

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

Il medesimo si dica quando per punto di partenza, nella considerazione degli effetti di tali cause, si prendano le temperature estive anzichè le invernali.

Se adunque, in un anno determinato, la temperatura dell'inverno risulta notevolmente inferiore alla normale, è logico ammettere che quelle cause a cui si è accennato, si sieno presentate con sensibile anticipo, ed allora, per la periodicità supposta, anche nell'anno seguente dovremo aspettarle con poco dissimile anticipo e ne seguiranno le medesime conseguenze per le temperature medie delle stagioni e dell'anno.

Così continuerà anche per gli anni seguenti, fino a tanto che, o per la non perfetta periodicità annuale l'epoca in cui quelle cause si manifestano non sia nuovamente ricondotta alla normale, o che per ragioni accidentali, che qui è inutile ricercare, non avvenga una subita inversione nelle differenze di tempo in cui desse si manifestano.

Così si dica nel caso in che si abbia un inverno con temperature troppo elevate.

Tutte le leggi che noi abbiamo verificato sulla dipendenza del carattere termico delle stagioni, e quella tendenza al succedersi di stagioni con caratteri simili, rimangono così perfettamente spiegate.

Ho voluto accertare se nella serie da me osservata, anche gli spostamenti del minimo e del massimo annuali si trovavano verificati. Mi sono limitato all'esame di quegli anni in cui gli inverni ebbero temperature che si elevarono sulla normale per più dell'errore probabile.

Il ritardo previsto nel giorno del minimo, o nella decade con temperatura minima, si trova avverato 9 volte, su 10, e questi ritardi sono, quasi sempre, abbastanza notevoli; negli estati successivi poi il giorno del massimo, o la decade di temperatura massima si trovano parimenti ritardati 7 volte su 10.

Chimica. — *Sulla propilftalide e sua scissione per opera degli alcali caustici* (1). Nota di PIETRO GUCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

In continuazione al mio studio *Sulla scissione delle ftalidi atchiliche per azione degli alcali caustici* (2), mi era proposto di vedere se la dipropilftalide si scindesse in acido benzoico e dipropilchetone (eptan-4-one, butirrone); ma non essendo nota la dipropilftalide, cercai di prepararla con metodo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena.

(2) Rendiconti Lincei, vol. I, 1892, 2° sem., serie 5ª, pag. 260.

analogo a quello seguito da Kothe (1) per la dimetil- e la dietilftalide e da me già praticato. A tale scopo, per ogni preparazione, mischiai intimamente gr. 50 di anidride ftalica (boll. a 275-276°, B = 730) con gr. 50 di polvere di zinco privata il meglio possibile, dell'ossido e dell'umidità. Introdussi il miscuglio in un palloncino munito di refrigerante a riflusso e vi aggiunsi gr. 20 di joduro propilico normale (boll. a 101-105°) seccato col cloruro calcico di recente fusione. Applicai al refrigerante bolle ad acido solforico e scaldai a bagnomaria.

Si svolsero gas infiammabili e si raccolsero nelle bolle, esano e prodotti bollenti a più alta temperatura.

In dieci ore la reazione era compiuta. Applicando la chiusura a mercurio e scaldando il palloncino con soluzione satura di cloruro di sodio, la reazione si compiva in breve, però maggiore era la formazione dei gas e degli altri prodotti a scapito del rendimento. Non trovai neppure conveniente di operare con quantità maggiori d'ingredienti.

La massa contenuta nel palloncino, cavernosa e friabilissima a freddo, fu polverizzata e sottoposta alla distillazione in corrente di vapore, la quale procedé come per le altre due ftalidi summenzionate.

La sostanza, estratta coll'etere dal distillato e seccata col cloruro calcico, costituiva un olio giallognolo simile alla dietilftalide di Kothe, ma un po' più denso. Ogni preparazione me ne forniva, in media, due grammi.

Era assai difficile distillarla a pressione ridotta, poichè sussultava ad ogni istante malgrado i soliti artifici. Sotto 220 mm. di pressione cominciava a distillare verso 238°, ma la più gran parte passava a 243-247° lasciando sempre un residuo bruno e denso. A pressione ordinaria invece (B = 735) distillava tranquillamente cominciando verso 285°, ma il più passava a 293-297°, lasciando un residuo nero semisolido.

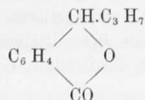
Col ripetere le distillazioni, in ambo i casi si allontanavano sempre di più i limiti di temperatura, e la decomposizione avveniva con leggero sviluppo gassoso apprezzato, nel primo caso, per mezzo della pompa a mercurio e, nel secondo, con una bolla ad acqua.

I distillati, raccolti a 243-247° (B = 220) e a 293-297° (B = 735), dettero all'analisi risultati simili. Le percentuali del primo risultarono 73,99 per il C e 6,91 per l'H; e quelle del secondo 74,01 per il C e 6,91 per l'H: ben lontane da quelle della dipropilftalide che sono 77,06 per il C e 8,26 per l'H.

Le frazioni raccolte a temperature inferiori contenevano ancora meno carbonio.

(1) Ann. 248-67.

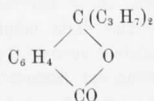
Tali risultati quindi depongono più per la propilftalide



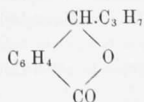
contenendo questa per cento parti 75,00 di C e 6,82 di H. E che si trattasse veramente di tal composto, sebbene assai impuro, veniva dimostrato dallo scindersi cogli alcali caustici in acido benzoico e aldeide butirrica, ottenendosi benzoato e butirrato alcalino con svolgimento d'idrogeno, come più innanzi è descritto.

Ora, potendo provenire la propil- dalla dipropilftalide con eliminazione di propano per opera dell'idrogeno nascente, che si svolge nella distillazione a vapore, cercai di sottrarre all'azione di quest'idrogeno la dipropilftalide, che, analogamente alla dimetil- e alla dietilftalide poteva essersi formata. A tale scopo trattai, fino ad esaurimento, con etere distillato sul sodio il prodotto della reazione fra l'anidride ftalica, lo zinco e il joduro propilico, dopo averlo rapidamente frantumato; svaporai l'etere e sottoposi il residuo alla distillazione col vapor d'acqua; ma il prodotto risultò identico all'altro, come potei rilevare colla distillazione frazionata e coll'analisi elementare.

Durante la distillazione a vapore, fatta con apposito apparecchio, non potei apprezzare svolgimento di gas, che avrebbe dovuto essere propilene se la dipropil- fosse passata allora a propilftalide. Ora, la reazione fra l'anidride ftalica, lo zinco e il joduro propilico, pei piccoli rendimenti che dà, è evidentemente complicata, e non si può dire con sicurezza quale sia il meccanismo secondo cui si compie; tuttavia, tenuto conto che con analogo processo si ottengono la dimetil- e la dietilftalide e che v'ha tendenza a distaccarsi il propilene come più oltre è indicato, potrebbe forse affacciarsi anche l'ipotesi che nel caso presente si sia formata dapprima la ftalide dipropilica



e che questa poi sia passata a ftalide monopropilica



perdendo propilene.

Cercai di scoprire il propilene nell'acido solforico delle bolle trasformandolo coll'acqua a caldo, come insegna Berthelot (1), in alcool isopropilico, ma per i vari prodotti sciolti dall'acido solforico non ebbi risultati attendibili.

Tenterò la preparazione della dipropilftalide, con metodo analogo a quello con cui Wischin (2) preparò la dietilftalide, cioè col biclورو di ftalile e lo zinco propile.

Visto che colla distillazione non era possibile depurare la sostanza, cercai, ma senza risultato, di farla cristallizzare, prima raffreddando con miscugli frigoriferi, e poi lasciando in riposo al freddo invernale, sia le varie porzioni di essa raccolte colla distillazione frazionata, sia il prodotto grezzo dopo averlo scaldato moderatamente nel vuoto e seccato col cloruro di calcio.

Il prodotto distillato a pressione ridotta conteneva ftalide, e l'altro, distillato a pressione ordinaria, ftalide e anidride ftalica cui asportai colla potassa e da questa estrassi coll'etere, previa acidificazione coll'acido cloridrico.

Il residuo etero proveniente dal primo prodotto non reagiva affatto col carbonato sodico e cristallizzava nell'acqua calda in aghetti scolorati fusibili a 73° come la ftalide e come questa essi emanavano a caldo l'odore che ricorda, in qualche modo, quello delle mandorle amare; mentre il residuo etero proveniente dall'altro prodotto si scioglieva parzialmente nel carbonato sodico con sviluppo di biossido di carbonio; e dalla soluzione sodica, acidulata con acido cloridrico, si separò l'acido ftalico che, dopo averlo fatto cristallizzare nell'acqua e seccato, si fondeva a 182-183° e poco al di sopra perdeva l'acqua lasciando l'anidride la quale si fondeva a 128-129° e colla resorcina dava la fluorescina. La parte insolubile nel carbonato sodico era la ftalide che cristallizzata nell'acqua e seccata nel vuoto si fondeva a 73°.

L'anidride ftalica più volte si è cristallizzata nelle prime porzioni del distillato, in quelle raccolte fra 285-293°.

Più lenta procede la distillazione, tanto maggiore è la quantità sia della ftalide, distillando a pressione ridotta, sia di essa e dell'anidride ftalica, distillando a pressione ordinaria, che si ritrovano nei prodotti.

La ftalide potrebbe provenire dalla propilftalide per eliminazione di propilene sotto l'azione del calore e appunto il gas, che si svolge nella distillazione della propilftalide, brucia con fiamma luminosa similmente all'etilene e si combina a freddo col bromo formando una materia oleosa, che però non ho potuto riconoscere come bibromopropilene per la sua troppa esiguità. La ftalide poi secondo Goldschmidt (3) sopra 285° si trasformerebbe parzialmente in bifalile e di questo, sublimandosi all'aria, si decomporrebbe

(1) J. 1855, 611.

(2) Ann. 143-262.

(3) Mon. für Chemie 16-13.

una parte in anidride ftalica ed altri prodotti (1). Ma io, fin' ora, non ho potuto afferrare il biftalile.

Ora, quella deficienza del carbonio e anche dell'idrogeno, rispetto alla composizione della propilftalide, poteva essere, almeno in parte, giustificata dalla presenza della ftalide, o di essa e dell'anidride ftalica nei campioni analizzati essendo le loro percentuali, in carbonio e idrogeno, assai più basse di quelle della propilftalide (per 100 parti: ftalide 71,64 di C e 4,47 di H; anidr. ftalica 64,86 di C e 2,70 di H); così raccolti insieme i prodotti, circa gr. 5, già sbattuti colla soluzione di potassa e li lavai con acqua fino a scomparsa dell'alcalinità dopo, però, averli sciolti in poco etere perchè talquali si emulsionavano. Scacciato l'etere a bagnomaria, scaldai il residuo a 150°, prima a pressione ordinaria e poi nel vuoto finchè più nulla in apparenza si volatilizzava. Oltre acqua, distillò un pochino di un liquido scolorato con odore aromatico differente da quello della sostanza. Il prodotto però, in seguito al riscaldamento, era tornato a contenere minime quantità di ftalide, tuttavia, dopo averlo tenuto sul cloruro calcico di recente fusione, lo sottoposi all'analisi elementare e n'ebbi i seguenti risultati:

gr. 0,2872 di sost. dettero gr. 0,7837 di CO₂ e gr. 0,1829 di H₂O.

per C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (propilftalide)		
	calcolato	trovato
C %	75,00	74,37
H	6,82	7,07

Quanto alla scissione in acido benzoico e aldeide butirrica, operai come appresso: introdussi in un palloncino, munito di refrigerante e di un collettore con tubo a svolgimento di gas, gr. 0,5 del prodotto distillato a 293-297° con gr. 2 di soda all'alcool, e scaldai aggiungendo acqua tanto che la soda si fondesse verso 150°. Quando la temperatura del bagno fu verso 200°, cominciai a raccogliersi l'idrogeno, che bruciava nel modo caratteristico; la maggior parte si svolse quando il bagno fu a 250°. Sostituito un bagno di piombo e stagno, scaldai fino verso 350°, ma già a 300° era cessato ogni segno di reazione. Non si svolse che idrogeno e non distillò che acqua con goccioline di sostanza inalterata; anzi trovai che conviene scaldare molto lentamente affinchè di questa non siano trasportate quantità cospicue dal vapor d'acqua.

Sciolsi coll'acqua calda il residuo del palloncino e ne acidulai il soluto, che era giallo brunastro, con acido cloridrico. Si separò l'acido benzoico e in pari tempo si manifestò intensissimo l'odore dell'acido butirrico. Esaurii con etere, ripresi poi il residuo eterico con acqua calda, decolorai con carbone animale e filtrai. Per raffreddamento si separò l'acido benzoico, che, raccolto

(1) Beilstein 1896, vol. II, pag. 1816.

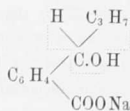
alla pompa, lavato con acqua fredda e seccato nel vuoto, pesava gr. 0,15 e si fondeva a 120,5-121°. Dalle acque madri, estraendo con etere, ricavai altro acido benzoico, che, cristallizzato nell'acqua e seccato, pesava gr. 0,08 e si fondeva a 120-121°. Queste due frazioni, fatte sublimare insieme a 100-110°, fornirono l'acido fondente a 120,5-121,5°, come l'ac. benzoico puro, lasciando un tenue residuo brunastro contenente acido ftalico che colla resorcina mi fornì la fluoresceina.

Quest'acido ftalico, in così minima quantità, credo possa solo provenire dall'anidride ftalica contenuta nel prodotto trattato e anche dalla ftalide, in esso pure contenuta, la quale, come altra volta dimostrarai ⁽¹⁾, nelle condizioni descritte si ossida ad acido ftalico.

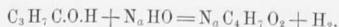
In altra esperienza impiegai gr. 0,6 di prodotto depurato colla potassa, però ripresi il residuo eterico coll'acqua di barite, precipitai poi l'eccesso della barite col biossido di carbonio, filtrai e lavai il carbonato. Dal liquido complessivo, svaporato a piccolo volume, precipitai con acido cloridrico diluito l'acido benzoico, che raccolto alla pompa, lavato e tenuto sull'acido solforico fino a peso costante, era gr. 0,13. Dalle acque madri, insieme a quelle di lavaggio, trattate con acido cloridrico dopo averle alcalizzate e concentrate assai, ne ricavai altro, che, lavato e seccato, pesava gr. 0,04. In tutto gr. 0,17 (calcol. gr. 0,2). Queste due frazioni, fatte sublimare a 100-110°, lasciarono un tenuissimo residuo che dava appena sensibile la solita reazione dell'acido ftalico. Il sublimato si fondeva a 116-118° e dopo una seconda sublimazione, a 120-121°.

Alcune gocce poi delle acque madri dell'acido benzoico, che avevano odore pronunziatissimo d'acido butirrico, bastavano per dare, molto intenso, l'odore caratteristico di ananasso scaldandole con alcool ed acido solforico.

Dunque l'ortoossibutilbenzoato sodico, che si forma per l'azione della soda sulla propilftalide, si scinde, può dirsi quantitativamente, in bezoato sodico e aldeide butirrica secondo lo schema :



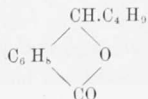
e l'aldeide poi, colla soda eccedente, si ossida ad acido butirrico, secondo l'equazione :



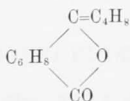
Sostituendo la potassa alla soda non ho riscontrato di diverso che la formazione di quantità più sensibili d'acido ftalico.

(1) Rendiconti Lincei, vol. I, 1892, 2° sem., serie 5ª, pag. 260.

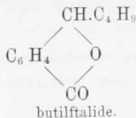
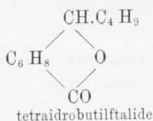
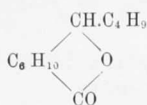
Mentre accudiva alla depurazione del mio prodotto, comparve sui Rendiconti della R. Acc. dei Lincei (*) la Nota di G. Ciamician e P. Silber *Sui principi aromatici dell'essenza di sedano*, in cui gli autori fanno rilevare che le ftalidi monoalchiliche hanno, in vario grado, l'odore del sedano indipendentemente dal grado di saturazione dell'anello esatomico fondamentale, come la sedanolide (tetraidrobutilftalide)



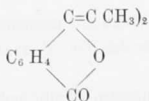
e l'anidride dell'acido sedanonico



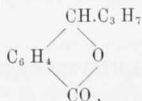
da loro rinvenute nell'essenza di sedano e qualificate come i principi aromatici di essa; e la serie:



Inoltre fanno menzione dell'isopropilidenftalide di Roser



e massime del suo prodotto d'idrogenazione, a cui dicono spetti probabilmente la formula



(*) Vol. VI, 1897, 1^a sem., serie 5^a, fasc. 11.

come composti dotati di un odore che ricorda quello dell'essenza di sedano.

Anche la propilftalide da me ottenuta, specialmente stropicciata fra le dita, ha un odore assai intenso che ricorda subito quello del sedano.

Mi sono messo a studiare l'azione del joduro isopropilico sull'anidride ftalica in presenza di polvere di zinco.

Mineralogia. — *Notizia sopra alcune specie minerali nuove per la Sardegna.* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio STRÜVER, relatore, a nome anche del Corrisp. SPEZIA legge una Relazione sulla Memoria del prof. L. FANTAPPIÉ intitolata: *Sui proietti minerali vulcanici trovati nell'altipiano tufaceo occidentale dei Vulsinii, da Farnese a S. Quirico e Pitigliano*, concludendo col proporre l'inserzione del lavoro negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice poste ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario TOMMASI-CRUDELI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci BASSANI, BAZIN, DARWIN e WEBER.

Il Socio STRÜVER fa omaggio di due pubblicazioni dell'ing. R. MELI, intitolate: *Bibliografia della città di Viterbo* e *Relazioni sommarie delle escursioni geologiche eseguite con gli allievi della scuola degl'Ingegneri di Roma durante l'anno accademico 1891-92* e discorre di entrambe.

CORRISPONDENZA

Il Segretario TOMMASI-CRUDELI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.