

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

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia prima del 4 luglio 1897.*

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

Ho istituito nuove esperienze sull'acido  $C_8H_{12}O_5$ , prodotto di ossidazione dell'acido canforico, ed in questa Nota espongo sommariamente i risultati ottenuti.

Ho studiato dapprima l'azione dell'anidride acetica per vedere se il mio acido si comportasse come l'acido levulinico e quindi se gli si potesse attribuire una costituzione lattonica, come attribuisce il Bredt a quest'ultimo (2).

L'esperienza venne condotta nel modo seguente:

Gr. 5 di acido  $C_8H_{12}O_5$  si riscaldarono in bagno d'acqua, in piena ebollizione, per 8 a 10 ore in tubo chiuso con 5  $cm^3$  di anidride acetica. All'apertura del tubo non si notò pressione, e distillando nel vuoto a bagno maria l'acido acetico formatosi e l'eccesso di anidride acetica, rimase una massa densa vischiosa, appena colorata in giallo-bruno, che col raffreddamento indurisce e si presenta come la colofonia. Questa massa si scioglie a caldo facilmente e completamente nel cloroformio, ed aggiungendo alla soluzione calda volume eguale di etere di petrolio 80°-100° si separa, col raffreddamento, sotto forma di un'olio, che con un disseccamento prolungato nella stufa ad acqua si concreta in una massa solida amorfa. Non sono riuscito ad ottenerla cristallizzata e pura, ma ho potuto dimostrare che questa sostanza è l'anidride dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ .

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

(2) Liebig's. Ann., T. 236, pag. 225 e T. 256, pag. 314.

Prima di tutto, per verificare che nel riscaldamento non era avvenuta trasposizione degli atomi di carbonio, ho trattato una porzione di questa sostanza con acqua, nella quale si scioglie lentamente e stentatamente, ed ho accelerato la soluzione colla quantità teorica di idrato sodico, in modo da avere una soluzione perfettamente neutra, e quindi ho riscaldato con un leggero eccesso di soluzione al 30 % di cloruro di calcio. S'è depositato il sale di calcio  $C_8H_{10}O_5Ca$ ,  $2H^2O$  caratteristico che ho analizzato.

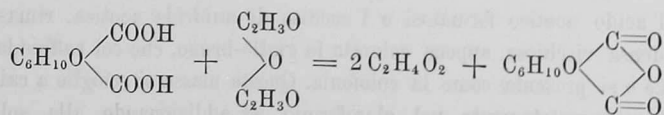
	trovato	calcolato
H <sup>2</sup> O	13,66	13,74
Ca	17,74	17,69

Il resto della sostanza ho sciolto in benzina. calda ed alla soluzione ho aggiunto un leggero eccesso di  $\beta$ .naftilamina, indi fatto bollire a ricadere per mezz'ora, poi diluito la massa con 5 a 6 volumi di etere, ed estratto l'eccesso di naftilamina con acido cloridrico diluito. L'estratto eterico, lavato prima con acqua, venne in seguito agitato ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 10 % e le acque sodiche, liberate dall'etere, vennero acidificate con leggero eccesso di acido cloridrico. L'aggiunta dell'acido fa precipitare una sostanza bianca in fiocchi cristallini, che raccolta su filtro e lavata con acqua fredda fino ad eliminazione di cloruri, venne ricristallizzata dall'alcool diluito bollente.

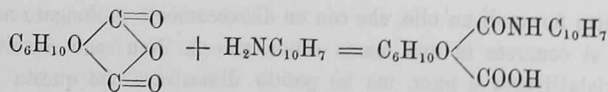
Analisi

	trovato	calc. $C_{18}H_{19}NO_4$
C:	69,13	69,00
H	6,34	6,07
N:	4,40	4,47

Si scioglie nei carbonati alcalini ed è insolubile negli acidi; perciò è il  $\beta$ .naftiloacido derivante dall'anidride dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ ; e ne deduco che l'anidride acetica ha reagito secondo l'equazione



e successivamente



Il naftiloacido cristallizza dall'alcool acquoso in belle laminette bianche, splendenti, untuose, che riscaldate in tubicino di vetro fondono decomponendosi a 178° cominciando a raggrupparsi a 168°. Riscaldato a 180° elimina

acqua e si trasforma nella naftilimide corrispondente, che finora ho potuto ottenere solo sotto forma di una sostanza resinosa e che perciò non ho analizzato.

#### Azione degli idracidi.

L'acido  $C_8H_{12}O_5$  riscaldato in tubo chiuso per 12 ore a  $130^\circ-140^\circ$  con soluzione acquosa di acido cloridrico della densità 1,19 rimase inalterato. La soluzione acquosa di acido bromidrico  $d:1,50$  nelle stesse condizioni dà acido trimetilsuccinico ed ossido di carbonio.

L'esperienza venne condotta nel modo seguente:

Gr. 5 di acido  $C_8H_{12}O_5$  si riscaldarono per 14 ore a  $120^\circ-140^\circ$  in tubo chiuso, in cui s'era fatto il vuoto mediante una buona pompa a mercurio, con  $50\text{ cm}^3$  di acido bromidrico  $d:1,50$ . Si aprì il tubo in modo da poter raccogliere i gas e si riconobbe l'ossido di carbonio alla fiamma azzurra, caratteristica, che produce nell'abbruciare. Nel tubo s'era depositato un acido ben cristallizzato, che raccolto a parte, venne ricristallizzato dall'acqua. Fonde a  $147^\circ-148^\circ$  come l'acido trimetilsuccinico e l'analisi confermò la sua composizione

	trovato	calc. p. $C_7H_{12}O_4$
C	52,57	52,50
H	7,65	7,50.

Da 5 gr. di acido  $C_8H_{12}O_5$  se ne ottenne gr. 2,5 e nella soluzione bromidrica rimase il rimanente acido  $C_8H_{12}O_5$  inalterato, che si estrasse con etere e si analizzò sotto forma di sale di calcio.

Un'importanza speciale ha lo studio dell'azione dell'acido cianidrico, perchè l'addizione di HCN è ancora la reazione che caratterizza meglio il carbonile acetone. L'esperienza si fece nelle condizioni seguenti:

Gr. 5 di acido  $C_8H_{12}O_5$  sciolti in  $10\text{ cm}^3$  di acqua ed addizionati di gr. 1,732 di cianuro potassico purissimo, sciolti in  $5\text{ cm}^3$  di acqua. Le quantità adoperate sono nei rapporti dei pesi molecolari. Nel mischiare le due soluzioni si nota un leggero riscaldamento. Si abbandonò la miscela alla temperatura ordinaria per 24 ore in boccia tappata, e non avendo notato cambiamento, si aggiunse poco a poco e raffreddando,  $\text{cm}^3$  25 di acido cloridrico contenente gr. 0,04 di acido per centimetro cubo, cioè la quantità di acido cloridrico necessaria per trasformare in cloruro il cianuro potassico adoperato. Dopo 8 giorni la miscela tenuta in boccia tappata non aveva subito modificazione, se non una leggerissima tinta giallognola. Si versò in matraccio, si lavò ripetute volte con acqua distillata ed il tutto si sottomise alla distillazione, raccogliendo nel pallone collettore all'incirca la metà dell'intero liquido. Il dosamento dell'acido cianidrico, fatto su parte aliquota, dimostrò che nel distillato erano passati gr. 0,695 di acido cianidrico, mentre da gr. 1,732 di cianuro potassico se ne sarebbe dovuto ottenere gr. 0,718.

Il liquido rimasto nel pallone distillatore si saturò esattamente con idrato sodico e la soluzione si trattò con cloruro di calcio al 30 %. Si depositò il sale caratteristico  $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$

Analisi

	trovato	calcolato
H <sup>2</sup> O	13,61	13,74
Ca	17,85	17,89.

Le acque madri concentrate depositarono una nuova piccola quantità dello stesso sale.

Analisi

	trovato	calcolato
H <sup>2</sup> O	13,55	13,74
Ca	17,97	17,69.

In tutto si ottenne gr. 5,9 di sale secco che corrispondono a gr. 4,9 di acido  $C_8H_{12}O_5$ , locchè dimostra che nelle condizioni sudescritte l'acido cianidrico non si è addizionato.

Azione dei composti alogenati del fosforo.

Si sciolse l'acido  $C_8H_{12}O_5$  nel tricloruro di fosforo e sulla soluzione si fece reagire un grande eccesso di pentacloruro di fosforo, indi si trattò il prodotto della reazione con ghiaccio. Riservandomi di pubblicare in dettaglio le modalità dell'esperienza, dirò solo che i prodotti della reazione furono, in gran quantità acido inalterato e piccole quantità di acido trimetilsuccinico. Nello stesso modo seguì l'azione del pentabromuro di fosforo sulla soluzione nel tribromuro dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ . Solo in questo caso il prodotto predominante fu l'acido trimetilsuccinico e si riottenne piccola quantità di acido inalterato. In nessun caso si potè isolare un composto alogenato dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ .

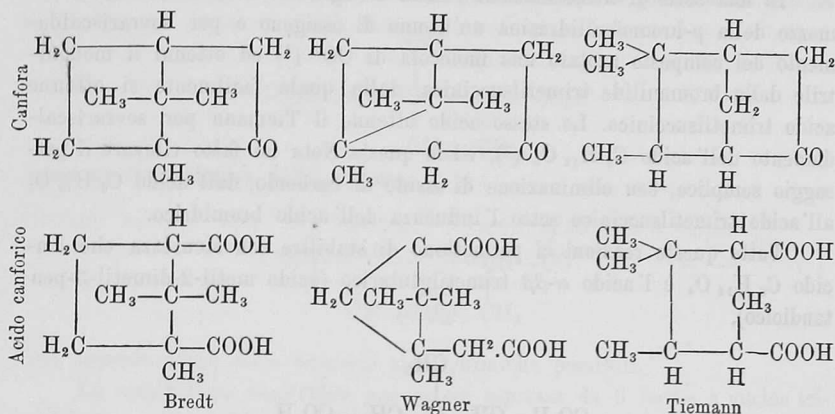
Conclusioni.

Le formole di costituzione proposte per spiegare il comportamento e le trasformazioni svariate della canfora e dell'acido canforico sono numerose [26] e non è qui il caso di trascriverle tutte, tanto più che un elenco critico e completo fino al 1895 si trova nella Memoria di Ossian Aschan, *Structur und stereochemische Studien in der Camphergruppe* (Acta Societatis scientiarum Fennicae T 21). Le formole dell'acido canforico che in questi ultimi anni incontrarono maggior favore presso i chimici, e sulle quali s'impegnarà la discussione più viva nel prossimo congresso dei naturalisti tedeschi a Braunschweig, sono quelle proposte dal Bredt<sup>(1)</sup>, dal Tiemann<sup>(2)</sup> e dal Wagner<sup>(3)</sup>.

(1) Berl. Ber., 27, pag. 2092.

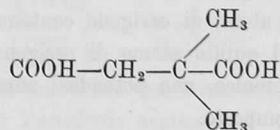
(2) Berl. Ber., 28, pag. 1087.

(3) Bull. Soc. chim. de Paris. III serie, T, 16. pag. 1839.



Mi sia permesso ora riepilogare gli studi, che da quattro anni continuo sulla decomposizione graduale dell'acido canforico, mediante una blanda ossidazione, e tanto più mi credo in dovere di far ciò, in quanto che il Wagner ha proposto la sua formola per conciliare i risultati ottenuti da me nell'ossidazione dell'acido canforico, cogli altri prodotti di ossidazione della canfora come l'acido canforonico e canfanico.

Dopo una serie di tentativi (1) ho stabilito che il prodotto principale dell'ossidazione alla temperatura ordinaria dell'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina è un'acido  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (2); inoltre si formano piccole quantità di acido canforonico, di acido canfanico, di acido trimetilsuccinico e di altri acidi non ben definiti. Naturalmente la mia attenzione si portò sul prodotto principale, che rappresenta il 27-28% dell'acido canforico che subisce l'azione ossidante, e la prima reazione che mi guidò nello schiarire la costituzione di questa nuova sostanza, fu la riduzione con acido jodidrico. In questa reazione si formano due acidi  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  e  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , il primo dei quali per ossidazione col misto cromatico dette l'acido dimetilsuccinico assimetrico (3).



L'acido  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  è un'acido lattonico monobasico.

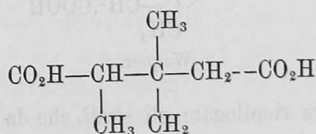
(1) Rend. Acc. Lincei, 1892.

(2) Rend. Acc. Lincei, 1893.

(3) Berl. Ber. T. 27-2135, T. 28-1506.

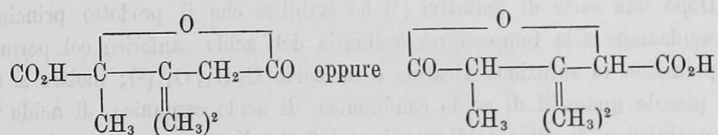
In una serie di trasformazioni riuscii a togliere all'acido  $C_8H_{12}O_5$  per mezzo della p-bromofenilidrazina un atomo di ossigeno e per sovrariscaldamento del composto azotato una molecola di  $CO^2$  (1) ed ottenni il mononitrile della bromanilide trimetilsuccinica, dalla quale facilmente si ottenne l'acido trimetilsuccinico. Lo stesso acido ottenne il Tiemann per sovrariscaldamento dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  (2), ed in questa Nota ho fatto rilevare il passaggio semplice, con eliminazione di ossido di carbonio, dall'acido  $C_8H_{12}O_5$  all'acido trimetilsuccinico sotto l'influenza dell'acido bromidrico.

Tutte queste reazioni ci permettono di stabilire con sicurezza che l'acido  $C_8H_{14}O_4$  è l'acido  $\alpha$ - $\beta$  trimetilglutarico (acido metil-2-dimetil-3-pentandioico),



e che gli 8 atomi di carbonio dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  conservano lo stesso scheletro dell'acido trimetilglutarico.

All'acido lattonico  $C_8H_{12}O_4$  spetterà perciò una delle due formole



Stabilito lo scheletro degli atomi di carbonio dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , rimane a definire il modo di concatenazione dei 5 atomi di ossigeno.

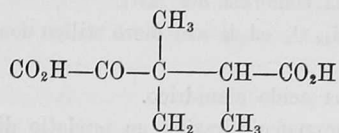
Prima di tutto osservo che il composto  $C_8H_{12}O_5$  è un'acido bibasico, come lo dimostrano gli eteri metilico ed etilico, i sali di calcio, di bario e l'anidride da me preparati; il sale neutro ed acido di ammonio, il sale di argonico, ed il saggio alcalimetrico fatti dal Tiemann; perciò il problema si semplifica, essendo quattro atomi di ossigeno contenuti nella molecola sotto forma di due carbossili. Il quinto atomo di ossigeno può essere sotto forma;

- a) di carbonilo acetone, non potendosi ammettere un carbonilo aldeidico per l'origine del composto.
- b) lattonica
- c) ossidrilica
- d) di ossido alchilico.

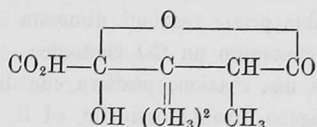
(1) Gaz. chim. It. 1896, pag. 52; Rend. Lincei, 1897.

(2) Berl. Ber. T. 28 pag. 2151.

La costituzione chetonica dell'acido può solo essere espressa dallo schema



come quella lattonica dallo schema

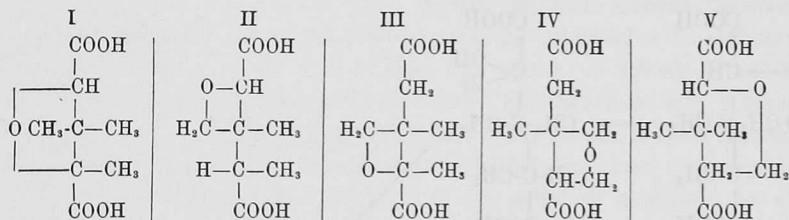


non tenendo conto delle isomerie stereochimiche possibili.

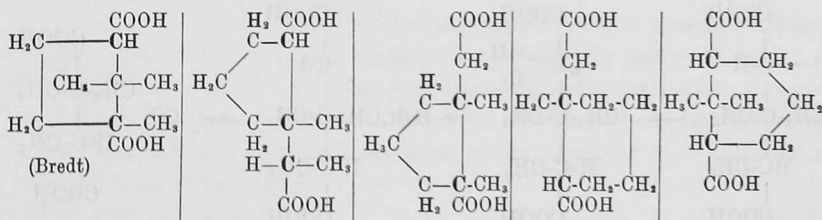
La costituzione ossidrilica può essere espressa da 6 forme a nucleo trimetilenico e da 3 forme a nucleo tetrametilenico, che per brevità non scrivo.

Finalmente la costituzione ad ossido alchilico può essere espressa dai seguenti schemi. (Vedi 1<sup>a</sup> linea).

*Acidi ad ossigeno ad ossido alchilico.*



*Acidi canforici.*



La formola lattonica non trova conferma nei fatti, perchè, come ho dimostrato in questa Nota, l'anidride acetica non dà un'acetilderivato come fa l'acido levulinico, pel quale il Bredt ammette una costituzione lattonica.

Le formole ossidriliche parimenti non trovano un'appoggio nell'azione dei composti alogenati del fosforo. Questi acidi sarebbero dicarboacidi del trimetilene o del tetrametilene idrossilati, perciò non vi è ragione che da essi non si avesse la reazione normale, e quindi produzione di dicarboacidi alogenati.



La formola chetonica, che è quella sostenuta dal Tiemann e dal Wagner, non trova parimenti una conferma nei fatti.

1° L'acido  $C_8H_{12}O_5$  ed il suo etere etilico non si idrogenano coll'aluminio amalgamato.

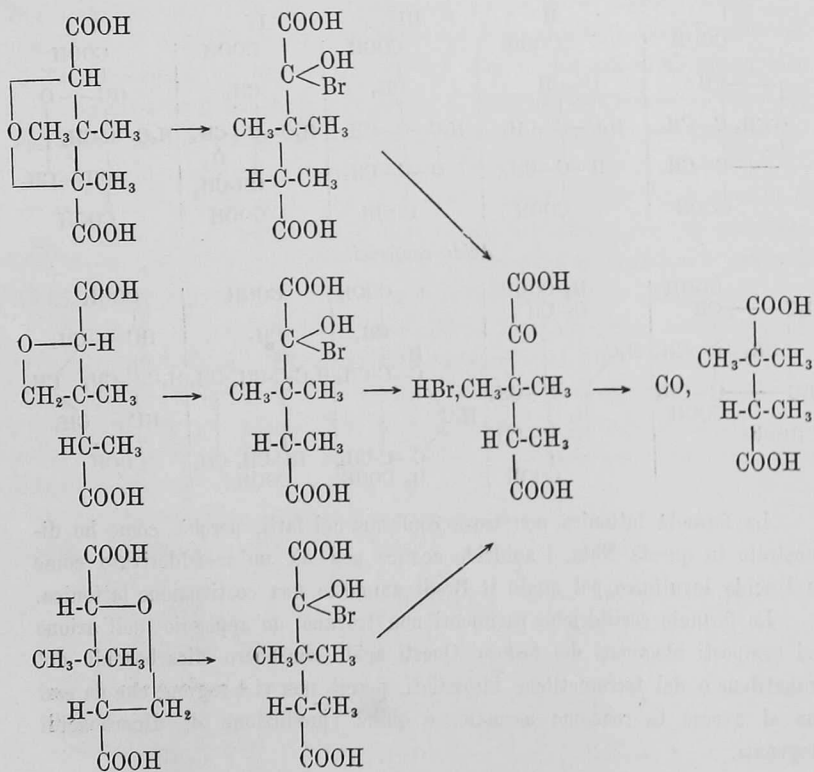
2° Non addiziona acido cianidrico.

3° Dà colla p-bromofenilidrazina un prodotto di addizione, ma il suo etere etilico non reagisce nè coll'idrossilamina, nè colla p-bromofenilidrazina.

La mancanza delle due prime reazioni dimostra nettamente che nella molecola non può essere contenuto un CO chetonico.

La reazione 3<sup>a</sup> è poi una reazione positiva, che dimostra l'esistenza di un'ossido alchilico; l'ossigeno diventa ossidrile ed il residuo della p-bromofenilidrazina si salda alla valenza lasciata libera dall'ossigeno.

Le 5 forme di isomeri chimici esprimenti questa funzione si possono ridurre a tre, quando si consideri il passaggio dell'acido,  $C_8H_{12}O_5$  all'acido trimetilsuccinico sotto l'influenza dell'acido bromidrico. Secondo gli schemi III e IV questo passaggio non è effettuabile, mentre gli schemi I, II e V lo spiegano in modo semplice, dipendente dall'attitudine addizionante più manifesta nell'acido bromidrico che nel cloridrico



Anzi, confrontando i due fatti, che colla soluzione di acido bromidrico la scissione di ossido di carbonio si ha alla temperatura di 140°, mentre in presenza di acido cloridrico alla stessa temperatura l'acido  $C_8H_{12}O_5$  rimane inalterato, e che coll'acido bromidrico che si sviluppa dall'azione del pentabromuro di fosforo la stessa scissione si ha alla temperatura del bagno maria, si sarebbe quasi autorizzato a dubitare che l'acido chetonico non possa esistere libero, ma dia subito, separando ossido di carbonio, l'acido trimetilsuccinico.

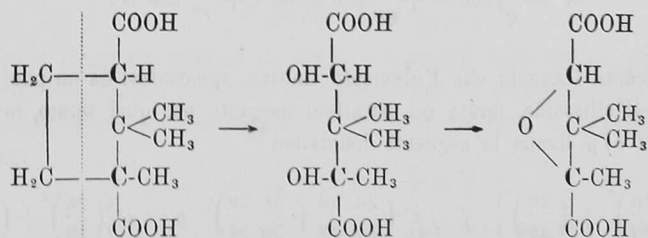
Stabilito che i fatti sperimentali portano alla conclusione che soltanto l'ossigeno sotto forma di ossido alchilico, serve a spiegare il comportamento dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , vediamo quale dei tre schemi sia da adottarsi per spiegare logicamente le sue relazioni coll'acido canforico.

Ossian Aschan nella Memoria sopracitata ha dedotto dallo studio degli acidi canforici isomeri che: *nelle molecole degli acidi canforici le condizioni che producono la loro attività ottica sono collegate coi carboni del nucleo* (pag. 89), ed una seconda regola ancora più importante: *l'acido canforico contiene per l'assimetria della molecola due atomi di carbonio asimmetrici* (pag. 90).

Nella linea 2<sup>a</sup> della tavola sono inseriti gli acidi canforici derivanti dai diversi acidi  $C_8H_{12}O_5$  e si vede che solo gli schemi I e V soddisfano alla prima delle due regole dell'Aschan, ma mentre lo schema I soddisfa pienamente alla seconda regola e fa prevedere l'esistenza di sei acidi canforici stereoisomeri, cioè quattro otticamente attivi e due racemi, il che è conforme all'esperienza, lo schema V, possedendo la molecola un piano di simmetria, il numero degli isomeri viene ridotto a 3, due attivi ed un racemo, non essendo ancora ben stabilito in questo caso, se esista un quarto isomero inattivo per compensazione interna.

Ora dal lavoro analitico dell'Aschan risulta provato sperimentalmente che gli isomeri acidi canforici isolati, sono appunto in numero di sei.

Ma un'altro fatto viene ancora in appoggio della scelta dello schema I per l'acido canforico. È molto probabile che la formazione dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  abbia luogo per disidratazione di un composto  $C_8H_{14}O_6$  che si origina nel modo seguente.



Ora la reazione di ossidazione si porta su tutti e due gli atomi di carbonio asimmetrici e quindi si formano in egual quantità gli isomeri attivi in senso contrario, ossia i racemi, epperò l'acido  $C_8H_{12}O_5$  che ne risulta dovrà essere inattivo, quantunque derivi da un composto attivo; e difatti la soluzione acquosa al 10 % di quest'acido ed il suo etere etilico sono completamente inattivi.

L'esperienza c' insegna adunque che si può spiegare in modo semplice e razionale la formazione dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  ed i suoi derivati per blanda ossidazione dell'acido canforico, senza ricorrere a delle ipotetiche trasposizioni molecolari, solo quando si adotti per quest'ultimo la formola di costituzione proposta dal Bredt.

**Geodesia.** — *Sulla teoria delle proiezioni quantitative.* Nota di V. REINA, presentata dal Socio V. CERRUTI.

L'elemento lineare dell'ellissoide di rotazione terrestre, riferito alle coordinate geografiche  $\varphi, \theta$ , è dato dalla formola

$$ds^2 = \varrho^2 d\varphi^2 + r^2 d\theta^2,$$

dove  $\varrho$  è il raggio di curvatura del meridiano,  $r$  il raggio del parallelo. L'elemento lineare del piano riferito ad un sistema di coordinate ortogonali isoterme  $u, v$ , è espresso da

$$ds'^2 = \lambda^2 (du^2 + dv^2).$$

Si ottiene, come è noto, una rappresentazione quantitativa dell'ellissoide sul piano, stabilendo fra  $u, v, \varphi, \theta$  tali due relazioni o corrispondenze per cui si abbia

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial \varphi} \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial u}{\partial \theta} \frac{\partial v}{\partial \varphi} = \frac{k \varrho r}{\lambda^2},$$

nella quale la costante  $k$  rappresenta il *modulo di riduzione superficiale*.

Il *modulo di riduzione lineare*  $m$  della rappresentazione è dato dalla formola

$$(2) \quad m^2 = \frac{e}{\varrho^2} \sin^2 \alpha + \frac{2f}{\varrho r} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{g}{r^2} \cos^2 \alpha,$$

dove  $\alpha$  denota l'angolo che l'elemento lineare, spiccantesi da un punto qualunque dell'ellissoide, forma col parallelo passante per quel punto, mentre i coefficienti  $e, f, g$  hanno le seguenti definizioni

$$e = \lambda^2 \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial \varphi} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial \varphi} \right)^2 \right\} \quad f = \lambda^2 \left( \frac{\partial u}{\partial \varphi} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial \varphi} \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \quad g = \lambda^2 \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial \theta} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial \theta} \right)^2 \right\}.$$