemann *Ueber Campher* comparsa recentemente nei *Berichte* (2) mi obbliga a comunicare all'Accademia i risultati delle esperienze istituite sull'acido  $C_9H_{12}O_5$ , prodotto principale dell'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina.

Le idee sulla funzione del quinto atomo di ossigeno di quest'acido sono disparate; mentre Mahla-Tiemann (3) ed E. Wagner (4) credono che sia sotto forma di carbonilo e che per conseguenza l'acido  $C_9H_{12}O_5$  sia un acido  $\alpha$ -che-

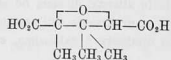
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Roma.

(2) *Berl. Ber.*, T. 29, p. 3006.

(3) *Berl. Ber.*, T. 28, p. 2151.

(4) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 26, p. 1839.

tonico paragonabile all'acido ossalacetico di W. Wislicenus <sup>(1)</sup>, io ritengo <sup>(2)</sup> che l'atomo di ossigeno in questione sia come ossido alchilico, e dato che l'acido  $C_8H_{14}O_5$ , che ho ottenuto riducendo con acido jodidrico l'acido  $C_8H_{12}O_5$  sia veramente il metil-2-dimetil-3-pentandiaco, come risulta in modo indiscutibile dalle esperienze che andrò esponendo, ho proposto per esso la formola

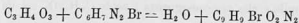


La base sperimentale della deduzione dei sigg. Mahla e Tiemann, è il fatto che l'acido  $C_8H_{12}O_5$  riscaldato a  $170^{\circ}$ - $220^{\circ}$  elimina ossido di carbonio e dà anidride trimetil-succinica. Però giova osservare, che nello stesso tempo si hanno piccole quantità di acido isobutirrico e probabilmente anche acido propionico, composti questi che indicano un cambiamento più profondo nella reazione. Inoltre essi asseriscono che il sudetto acido dà coll'idrossilamina un acido ossimico deliquescente e colla bromofenilidrazina un acido bromofenilidrazonico fusibile a  $161^{\circ}$ - $162^{\circ}$ .

Io ho ripetuto le loro esperienze relative all'azione della p-bromofenilidrazina ed ho trovato, che questa base dà dapprima un semplice prodotto di addizione che poi elimina acqua e si converte in un'anidride, che all'idrolisi non riproduce più la p-bromofenilidrazina, come dovrebbe fare un vero acido idrazonico. Siccome nelle prime esperienze i tentativi di idrolizzazione erano stati fatti con acido cloridrico, ho voluto provare in seguito l'impiego dell'acido piruvico, che come si sa ha fornito ad E. Fischer ed Ach <sup>(3)</sup> un buon metodo di idrolisi per alcuni idrazoni. Anche in questo caso operando in soluzione etereo-acquosa ho ottenuto risultato negativo.

Questo comportamento anomalo del supposto acido-idrazonico, mi fece ritenere non abbastanza comprovata l'esistenza del CO acetonicò nell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , e prima di studiare dettagliatamente questi composti azotati ho voluto provare in qual modo si comportasse l'acido piruvico, che è un acido  $\alpha$ -chetonico, colla p-bromofenilidrazina.

Ho perciò trattato nelle stesse condizioni il detto acido colla base bromurata ed ho ottenuto subito alla temperatura ordinaria l'acido idrazonico secondo l'equazione



(1) Berl. Ber., T. 19, p. 3225.

(2) Gazz. chim. Ital., t. 26, p. 52.

(3) Liebig's Ann. 253, p. 57.

Quest'acido idrazonico, che cristallizza in piccoli aghetti giallastri i quali fondono con decomposizione a 182°, dette all'analisi i seguenti risultati:

	trovato	calcolato per C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br
C	42,37	39,27	42,02
H	3,66	4,00	3,50
N	10,66	10,18	10,89
Br	31,24	29,09	31,12

Queste analisi non lasciano dubbio che è avvenuta la reazione soprascritta.

Inoltre riscaldando per pochi minuti l'idrazone con acido cloridrico diluito, si ha una resinificazione abbondante del prodotto, ma si è potuto constatare nettamente nella soluzione acida la p-bromofenilidrazina.

Il composto C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quando viene riscaldato a 150°-160° svolge anidride carbonica ed elimina acqua.

Se questa decomposizione si fa nel vuoto, e quando lo sviluppo di CO<sup>2</sup> è cessato si continua il riscaldamento, allora distilla alla temperatura di 220°-225° ed alla pressione di 17 mm. un olio che si concreta subito in una massa cristallina butirrosa, e nel matraccio rimane un piccolo residuo pecioso nero. La sostanza cristallina si libera da un olio giallo, che finora non ho studiato, e che d'altronde si forma in piccola quantità, mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcole. Essa cristallizza in bei prismi appiattiti, bianchi splendenti; è insolubile nell'acqua e solubile nell'alcool caldo, poco nell'alcole freddo. L'analisi dimostra che è il composto formatosi secondo l'equazione



Difatti si ha

	trovato		calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> BrO	
C	52,99	52,77	53,18	52,88
H	4,94	5,33	5,19	5,08
Br	27,12			27,12
N	8,46	8,10		9,42

La differenza in meno trovata per l'azoto, è dovuta al fatto che il composto contiene il radicale CN, come vedremo in seguito.

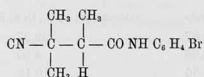
Il suo peso molecolare, determinato col metodo ebulliscopico del Beckmann servendo come solvente l'alcool, venne trovato

235 — 231

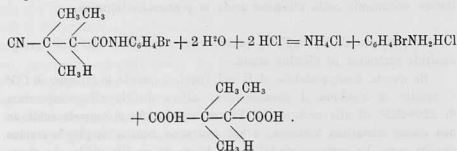
Calcolato 295

il che dimostra la semplicità della molecola.

Questo nuovo composto è nient'altro che la p-bromoanilide dell'acido metil-2dimetil-3-cian-3-pioppo rappresentato dalla formola di struttura



Difatti, se si riscalda con soluzione acquosa di acido cloridrico sp. 1,19 in tubo chiuso a 110°-120° per 6 ad 8 ore si scinde nettamente in acido trimetilsuccinico, cloruro di ammonio e cloridrato di p-bromoanilina, cioè ha luogo quantitativamente la reazione rappresentata dalla seguente equazione:



La p-bromoanilina venne analizzata sotto forma di ossalato che fonde, decomponendosi, a 160°, lo stesso punto che presenta un campione preparato direttamente.

	trovato	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	5,38	5,34

Da questo sale si mise in libertà la base che fonde a 68° e che all'analisi dette il seguente risultato

	trovato	calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NBrNH <sub>2</sub>
N	8,08	8,12

Il cloruro di ammonio venne riconosciuto qualitativamente.

L'acido trimetilsuccinico venne isolato. Esso fonde a 141°-142° (termometro di Anschutz, riscaldamento 1° in 10'). L'analisi dette il seguente risultato.

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	52,58	52,50
H	7,75	7,50

Il sale di calcio C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ca · 3H<sub>2</sub>O venne ottenuto precipitando con soluzione di cloruro di calcio al 30% la soluzione del sale sodico concentrata, ottenuta alla sua volta da un dosamento volumetrico risultante esatto, operato sull'acido libero.

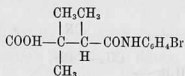
I dati analitici sono i seguenti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{10}O, Ca. 3 H_2O$
H <sup>2</sup> O	21,34	21,42
Ca sale secco	20,43	20,20.

Per controprova si preparò l'amilo acido secondo Auwers, e si trovò che fondeva precisamente a 134°-135° ed all'analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{17}NO$
N %	6,26	5,95

Sono inoltre riuscito ad ottenere l'acido monobasico



riscaldando il composto  $C_{13}H_{15}N_2BrO$  colla quantità calcolata di idrato sodico. In detta reazione si svolge ammoniaca e si ottiene il sale sodico dell'acido suddetto, che decomposto con acido cloridrico libera l'acido organico sotto forma di una sostanza glutinosa che nell'acqua indurisce e diventa cristallina. Cristallizza dalla miscela di etere acetico ed eteri di petrolio (80°-100°) in piccoli aghi prismatici aciculari che fondono a 125°-126°. L'analisi prova la sua composizione

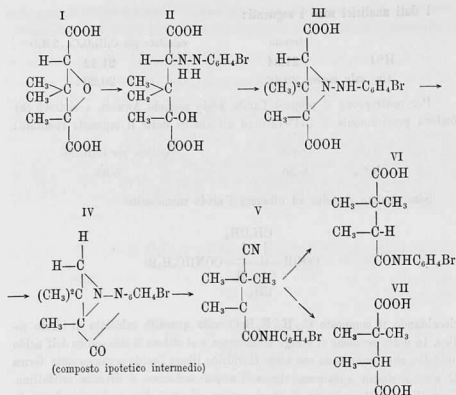
	trovato	calcolato per $C_{13}H_{17}BrNO_2$
C	49,56	49,68
H	5,44	5,09
N	4,70	4,45.

Ho istituito un'altra serie di esperienze per comprovare con fatti l'ipotesi dei sigg. Mahla-Tiemann e Wagner.

I° Ho sottoposto all'azione dell'alluminio amalgamato tanto l'acido  $C_8H_{12}O_5$ , che il suo etere etilico, ed in tutti e due i casi ho riavuto il composto primitivo inalterato nelle quantità adoperate.

II° Ho fatto reagire sull'etere etilico dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , la p-bromo-fenilidrazina e l'idrossilamina ed in tutti e due i casi non ho avuto nessuna combinazione ma riottenni sempre l'etere inalterato. I documenti analitici saranno pubblicati prossimamente nella Gazzetta chimica Italiana.

Da tutti i fatti suesposti non credo sia più ammissibile l'idea che l'acido  $C_8H_{12}O_5$  sia un acido chetonico; invece viene appoggiata la mia ipotesi che il quinto atomo di ossigeno sia sotto forma di ossido alchilico. Allora i diversi prodotti sommariamente descritti derivano nel modo seguente.



Inoltre debbo aggiungere che idrogenando con sodio ed alcole il composto III, si stacca nettamente anilina senza svolgimento sensibile di ammoniaca, e sono dietro a purificare il composto acido risultante che contiene ancora 1 atomo di azoto.

Spero di poter presto riferire i risultati ottenuti.

Nella Nota succitata Tiemann dice che nell'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico Mahla ottenne quantità non indifferenti di acido trimetilsuccinico. A questo proposito debbo notificare che anch'io, fin dall'anno accademico passato, ho riscontrato la presenza di quest'acido e l'ho potuto isolare dalle acque madri del sale di calcio dall'acido  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Però la quantità che ne ho separato è piccola: da 3 kg. di acido canforico ho ottenuto 12 a 15 grammi di acido trimetilsuccinico. Debbo poi aggiungere che l'acido trimetilsuccinico è accompagnato da piccole quantità di un acido siroposo che ha la stessa composizione dell'acido  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ , o meglio si trasforma nel medesimo quando viene conservato per lungo tempo in un'essiccatore. Finora però non ho potuto isolare quest'acido; perciò pregherei i colleghi che si sono occupati dopo di me di quest'argomento, di lasciarmi progredire tranquillamente in queste ricerche lunghe e laboriose per la difficoltà di procurarsi il materiale primo, e di depurare i diversi prodotti che contemporaneamente si formano. D'altra parte suppongo che mi si vorrà conce-

dere d'averne un certo diritto di raccogliere il frutto del lavoro in un campo di studio che ho iniziato.

In una prossima Nota riferirò altre esperienze che ho in corso le quali spero mi permetteranno di comprovare ancora la mia idea sulla costituzione dell'acido  $C_8H_{12}O_2$ , e discuterò allora i suoi rapporti coll'acido canforico e colla canfora. Fin d'ora però dalle esperienze e dai fatti riportati, appare sempre più plausibile la formola proposta per l'acido canforico dal Bredt a preferenza di tutte le altre.

Ai sigg. Decio Trasciatti e Carlo Egidi studenti praticanti del laboratorio, i quali mi hanno coadiuvato nella parte analitica di queste ricerche, i miei ringraziamenti.

**Matematica.** — *Sulla probabilità degli errori di situazione di un punto nello spazio.* Nota di V. REINA, presentata dal Socio CREMONA (1).

Le coordinate XYZ di un punto dello spazio si possano determinare indirettamente per mezzo della osservazione delle grandezze fra loro indipendenti  $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$ , delle quali esse siano funzioni, si abbia cioè

$$X = X(\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n).$$

$$Y = Y(\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n).$$

$$Z = Z(\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n).$$

Se  $o_1, o_2 \dots o_n$  sono i valori osservati di  $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$ , sarà da assumersi come posizione del punto, data dalla osservazione, quella definita dalle coordinate

$$X_0 = X(o_1, o_2 \dots o_n)$$

$$Y_0 = Y(o_1, o_2 \dots o_n)$$

$$Z_0 = Z(o_1, o_2 \dots o_n).$$

Si indichino con

$$x = X - X_0 \quad y = Y - Y_0 \quad z = Z - Z_0$$

gli errori commessi in questa determinazione delle coordinate, con  $v_r$  gli errori da cui sono affette le osservazioni  $o_r$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ), e si suppongano i  $v_r$  tanto piccoli da potersene trascurare i quadrati, i prodotti e le potenze superiori: si avranno in tali ipotesi le relazioni

$$(1) \quad \begin{cases} x = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n \\ y = \beta_1 v_1 + \beta_2 v_2 + \dots + \beta_n v_n \\ z = \gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2 + \dots + \gamma_n v_n \end{cases}$$

(1) Presentata nella seduta del 7 gennaio 1897.