

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

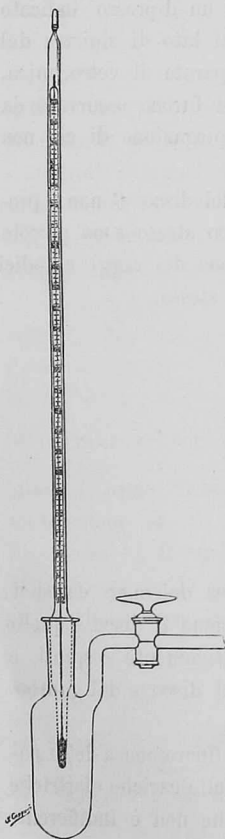
1897

la posizione dell'anodo nell'interno dei tubi di scarica, e ciò sotto il riguardo del modo di emanazione dei raggi catodici. E in tesi generale si deve ammettere, che i raggi catodici partono dalle regioni delle superficie dei catodi, sulle quali arrivano le linee di corrente partenti dall'anodo, sotto l'azione della scarica elettrica.

Fisica. — *Sulla doppia rifrazione elettrica del legno.* Nota del prof. DOMENICO MAZZOTTO, presentata dal Corrispondente NACCARI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi.* Nota di G. MAGNANINI e G. MALAGNINI⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.



Diamo conto in questa Nota di alcune esperienze che si riferiscono al comportamento di un gaz dissociabile, l'ipozotide, per rispetto alla sua conducibilità termica⁽²⁾. È noto dalle esperienze di Berthelot ed Ogier⁽³⁾ che il calorico specifico dei gaz, che non obbediscono alla legge di Boyle-Gay Lussac, cioè la cui densità varia più considerevolmente colla temperatura, presenta anomalie dipendenti dal lavoro chimico, cioè delle trasformazioni molecolari. Così per la ipozotide la variazione di calorico specifico fra 100° e 26°, contrariamente a quanto avviene per la maggior parte dei gaz fino ad ora studiati è molto maggiore che fra 100° e 200° corrispondentemente alla maggiore variazione nel grado di dissociazione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Modena.

⁽²⁾ Io mi trovavo nell'aprile 1896 a S. Margherita ligure in compagnia del mio amico il prof. W. Nernst della Università di Göttingen, e parlando del comportamento delle sostanze dissociabili, stabilimmo che io avrei fatto esperienze sulle proprietà termiche dei vapori, in modo particolare di quelli dissociabili. Diamo conto in questa Nota preliminare dei primi risultati ottenuti, avvertendo che ulteriori ricerche, più complete ed estese ad un maggior numero di sostanze, formeranno oggetto di una più estesa memoria.

G. MAGNANINI.

⁽³⁾ Comptes rendus 94, 916.

Noi abbiamo studiato la conducibilità termica dei vapori rossi, determinando la velocità di riscaldamento di uno stesso bulbo termometrico immerso in differenti gaz, fra i quali l'ipoazotide, contenuti successivamente in uno stesso vaso di vetro munito di rubinetto, come è indicato dalla figura qui annessa ($\frac{1}{2}$ nat) (1). La massa gazona, a pressione atmosferica, veniva portata ad una determinata temperatura (inferiore), immergendo l'apparecchio in un bagno agitato a temperatura costante (acqua od olio). Quando il termometro interno segnava la temperatura del bagno, si chiudeva il rubinetto e si passava rapidamente in un secondo bagno a temperatura più elevata notando le temperature ed i tempi.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nelle seguenti tabelle, dove per ciascuna specie di gaz sono indicati i diversi intervalli di temperatura studiati, notando accanto ai tempi, le rispettive variazioni.

L'ipotesi di raffreddamento del Newton, secondo la quale la quantità di calore dw ceduta in un tempuscolo dt è proporzionale all'eccesso di temperatura dell'ambiente:

$$dw = k (\vartheta - \vartheta_0) dt$$

è applicabile nelle nostre esperienze, tanto per rapporto alla conducibilità propria al vetro ed allo stilo termometrico, quanto per rapporto alla conducibilità vera del gaz. La convezione che si sottrae alla legge di Newton, è in prima approssimazione trascurabile. Introducendo la massa termometrica m , il suo calorico specifico c , si ottiene per integrazione la relazione (2)

$$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0} = 0,4343 \frac{k}{mc}$$

L'espressione $\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$ costante per un medesimo apparecchio ed una stessa sostanza negli ordinari intervalli di temperatura ed entro il limite degli errori, è stata calcolata prendendo ogni volta per ϑ_1 la temperatura del secondo bagno, e per ϑ_0 il grado del termometro dopo il 1° minuto di riscaldamento, calcolando a partire da quel tempo per eliminare così le anomalie del primo periodo. ϑ sono i gradi termometrici corrispondenti ai diversi valori di t .

(1) Metodo di Winkelmann (Wied. Ann. 44, 177). Per temperature più elevate abbiamo usato un secondo apparecchio avente forma sferica e della capacità di circa 100 c.c.

(2) Vedi Nernst e Schönflies, *Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, pag. 129.

Aria.

<i>t</i> minuti	0° - 40°		30° - 70°		70° - 110°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	14,8	—	42,0	—	79,6	—
2	23,9	—	51,4	0,179	90,0	0,182
3	28,9	0,178	57,7	0,178	97,2	0,187
4	32,4	0,175	61,9	0,179	101,6	0,186
5	34,8	0,171	64,7	0,180	104,2	0,179
6	36,2	0,164	66,7	0,187	106,5	0,187
7	37,4	0,181	67,9	0,189	107,8	—
8	38,1	0,160	68,7	0,190	108,8	—
9	38,7	—	69,3	—	109,2	—
10	39,0	—	69,6	—	109,4	—
11	39,3	—	69,8	—	109,8	—
12	39,6	—	70,0	—	109,9	—
13	39,7	—	—	—	110,0	—
14	39,8	—	—	—	—	—
15	39,9	—	—	—	—	—

Acido carbonico.

Ossigeno.

<i>t</i> minuti	30° - 70°		30° - 70°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	41,0	—	42,2	—
2	50,8	0,164	51,8	0,184
3	56,8	0,163	58,3	0,187
4	61,0	0,164	62,5	0,189
5	63,9	0,165	65,1	0,188
6	65,9	0,167	66,8	0,189
7	67,2	0,166	68,3	—
8	68,2	—	69,0	—
9	68,8	—	69,6	—
10	69,2	—	69,8	—
11	69,5	—	70,0	—
12	69,8	—	—	—
13	69,9	—	—	—
14	70,0	—	—	—

Idrogeno.

Ipoazotide (1).

<i>t</i> min.	0° - 40°		50° - 70°		70° - 110°		0° - 40°		50° - 70°		70° - 110°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	27,6	—	58,9	—	93,4	—	31,8	—	61,4	—	90,0	—
2	36,7	0,575	67,1	0,579	105,2	0,539	38,2	0,658	67,6	0,554	99,0	0,259
3	39,0	0,547	69,1	0,543	108,8	0,570	39,3	0,534	69,4	0,578	104,0	0,261
4	39,7	—	69,7	—	109,9	—	39,8	—	70,0	—	106,5	0,252
5	40,0	—	70,0	—	110,1	—	40,0	—	—	—	108,0	0,250
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	108,8	0,244
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	109,4	0,253
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	109,8	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110,0	—

(1) Vapori ottenuti dalla ipoazotide liquida.

II. Apparecchio. 150° — 190°.

t minuti	Aria.		Idrogeno.		Ipoazotide.	
	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$
1	165,1	—	176,5	—	163,5	—
2	177,3	0,292	187,0	0,653	173,3	0,200
3	183,8	0,301	190,0		179,2	0,195
4	186,8	0,297			182,5	0,182
5	188,8	0,329			185,0	0,181
6	189,6				187,0	0,189
7	189,8				188,2	0,194
8	190,0				189,0	
9					189,6	
10					190,6	

Dai valori $\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$ ottenuti, si vede che l'ipoazotide si comporta in modo diverso dagli altri gaz. L'aria, l'acido carbonico, l'ossigeno, conducono, come si sapeva, notevolmente meno dell'idrogeno. Nella ipoazotide invece a temperatura bassa il *riscaldamento* avviene più rapidamente che per l'idrogeno, fra 70° — 100° più lentamente che per l'idrogeno ma più rapidamente che per l'aria, a temperature superiori (150° — 190°) più lentamente che per l'aria. Il fatto trova la sua spiegazione nella equazione termochimica:



per la quale l'energia viene trasportata nell'interno della massa più fredda in parte sotto forma di calorie di dissociazione. Secondo la teoria cinetica le molecole calde dissociate vicino alla parete calda del recipiente, internandosi per il fatto dei loro movimenti, nella massa più fredda, si riuniscono con sviluppo di calore e questo trasporto di energia continua fino a che si ha equilibrio di temperatura. Per temperature elevate a cui non esistono molecole doppie dissociabili, l'ipoazotide conduce meno dell'aria.

Tenendo conto dei valori K ed a trovati dal Winkelmann⁽¹⁾ per l'idrogeno e per l'aria, si può calcolare dai risultati ottenuti fra 150° — 190° il valore della conducibilità termica assoluta della ipoazotide riferita a millimetri, milligrammi secondi, e gradi centesimali, per la temperatura di 150° a cui questo gaz è completamente dissociato. Si trova così il valore:

$$K_{150^\circ} = 0,0033.$$

A temperature inferiori i valori di K che si possono ottenere collo stesso calcolo sono assai superiori ma non hanno naturalmente l'identico significato cinetico che ha K per i gaz non dissociabili.

(1) Landolt e Börnstein. Phys. chem. Tabellen. pag. 374.

Aria.

<i>t</i> minuti	0° - 40°		30° - 70°		70° - 110°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	14,8	—	42,0	—	79,6	—
2	23,9	—	51,4	0,179	90,0	0,182
3	28,9	0,178	57,7	0,178	97,2	0,187
4	32,4	0,175	61,9	0,179	101,6	0,186
5	34,8	0,171	64,7	0,180	104,2	0,179
6	36,2	0,164	66,7	0,187	106,5	0,187
7	37,4	0,181	67,9	0,189	107,8	—
8	38,1	0,160	68,7	0,190	108,8	—
9	38,7	—	69,3	—	109,2	—
10	39,0	—	69,6	—	109,4	—
11	39,3	—	69,8	—	109,8	—
12	39,6	—	70,0	—	109,9	—
13	39,7	—	—	—	110,0	—
14	39,8	—	—	—	—	—
15	39,9	—	—	—	—	—

Acido carbonico.

Ossigeno.

<i>t</i> minuti	30° - 70°		30° - 70°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	41,0	—	42,2	—
2	50,8	0,164	51,8	0,184
3	56,8	0,163	58,3	0,187
4	61,0	0,164	62,5	0,189
5	63,9	0,165	65,1	0,188
6	65,9	0,167	66,8	0,189
7	67,2	0,166	68,3	—
8	68,2	—	69,0	—
9	68,8	—	69,6	—
10	69,2	—	69,8	—
11	69,5	—	70,0	—
12	69,8	—	—	—
13	69,9	—	—	—
14	70,0	—	—	—

Idrogeno.

Ipoazotide (1).

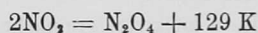
<i>t</i> min.	0° - 40°		50° - 70°		70° - 110°		0° - 40°		50° - 70°		70° - 110°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	27,6	—	58,9	—	93,4	—	31,8	—	61,4	—	90,0	—
2	36,7	0,575	67,1	0,579	105,2	0,539	38,2	0,658	67,6	0,554	99,0	0,259
3	39,0	0,547	69,1	0,543	108,8	0,570	39,3	0,534	69,4	0,578	104,0	0,261
4	39,7	—	69,7	—	109,9	—	39,8	—	70,0	—	106,5	0,252
5	40,0	—	70,0	—	110,1	—	40,0	—	—	—	108,0	0,250
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	108,8	0,244
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	109,4	0,253
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	109,8	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110,0	—

(1) Vapori ottenuti dalla ipoazotide liquida.

II. Apparecchio. 150° — 190°.

t minuti	Aria.		Idrogeno.		Ipoazotide.	
	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$	θ	$\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$
1	165,1	—	176,5	—	163,5	—
2	177,3	0,292	187,0	0,653	173,3	0,200
3	183,8	0,301	190,0		179,2	0,195
4	186,8	0,297			182,5	0,182
5	188,8	0,329			185,0	0,181
6	189,6				187,0	0,189
7	189,8				188,2	0,194
8	190,0				189,0	
9					189,6	
10					190,6	

Dai valori $\frac{1}{t} \log \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0}$ ottenuti, si vede che l'ipoazotide si comporta in modo diverso dagli altri gaz. L'aria, l'acido carbonico, l'ossigeno, conducono, come si sapeva, notevolmente meno dell'idrogeno. Nella ipoazotide invece a temperatura bassa il riscaldamento avviene più rapidamente che per l'idrogeno, fra 70° — 100° più lentamente che per l'idrogeno ma più rapidamente che per l'aria, a temperature superiori (150° — 190°) più lentamente che per l'aria. Il fatto trova la sua spiegazione nella equazione termochimica:



per la quale l'energia viene trasportata nell'interno della massa più fredda in parte sotto forma di calorie di dissociazione. Secondo la teoria cinetica le molecole calde dissociate vicino alla parete calda del recipiente, internandosi per il fatto dei loro movimenti, nella massa più fredda, si riuniscono con sviluppo di calore e questo trasporto di energia continua fino a che si ha equilibrio di temperatura. Per temperature elevate a cui non esistono molecole doppie dissociabili, l'ipoazotide conduce meno dell'aria.

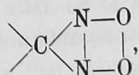
Tenendo conto dei valori K ed a trovati dal Winkelmann (1) per l'idrogeno e per l'aria, si può calcolare dai risultati ottenuti fra 150° — 190° il valore della conducibilità termica assoluta della ipoazotide riferita a millimetri, milligrammi secondi, e gradi centesimali, per la temperatura di 150° a cui questo gaz è completamente dissociato. Si trova così il valore:

$$K_{150^\circ} = 0,0033.$$

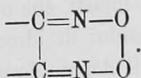
A temperature inferiori i valori di K che si possono ottenere collo stesso calcolo sono assai superiori ma non hanno naturalmente l'identico significato cinetico che ha K per i gaz non dissociabili.

(1) Landolt e Börnstein. Phys. chem. Tabellen. pag. 374.

Fra le diverse probabilità, ancora due anni or sono, io aveva ammesso che nella pernitrosocanfora sia contenuto il gruppo:



il quale, come si vede, presenta una certa analogia con quello dei perossidi delle gliosime:



Indifferenti al permanganato anche queste ultime sostanze sono stabili rispetto al diazometano (1). Sono invece oltremodo sensibili all'azione degli alcali ed ancora parecchi anni or sono io ho dimostrato come alcuni di questi perossidi, per mezzo degli alcali, si possano con tutta facilità trasformare in sali; però questi sali derivano da composti isomeri.

La stessa sensibilità agli alcali viene presentata anche dai pernitroso-derivati, che in tal modo possono dare origine a prodotti che variano a seconda delle condizioni della reazione. La più interessante è senza dubbio la trasformazione in isomeri. Come io e Rimini abbiamo dimostrato, la bromo-pernitrosocanfora ed il pernitrosofencone forniscono l'*isobromopernitrosocanfora* e l'*isopernitrosofencone*, che molto rassomigliano ai composti da cui derivano. La stessa relazione, molto probabilmente, passa anche fra la pernitrosocanfora (p. fus. 43°) ed il prodotto che da questa si ottiene per azione degli alcali (p. fus. 57°).

In questo caso però l'analisi non dice nulla, giacchè il secondo prodotto, quando è secco, si è già trasformato nella pernitrosocanfora primitiva (2).

È noto invece che le ordinarie nitrammine per azione degli alcali ed a parità di condizioni, vengono semplicemente trasformate in sali dai quali, con tutta facilità, si possono riavere inalterate.

La pernitrosocanfora non presenta quindi nessuno dei caratteri delle vere nitrammine, ed io veramente non comprendo come Mahla e Tiemann concludano col dire che il comportamento della canfenilnitrammina (pernitrosocanfora) corrisponda esattamente a quello delle altre nitrammine.

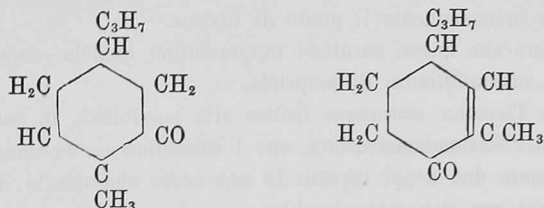
Mahla e Tiemann rivolgono in seguito le loro osservazioni ai derivati che io e Rimini abbiamo ottenuti dalla pernitrosocanfora e dal pernitrosofencone per azione dell'acido solforico concentrato. All'epoca in cui è comparsa la loro Memoria non era ancora pubblicata nella Gazzetta Chimica la nostra

(1) Comunicazione privata del prof. von Pechmann.

(2) Sopra la cause di queste isomerie mi sembra ancora prematuro il voler fare delle ipotesi.

Nota nella quale si dava la dimostrazione rigorosa dell'identità dell'acido $C_8 H_{14} O_4$, che si ottiene per ossidazione dell'isocanfora, con l'acido α -isopropilglutarico, che più tardi è stato preparato sinteticamente dal Perkin.

Gli autori dubitavano che il nostro acido fosse piuttosto stato identico con l'acido β -isopropilglutarico di Schryver e perciò dicevano che ancora era indeciso se l'isocanfora fosse da riguardarsi come un derivato del para o del metacimolo:



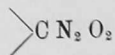
Se i miei illustri contraddittori avessero esaminato meglio i fatti, avrebbero subito compreso, che le nostre ricerche escludevano già fin da principio la prima formola per l'isocanfora.

Era appunto a tal fine che io e Rimini ne avevamo preparato il prodotto di riduzione $C_{10} H_{20} O$ ed il corrispondente chetone saturo $C_{10} H_{18} O$. È chiaro infatti che se all'isocanfora spettasse la prima formola, il prodotto $C_{10} H_{20} O$ dovrebbe essere stato identico con il carvomentolo ed il derivato $C_{10} H_{18} O$ identico con il carvomentone.

I composti sono invece totalmente diversi.

Riguardo ai derivati isomeri che si ottengono partendo dal fencone, dirò che io e Rimini non abbiamo studiata la fenconimmina giacchè il corrispondente derivato della canfora venne per la prima volta descritto dal Tiemann (1).

Faccio però osservare che a Mahla e Tiemann è sfuggito l'isopernitrosafencone, che dal pernitrosoderivato si ottiene con tutta facilità per azione degli alcali. Nella trasformazione in derivati imminici, Tiemann ammette che per azione dell'ammoniaca venga eliminato semplicemente il residuo nitrico, che egli suppone presente; io invece ritengo più verosimile che entrambi gli atomi di azoto del gruppo:



vengano eliminati e che al loro posto si porti il residuo dell'ammoniaca.

Ma comunque si voglia interpretare questa reazione accennerò al fatto che tanto il pernitrosafencone quanto il suo isomero si decompongono per azione dell'acido solforico concentrato per dare un chetone non saturo isomero al fencone e che ha tutti i caratteri dell'isocanfora. Mahla e Tiemann du-

(1) Berl. Berichte, XXVIII, 1079.

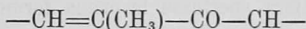
bitano che l'isocanfora sia identica con l'isofencone per il solo motivo che gli isomeri nella serie della canfora presentano spesso una grande rassomiglianza nelle loro proprietà.

Ma io farò osservare che il dott. Rimini ed io abbiamo preparato tanto l'ossima quanto il semicarbazone dell'isofencone e che le loro proprietà vennero trovate perfettamente identiche a quelle dei corrispondenti derivati dell'isocanfora. Inoltre l'aggiunta di isofenconossima all'ossima dell'isocanfora non ne altera menomamente il punto di fusione.

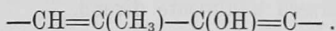
A me pare che questi caratteri rappresentino qualche cosa di più che una semplice rassomiglianza di proprietà.

Mahla e Tiemann accennano inoltre alla possibilità, in base al valore trovato per la rifrazione molecolare, che l'isocanfora sia un chetone a catena aperta contenente due doppi legami. Io non credo che questo si possa ammettere giacchè non si comprenderebbe come da un tale composto $C_{10}H_{16}O$ per ossidazione si possa ottenere un acido bibasico saturo $C_8H_{14}O_4$ e per riduzione possa dare l'alcool saturo $C_{10}H_{20}O$ che può fornire il chetone pure saturo $C_{10}H_{18}O$.

Io ritengo invece che questa contraddizione dei risultati forniti dai metodi chimici e dai metodi fisici sia piuttosto da attribuirsi al fatto che il gruppo:

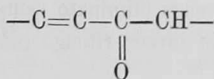


contenuto nell'isocanfora possa comportarsi anche secondo la forma tautomera:

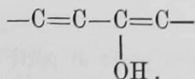


D'altra parte questo non sarebbe un caso isolato e limitato all'isocanfora soltanto.

Il Brühl⁽¹⁾ infatti ha già osservato, a proposito di alcuni terpeni chetonicici scoperti da Knoevenagel, nei quali il carbonile è prossimo al doppio legame, che l'aggruppamento chetonico:



otticamente equivale alla forma alcoolica:



Secondo Brühl è da aspettarsi che per questa via si potrà stabilire se in un chetone terpenico il doppio legame è prossimo al gruppo carbonilico.

Anche questo fatto, contrariamente a quanto Mahla e Tiemann suppongono, porta una nuova conferma alla formola da me proposta per l'isocanfora.

(¹) Berl. Berichte, XXIX, 2913.