

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

Ed indicano, che, all'opposto di quanto avviene nel 2° stadio, un aumento del catodo porta con sé un aumento del potere fosfogenico.

Ho riconosciuto nel corso di queste esperienze che esse non possono riuscire molto feconde dal lato teorico se prima non si determinano meglio le condizioni nelle quali l'energia elettrica è somministrata ai tubi: e però le ho sospese.

Chimica. — *Sui principi aromatici dell'essenza di sedano.*

Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di PAOLO SILBER.

È noto che negli oli essenziali delle umbellifere si trovano oltre a terpeni, sostanze meno volatili di svariata natura chimica. L'essenza di prezzemolo contiene ad es. oltre al pinene, l'apiolo, di cui ci occupammo alcuni anni or sono, ed ultimamente abbiamo dimostrato (1) che nella essenza d'aneto è contenuto, oltre al limonene ed al carvone, un nuovo isomero dell'apiolo ordinario. Tutto ciò ci fece supporre che anche l'olio di sedano (*Apium graveolens* L.) dovesse contenere oltre al già noto limonene (2) un principio aromatico speciale.

L'essenza di sedano del commercio è composta però principalmente da terpeni i quali contengono disciolte piccole quantità del principio aromatico, che sono già sufficienti per dare al tutto l'odore caratteristico. In vista di ciò abbiamo cercato di procurarci le parti meno volatili del prodotto, colla speranza di ritrovare in queste il principio cercato. La nostra previsione è stata coronata da buon successo, ma questo non si sarebbe potuto ottenere senza il cortese interessamento della nota ditta Schimmel e C.º di Lipsia, alla quale dobbiamo perciò molta riconoscenza.

I prodotti greggi da noi esaminati erano di due specie: il residuo della distillazione dei semi e la parte meno volatile della rettificazione dell'essenza. Entrambi contengono gli stessi principi ma in quantità diversa. Noi non staremo qui a descrivere i particolari delle operazioni eseguite, per ciò rimandiamo alla estesa Memoria che sul presente argomento pubblicheremo altrove, diremo soltanto che nella parte meno volatile della essenza di sedano noi abbiamo riscontrato le seguenti sostanze:

idrocarburi terpenici, probabilmente della forma $C_{15}H_{24}$,
acido palmitico e fenoli, di cui uno della composizione $C_{16}H_{30}O_2$,
un'anidride lattonica della formola $C_{12}H_{18}O_2$ ed
un acido della formola $C_{17}H_{18}O_3$.

(1) Gazzetta chimica, vol. 26, II, pag. 293.

(2) Fr. Housler, *Die Terpene* 1896, pag. 178.

Naturalmente noi non possiamo affermare che tutti questi corpi si trovino allo stesso stato anche nella pianta, ciò non sembra neppure per tutti ugualmente probabile. Quello che apparisce evidente si è prima di tutto che la pianta contenga il lattone $C_{12}H_{18}O_2$, perchè questo composto possiede in alto grado l'odore specifico del sedano, e poi che l'acido $C_{12}H_{18}O_2$ non si trovi allo stato libero nè nella pianta e neppure nella essenza, giacchè da quest'ultima non si può estrarlo colle soluzioni dei carbonati alcalini. L'acido palmitico ed i fenoli sono presenti in piccola quantità, che noi crediamo non superi il 2 pcto. I terpeni predominano nel distillato e sono presenti in quantità meno rilevante nel residuo della distillazione dei semi.

Il prodotto greggio, convenientemente rettificato, cede alla potassa diluita e fredda l'acido palmitico ed i fenoli. Dopo questo trattamento l'olio venne bollito a ricadere con potassa al 25 pcto; i terpeni restano indisciolti ed il liquido alcalino contiene allo stato di sali due nuovi acidi, da noi chiamati:

sedanolic, $C_{12}H_{22}O_2$,

e

sedanonico, $C_{12}H_{18}O_2$,

che formarono l'oggetto dei nostri studi.

Questi due corpi hanno un contegno assai diverso; il primo è un ossiacido, che con la massima facilità, si trasforma nella corrispondente anidride lattonica, da noi chiamata

sedanolide, $C_{12}H_{18}O_2$,

il secondo è un acido chetonico. Queste loro differenti proprietà rendono possibile una rapida e sicura separazione. Mettendoli in libertà, senza cure speciali dirette ad evitare la trasformazione dell'acido sedanolic in sedanolide, acidificando cioè il su menzionato liquido alcalino con un eccesso di acido solforico, l'acido sedanolic passa a lattone, mentre l'acido sedanonico rimane inalterato. Trattando ora il prodotto con carbonato sodico, la sedanolide resta indisolta e l'acido sedanonico passa in soluzione.

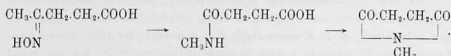
L'acido sedanonico forma, cristallizzato dal benzolo, grossi prismi, privi di colore, che fondono a 113° . Dà facilmente un'idrazone ed una ossima, che ebbe una singolare importanza per l'ulteriore studio dell'acido.

L'acido sedanolic, non può essere ottenuto dalla sua anidride che con cautele speciali, evitando cioè un eccesso di acidi minerali ad un elevamento di temperatura. Esso si presenta, separandosi dal benzolo per aggiunta di etere petrolico, in aghi lunghi bianchi, che fondono a $88-89^\circ$. Per riscaldamento, ma anche spontaneamente a temperatura ordinaria, perde una molecola d'acqua e si trasforma in sedanolide, un liquido oleoso, che alla pressione di 17 mm., bolle a 185° . Esso possiede, massime in conveniente diluizione, l'odore caratteristico del sedano.

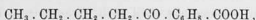
Tanto l'acido sedanonico che il sedanolico riducono in soluzione alcalina prontamente il permanganato potassico.

La costituzione dell'acido sedanonico venne da noi trovata mediante una serie di elegantissime reazioni di cui daremo qui un breve cenno, rimanando per tutto il dettaglio sperimentale alla estesa Memoria che a suo tempo pubblicheremo altrove.

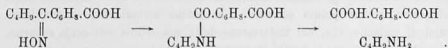
L'ossima dell'acido sedanonico si trasforma per lieve riscaldamento con acido solforico concentrato a b. m. in un composto della stessa formola, ma di natura diversa. Mentre l'ossima fonde a 128°, il nuovo composto ha il punto di fusione a 171°. Tali metamorfosi non sono nuove; il Beckmann trovò già da molto tempo, che le ossime si trasmutano facilmente in composti amidici. Uno dei più belli esempi in proposito è dato dalla ossima dell'acido levulinico, che, per la reazione di Beckmann, si converte in metilsuccinimide:



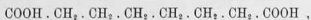
Il nostro prodotto è anch'esso un'amide e per idrolisi con acido solforico diluito a 120°, si scinde in *butilammina normale* ed un *acido bibasico della formola C₈H₁₀O₄*. Questo fatto è già sufficiente per assegnare all'acido sedanonico la formola:



perchè questa dà molto facilmente ragione del comportamento della sua ossima:

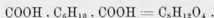


La meta dei nostri studi ulteriori doveva necessariamente essere quella di scoprire la natura chimica dell'acido bibasico C₈H₁₀O₄. Siccome nei prodotti naturali sono frequenti le catene normali di atomi, supponemmo da principio che il nostro fosse un acido non saturo, corrispondente al suberico:



e tentammo perciò di convertirlo in quest'ultimo per idrogenazione coll'amalgama di sodio. L'esperienza ci dette però un responso negativo. Il nostro acido rimase inalterato malgrado la supposta presenza in esso di due lacune. Convenne perciò ricorrere ad altro trattamento. La soluzione acetica anidra di acido jodidrico, satura a 0°, dà per riscaldamento a 150° un prodotto

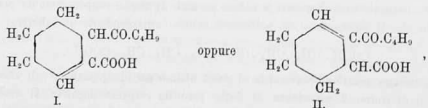
d'addizione (si poteva, come si vide poi, impiegare ugualmente bene anche l'acido bromidrico), che ridotto in seguito con amalgama di sodio si converte in un acido della formula



Ora questo composto non agisce più in soluzione alcalina sul camaleonte, sebbene contenga *soltanto due* atomi di idrogeno di più del primitivo $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Questo fatto non è compatibile colla esistenza d'una catena aperta nel radicale $\cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot$ perchè in quest'ultimo caso esso dovrebbe contenere un legame doppio attaccabile dal camaleonte. L'acido $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ doveva essere saturo e però costituito in forma ciclica. Dopo ciò non ci fu difficile scoprire la sua vera natura: esso è identico all'acido *esaidroftalico fumaroide* di Baeyer. L'identità venne confermata dal diretto confronto di un campione del nostro prodotto con un campione dell'acido preparato da questo illustre autore, che egli con grande cortesia volle favorirci.

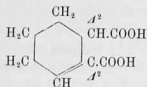
Stabilita la costituzione dell'acido $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, fu cosa agevole riconoscere in quello contenente due idrogeni di meno, ottenuto direttamente dalla ossima sedanonica, l'acido *Δ-tetraidroftalico*, preparato pure dallo stesso Baeyer. Noi avevamo da principio trovato il punto di fusione 207° , ma poi, riscaldando rapidamente, si vide che, in corrispondenza alla indicazione di Baeyer, il punto di fusione può essere portato a 217° ; l'anidride ha poi tutte le proprietà di quella derivante dall'acido *Δ-tetraidroftalico*.

Questi fatti, sebbene di fondamentale importanza per il problema che noi avevamo a risolvere, non sono tuttavia sufficienti ad esaurirlo completamente. Non si può senz'altro ammettere che l'anello cicloesenico dell'acido *Δ-tetraidroftalico* sia contenuto nell'acido sedanonico, perchè non sono rari gli esempi (1) di trasformazioni di composti non saturi a catena aperta in derivati del cicloesano per azione dell'acido solforico. In altri termini l'acido sedanonico avrebbe potuto contenere una catena normale non satura di sei atomi di carbonio, che, nel trattamento della sua ossima coll'acido solforico, si sarebbe trasformata in anello esatomico. Le ulteriori esperienze però hanno dimostrato che questa possibilità è da escludersi. All'acido sedanonico spetta pertanto una delle due seguenti formole



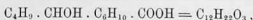
(1) Vedi F. Tiemann, *Sulla trasformazione dei corpi della serie del geraniolo nei corrispondenti composti ciclici*. Berichte 26, pag. 2725.

perchè anche la posizione del doppio legame, che corrisponde a quella dell'acido *A*²-tetraidroftalico, ha potuto essere determinata sperimentalmente.



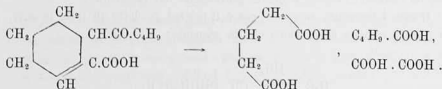
Acido *A*² tetraidroftalico

Anzitutto diremo che l'acido sedanonico anche se scaldato in tubo con acido solforico diluito non viene modificato, mentre, come s'è detto, questo reattivo determina con la massima facilità la trasformazione ciclica di quelle sostanze, che sono suscettibili di tale metamorfosi. Inoltre poi per riduzione con alcool e sodio l'acido sedanonico si converte in un *acido ossidrilico saturo*, che non ha più azione sul camaleonte, assumendo soltanto *quattro* atomi d'idrogeno; l'acido sedanonico non può contenere perciò che *un solo* doppio legame, se non si vuol fare la inverosimile ipotesi, che anche per idrogenazione in ambiente alcalino sia avvenuta la metamorfosi ciclica. Di questo nuovo acido, a cui spetta la formola



diremo più avanti.

La posizione del doppio legame nell'acido sedanonico è determinata dal modo in cui esso si scinde per ossidazione col camaleonte. Operando a freddo con la soluzione al 2 peto. sull'acido sciolto in carbonato sodico si ottengono in quantità equimolecolari i seguenti prodotti: *Acido valerianico normale*, *acido glutarico normale* ed *acido ossalico*. Questa scissione sta in accordo con entrambe le supposte formole, ma parla segnatamente in favore della prima:



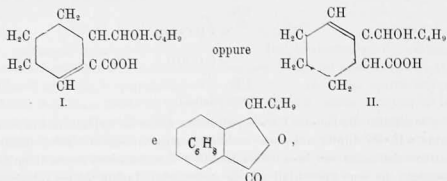
L'acido sedanonico sarebbe perciò da chiamarsi: *orto-valeril-A*²-*tetra-idrobenzoico*.

Comparando le formole dell'acido sedanonico e sedanonico:



sorge spontanea l'idea che essi stieno l'uno all'altro nel rapporto di un acido chetonico col corrispondente ossiacido a funzione alcoolica, e perciò fino dal

principio della nostra ricerca noi abbiamo supposto che all'acido *sedanolic* ed alla *sedanolide* si dovessero attribuire le seguenti formole:

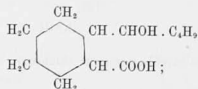


secondo le quali la *sedanolide* non sarebbe altro che una *butilfaldide tetra-idrogenata*. Tali relazioni non parvero però da principio venire confermate dall'esperienza. L'acido *sedanico* non viene attaccato dall'amalgama di sodio, a freddo ed a caldo dà un acido, che ha la composizione del *sedanico*, ma che è diverso da quest'ultimo. Risultati assai più concludenti ci dettero invece le esperienze dirette ad ottenere dall'acido *sedanico* un prodotto identico a quello proveniente dal *sedanico*. Noi abbiamo menzionato più sopra un acido a funzione alcoolica, saturo, della formola



che si ottiene dall'acido *sedanico* per azione dell'alcool e sodio. Se la relazione da noi presunta corrispondeva ai fatti, l'acido *sedanico* doveva dare per idrogenazione lo stesso prodotto $C_{12}H_{22}O_2$. E così avvenne realmente. L'acido *sedanico* non viene alterato dall'amalgama di sodio, ma dà, per riduzione con sodio in soluzione alcoolica, aggiungendo una sola molecola d'idrogeno, un ossiacido identico a quello proveniente dal *sedanico*.

Questo interessante composto, che è il più bel prodotto di tutta la serie, non può avere altra costituzione che la seguente:



esso è l'acido *orto-ossiamilesaidrobenzoico* oppure, secondo la nuova nomenclatura, *2'-pentolcicloesametiloico*. Esso si presenta in forma di aghi lunghi finissimi, fusibili a 131°, che raccolti alla pompa costituiscono una specie di leggerissimo feltro. Il suo punto di fusione è alle volte molto più basso.

Alcuni preparati, sebbene all'analisi si dimostrassero puri, fondevano anche a 119-120° e perfino a 113-114°. Esso è molto più stabile dell'acido sedanolico, tuttavia se lo si bolle con acqua, in cui difficilmente si va sciogliendo, una parte dell'acido si trasforma in anidride, un olio che ha l'odore spiccato del sedano, quasi identico a quello della sedanolide. L'anidride, esaidrobutilftalide, si prepara facilmente trattando l'acido con cloruro d'acetile.

Queste esperienze provano in modo sicuro che gli acidi sedanonico e sedanolico sono sostanze affini, ma non sono sufficienti a determinare la costituzione di quest'ultimo. Segnatamente rimane ancora incerta la posizione del doppio legame, che si colma nella idrogenazione con alcool e sodio.

A risolvere questa parte del problema servì assai bene l'ossidazione dell'acido sedanolico col camaleonte. Operando a 0° e col permanganato al 2 pcto. avvengono contemporaneamente due processi, per cui la reazione acquista un singolare interesse. La parte maggiore dell'acido non viene scissa, come nel caso dell'acido sedanonico, ma l'ossidante si limita a togliere quattro atomi d'idrogeno all'anello cicloesenico, trasformando il prodotto primitivo in un composto aromatico:



Ma a canto a questo processo di delicata ossidazione si compie, sopra una più piccola parte della sostanza, una profonda scissione della molecola in una serie di acidi alifatici.

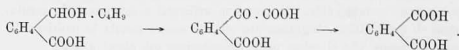
Il composto aromatico è l'acido *orto-ossiamilbenzoico* ossia *2^a-pentilofenmetilico*, che si converte colla massima facilità nella sua anidride, la *butilftalide*:



la quale ha pure un odore quasi identico a quello della sedanolide, sebbene esso tenda un po' più al dolciastro. Se si pone mente, che ossidando l'acido sedanolico si ottiene un prodotto che ha proprietà quasi identiche a quello primitivo, si comprende subito l'importanza della reazione che ci ha permesso di avvertire tosto il mutamento avvenuto. L'acido aromatico si distingue subito dal sedanolico per la sua resistenza al camaleonte. Soltanto chi ha avuto occasione di riconoscere e separare acidi organici di diversa saturazione, può pienamente apprezzare l'importanza di questa così semplice e così elegante prova del Baeyer.

L'acido *o-ossiamilbenzoico* si presenta in aghetti riuniti in piccoli mammelloni, che fondono a 71-72°. Esso si trasforma ancor più facilmente dell'acido sedanolico nella sua anidride. Questa, la butilftalide, è un liquido

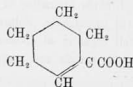
oleoso, che a 15 mm. bolle a 177-178° e che ha, come s'è detto, un odore un po' dolciastro, quasi identico a quello della sedanolide. Sebbene a freddo non venga attaccato dal permanganato, l'acido o-ossiamilbenzoico viene ossidato lentamente a caldo. Riscaldando a b. m. si compie facilmente l'ossidazione che dà, assieme ad acido acetico e formico, gli acidi aromatici: *fenilgliossilcarbonico e ftalico*:



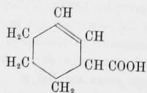
Questa reazione serve per così dire di complemento all'altra, la scissione della sedanonossima, che conduce all'acido tetraidroftalico, e l'una e l'altra provano che l'acido sedanonico ed il sedanico sono derivati ortobisostituiti d'un benzolo idrogenato.

I prodotti di natura alifatica, che si ottengono assieme all'acido o-ossiamilbenzoico, ora menzionato, nella ossidazione a freddo dell'acido sedanico col camaleonte, presentano nel loro studio delle difficoltà, causate dalla presenza di un prodotto siruposo, che inceppa singolarmente la separazione dei singoli acidi. Pure ci fu possibile riconoscere fra i prodotti della ossidazione gli acidi: *valerianico normale, glutarico, succinico ed ossalico*.

La formazione di queste sostanze s'accorda, come si vede subito, con entrambe le formole che noi fino da principio avevamo attribuito all'acido sedanico (vedi sopra). Tuttavia crediamo che questa volta la seconda formola meriti la preferenza e ciò in seguito al singolare comportamento dell'acido sedanico, che, nella ossidazione, si trasforma in gran parte nel corrispondente acido disidrogenato aromatico, mentre l'acido sedanonico subisce integralmente la scissione. Per intendere le ragioni che ci hanno indotto a ritenere più probabile la seconda formola (vedi sopra), è necessario ricordare che gli acidi tetraidrobenzoici, hanno, a seconda della posizione del doppio legame, un contegno assai diverso: mentre l'acido *M*-tetraidrobenzoico non è alterabile all'aria e col permanganato si scinde al doppio legame, appunto come fa l'acido sedanonico, l'acido *M'*-tetraidrobenzoico perde colla massima facilità i suoi atomi d'idrogeno per ossidazione (anche all'aria) e si converte in acido benzoico (1).



Acido *M*-tetraidrobenzoico

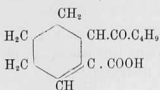


Acido *M'* (o *M''*)-tetraidrobenzoico.

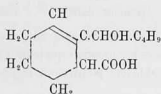
(1) Vedi Aschan, Liebigs Annalen der Chemie, vol. CCLXXI, pag. 272 e 245.

Si potrebbe quindi ammettere che anche nel nostro caso il diverso contegno degli acidi sedanico e sedanico dipenda dalla diversa posizione della lacuna, e che questa sia la ragione per cui il primo non dà per ossidazione l'acido valerilbenzoico, mentre il secondo si trasforma in gran parte nell'ossiamilbenzoico.

Senza volere considerare definitivamente risolta la questione, riteniamo le due seguenti formole come quelle che meglio s'accordano coi fatti finora noti:



Acido sedanico



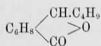
Acido sedanico

Il primo sarebbe dunque, come s'è già detto, l'acido *o*-valeril-*A'*-tetraidrobenzoico ed il secondo l'acido *o*-ossiamil-*A'*-tetraidrobenzoico.

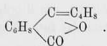
Noi abbiamo accennato fino da principio della presente Nota al fatto singolare, che l'acido sedanico non può essere contenuto come tale nella essenza di sedano, perchè non lo si può estrarre da questa coi carbonati alcalini. Esso si forma soltanto per ebollizione cogli alcali caustici. Siccome poi noi non abbiamo rinvenuto nessun composto di natura alcoolica fra i prodotti di saponificazione dell'essenza e siccome inoltre il processo in cui si ottiene l'acido sedanico non corrisponde, pel modo in cui si compie, alla saponificazione di un etere composto, ci sembra verisimile ammettere, che anche l'acido sedanico si trovi nella essenza in forma anidridica. È noto che gli acidi chetonici possono dare per disidratazione delle anidridi ed il contegno dell'acido sedanico coll'acido solforico concentrato e massime col cloruro d'acetile, ricorda assai da vicino quello dell'acido levulinico. Si ottiene un'anidride, che ha anch'essa l'odore della essenza di sedano.

Scaldando a 100° l'acido sedanico col cloruro d'acetile si forma un olio insolubile nei carbonati alcalini, che, per distillazione, si scinde in acido acetico ed in un liquido oleoso, d'un odore simile a quello della sedanolide. Questo prodotto dà per saponificazione cogli alcali caustici l'acido sedanico.

Noi crediamo perciò che i principj aromatici dell'essenza di sedano sieno la sedanolide (tetraidrobutilfaldide) ed un'anidride dell'acido sedanico, che potrebbe avere p. es. la seguente costituzione:

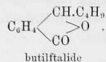
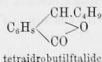
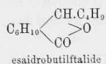


sedanolide

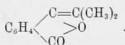


anidride dell'acido sedanico

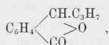
Dalla presente ricerca risulta dunque che l'odore di sedano non è peculiare di una sola sostanza, ma che molti dei composti, dei quali ci siamo occupati, lo possiedono in vario grado. Va notata in special modo, la seguente serie, i di cui termini, indipendentemente dal grado di saturazione dell'anello eterico fondamentale, hanno tutti pronunciatissimo l'odore del sedano:



Questo interessante fatto fece nascere in noi il desiderio di imparare a conoscere per propria esperienza qualche derivato noto della faldide, ed a questo scopo abbiamo preparato l'*isopropilidenfaldide* di Roser⁽¹⁾



L'*isopropilidenfaldide* stessa e massime il suo prodotto di idrogenazione, a cui spetta probabilmente la formula



possiedono realmente un'odore, che ricorda quello dell'essenza di sedano.

Lo studio ulteriore di questi corpi e di altri derivati della faldide non sarà perciò privo di interesse.

Fisica-matematica — *Sulla scarica elettrica nei gas e sopra alcuni fenomeni di elettrolisi.* Nota del Corrisp. VITO VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sul genere lineare di una superficie e sulla classificazione a cui esso dà luogo.* Nota di G. CASTELNUOVO, presentata dal Socio CREMONA.

Il sig. Nöther ricercando, in una classica Memoria, quelle proprietà di una superficie algebrica che non vengono alterate da una trasformazione birazionale, ha introdotto, tra gli altri caratteri invariantivi, il *genere lineare* (o *Curvengeschlecht*), che d'ordinario viene indicato con $p^{(1)}$. Ora la definizione di $p^{(1)}$ data dal sig. Nöther è tale da non potersi applicare a tutte le

(1) Berichte, vol. XVII, pag. 2776.