

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

nuovo limite di convergenza sarà dato da una seconda circonferenza passante per il medesimo punto. Ma siccome i limiti di convergenza sono caratterizzati in generale dall'esistenza, su di essi, di qualche singolarità della funzione  $A(\varphi)$  che la serie rappresenta, così si scorge come i punti singolari siano appunto quelli della forma  $u_i + v_j$ .

9. È facile indicare la via per un'ampia generalizzazione. Abbiassi l'operazione distributiva  $A(\varphi)$ , che, applicata ad una funzione  $\varphi$ , dà l'espressione, valida in un'area  $T$ , di una seconda funzione  $\psi$ . Sia  $A$  permutabile colle operazioni distributive di un gruppo ad un parametro,  $S_z$ . Sarà allora

$$\psi = S_z A S_z^{-1},$$

e qui si potrà disporre del parametro  $z$  in modo che questa nuova espressione di  $\psi$  ne dia la continuazione analitica oltre all'area  $T$ . Inoltre, le condizioni di validità di quest'espressione potranno fare conoscere le singolarità di  $\psi$ , dipendentemente da quelle di  $\varphi$ . È questo il metodo applicato nella presente Nota per l'operazione di Hurwitz; il gruppo permutabile con  $A$  è qui  $\theta^z$  la cui operazione infinitesima è  $D$ . Per l'operazione di Hadamard, il gruppo permutabile  $S_z$  è invece costituito dalla operazione che ha per effetto di sostituire  $xz$  ad  $x$  in una funzione arbitraria, e l'operazione infinitesima di questo gruppo è  $x D$ .

**Chimica.** — *Sulla costituzione dell'acido canforico* (1). Nota 9<sup>a</sup>  
del Corrispondente L. BALBIANO.

Nella Nota intitolata nello stesso modo della presente ed inserita nei Rendiconti di quest'Accademia (2), venivo alla conclusione « che si spiegano razionalmente, senza ricorrere ad ipotetiche trasposizioni molecolari, i prodotti di smembramento dell'acido canforico, da me ottenuti nell'ossidazione a temperatura ordinaria col permanganato potassico in soluzione alcalina, solo quando si adotti per quest'acido la formula di costituzione proposta dal Bredt ». Il prodotto principale di questa ossidazione è l'acido  $C_8H_{12}O_5$  di cui dimostrai la costituzione in modo sicuro, perchè, eliminate con fatti le possibilità che il quinto atomo di ossigeno fosse contenuto nella molecola sotto forma chetonica, lattonica ed ossidrilica, non rimase che la forma di ossido alchilico comprovata dal comportamento dell'acido colla *p*-bromofenilidrazina. Per riduzione coll'acido jodidrico ottenni dall'acido  $C_8H_{12}O_5$  l'acido  $\alpha$ - $\beta$ -trimetilglutarico, del quale dedussi la costituzione dal formarsi all'ossidazione acido dimetilsuccinico asimmetrico e dal passaggio dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  all'acido trimetilsuccinico mediante una serie di trasformazioni semplici. Le

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

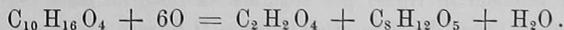
(2) Rend. Acc. Linc., vol. VI, 2<sup>o</sup> sem., pag. 2.

deduzioni analitiche da me fatte sul concatenamento degli 8 atomi di carbonio dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , venivano confermate pienamente alcune settimane fa colla sintesi dell'acido  $\alpha$ - $\beta$ -trimetilglutarico fatta dal Perkin junior (1).

Dopo la pubblicazione della mia Nota citata, i signori L. Bouveault (2) e W. H. Perkin jun. (3) proposero due altre formole per l'acido canforico, basandosi pure in parte sui fatti da me scoperti nello smembramento di quest'acido ed interpretandoli in modo diverso, producendo così una modificazione più o meno radicale della formola di Bredt. Mi sia permesso in questa Nota di avvalorare le mie deduzioni, fatte in accordo colla formola del Bredt, rendendo conto di due fatti che gettano nuova luce sul meccanismo dell'ossidazione dell'acido canforico.

Fin dal 1882 Tauber (4) notava che nell'ossidazione dell'acido canforico col permanganato di potassio a caldo non si trovava fra i prodotti di ossidazione l'acido ossalico, e scriveva precisamente così: « Von oxalsäuren lassen sich merkwürdiger Weise nicht einmal spuren nachweisen ». Il Bamberger (5) che tentò quest'ossidazione, pure a caldo, scrive, che nel filtrato dall'ossido di manganese non si trova altro che acido canforico inalterato, quindi secondo lui quel po' di acido canforico ossidato si è convertito in anidride carbonica. Alla stessa conclusione venne il Bruhl (6); egli scrive che nell'ossidazione a caldo non era stato possibile rintracciare altro composto eccetto che acido canforico inalterato. E pare anche che adoperando altri ossidanti, l'acido ossalico non si trovi fra i prodotti di ossidazione dell'acido canforico, perchè il Koenigs (7), avendo adoperato come ossidante il misto cromatico, ottenne, oltre ad acido canforico, acetico ed anidride carbonica, l'acido dimetilsuccinico e non parla affatto di produzione contemporanea di acido ossalico.

Il mio modo di ossidazione dell'acido canforico differenzia adunque essenzialmente nei risultati; si forma acido ossalico ed acido  $C_8H_{12}O_5$  e tutti e due in quantità corrispondenti all'equazione



Già nel 1893, al principio di questa serie di studi, determinavo le quantità rispettive di acido ossalico e di acido  $C_8H_{12}O_5$  che si formano

(1) Journ. Chem. Soc. (1899, pag. 61).

(2) Bul. Soc. chim., Paris, T. 17, ser. III, pag. 990.

(3) Proc. 1896, pag. 191.

(4) *Inaug. Diss. Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Japancamphen.* Breslau 1882.

(5) Berl. Ber. T. 23, pag. 217.

(6) Berl. Ber. T. 24, pag. 3406.

(7) Berl. Ber. T. 26, p. 2337.

nell'ossidazione e da esperienze instituite allora deducevo, che sottoponendo all'ossidazione gr. 587 di acido canforico se ne riottennero gr. 273 inalterato e dai 314 gr. ossidati si ebbero gr. 37 di acido ossalico e gr. 78 di ac.  $C_8H_{12}O_5$ . Ora questi due numeri stanno appunto nel rapporto dei pesi molecolari dei due acidi, il che dimostra che per ogni molecola di ac.  $C_8H_{12}O_5$  formatosi, nasce contemporaneamente una molecola di acido ossalico, cioè si verifica esattamente l'equazione soprascritta.

Per l'importanza del fatto ho ripetuto quest'estate l'esperienza ed ho ottenuto il seguente risultato:

Acido canforico sottoposto all'ossidazione . . .	gr. 50
Acido canforico realmente ossidato. . . . .	" 20
Ossalato di calcio $C_2O_4Ca, H_2O$ ottenuto . . .	" 2,24
Sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ ottenuto . . .	" 3,627

Si verificò la purezza dei due sali di calcio colla determinazione dell'acqua di cristallizzazione.

Gr. 2,24 di ossalato di calcio secco a 100° perdettero a 210° gr. 0,2765 di acqua, ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato per $C_2O_4Ca, H_2O$
H <sup>o</sup> O	12,34	12,32

Gr. 3,627 di sale  $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$  perdettero a 160° gr. 0,510 di acqua

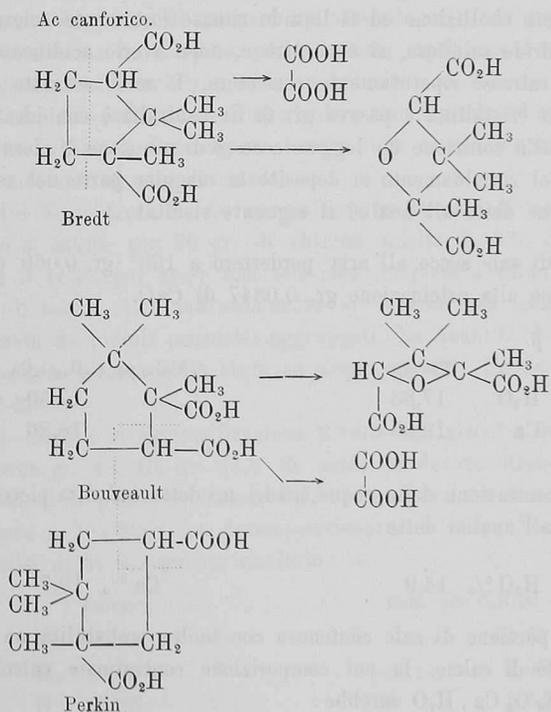
	Trovato	Calcolato
H <sup>o</sup> O %	14,06	13,74

Ora a gr. 3,627 di sale di calcio  $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$  corrispondono teoricamente gr. 2,02 di  $C_2O_4Ca, H_2O$ , mentre il trovato è gr. 2,24.

Il dosamento dei due sali si fa nel modo seguente. Le acque alcaline provenienti dalla filtrazione e dal lavaggio dell'ossido di manganese si concentrano a piccolo volume; si decompongono con acido cloridrico in leggero eccesso e si lasciano in riposo per separare la maggior parte dell'acido canforico inalterato, che si deposita cristallizzato. Il filtrato acquoso viene estratto tre volte con 5 volumi di etere. La parte acquosa si satura con ammoniaca, filtrata se è il caso, indi di nuovo acidificata con acido acetico e precipitato l'ossalato con soluzione al 30 % di cloruro di calcio. A questo ossalato si aggiunge la piccola quantità che è passata in soluzione nell'etere. Perciò il residuo sciropposo acido rimasto alla distillazione dell'etere viene neutralizzato esattamente con idrato potassico, indi addizionato di alcune gocce di soluzione al 30 % di cloruro di calcio, ed il piccolo precipitato formatosi si raccoglie sopra un filtro e si lava tre a quattro volte con poca acqua calda, indi si scioglie in acido cloridrico e la soluzione si neutralizza con ammoniaca, poi si acidifica con acido acetico e si precipita con cloruro di

calcio. La soluzione primitiva colle acque di lavaggio si addiziona di un leggero eccesso di cloruro di calcio e si riscalda; dopo 24 ore si raccoglie cristallizzato il sale  $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ , che si depura per cristallizzazione dall'acqua bollente oppure ridisciogliendolo in acido acetico e saturando di nuovo colla quantità richiesta di carbonato sodico. Questo sale è tanto poco solubile nell'acqua fredda e l'acido libero viene estratto in modo così completo dalla soluzione acquosa coll'etere, che le perdite sono insignificanti.

La formazione contemporanea equimolecolare di acido ossalico e di ac.  $C_8H_{12}O_5$  si spiega facilmente ammettendo la formola di costituzione dell'acido canforico data dal Brecht, e fino ad un certo punto anche con quella proposta dal Bouveault, ma non è spiegabile con quella suggerita nel 1896 (1) ed adottata esclusivamente in un lavoro recente dal Perkin junior (2) come appare evidente dai seguenti schemi:



I punti di apertura del nucleo pentametileno dello schema del Perkin, per produrre acido ossalico, sono quelli segnati ed allora non si spiega la formazione contemporanea dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ .

(1) Proc. 1896, pag. 191.

(2) Chem. Soc. Trans. 1898, pag. 796.

Il punto debole dell'argomentazione del Bouveault sta nell'affermare, senza avere prove sperimentali, che la formazione dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  debba essere preceduta da quella dell'acido  $\alpha$ - $\beta$ -trimetilglutarico, il quale ossidandosi genererebbe il primo.

Ho voluto provare se il supposto del Bouveault potesse essere confermato dall'esperienza, non avendo mai trovato l'acido trimetilglutarico fra i prodotti di ossidazione dell'acido canforico.

Gr. 6,3 di acido trimetilglutarico vennero saturati esattamente con carbonato sodico, la soluzione diluita a 630  $cm^3$ , addizionata di gr. 8 di permanganato potassico (quantità corrispondente a 2 atomi di ossigeno) e resa alcalina con 5  $cm^3$  di soluzione d'idrato potassico al 50 %. La miscela si mise a reagire alla temperatura dell'ambiente il 20 luglio; il 20 ottobre il liquido era colorato come in principio e si notava solo un leggerissimo deposito di ossidi di manganese. Si riscaldò la massa per 5 ore a bagno maria in piena ebollizione ed il liquido rimase fortemente colorato. Si scolorò con anidride solforosa, si concentrò e, dopo averlo acidificato con acido solforico, si estrasse ripetutamente con etere. L'acido estratto si ruppe in una massa cristallina e pesava gr. 6. Si neutralizzò con idrato sodico e si aggiunse alla soluzione un leggero eccesso di soluzione di cloruro di calcio al 30 %. Col riscaldamento si depositò la maggior parte del sale di calcio cristallino, che dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,3869 di sale secco all'aria perdettero a 160° gr. 0,069 di acqua e lasciarono alla calcinazione gr. 0,0847 di  $CaO$ .

In 100 p.

	Trovato	Calc. per $C_8H_{12}O_4Ca, \frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	17,83	17,50
<b>Ca</b>	19,03	18,86

La concentrazione delle acque madri mi dette un'altra piccola quantità di sale che all'analisi dette:

$H_2O$ %	14,9	$Ca$ %	19,7
----------	------	--------	------

Questa porzione di sale conteneva con molta probabilità un po' di dimetilsuccinato di calcio, la cui composizione centesimale calcolata per la formola  $C_6H_8O_4Ca, H_2O$  sarebbe:

$H_2O$ %	8,9	$Ca$ %	21,73
----------	-----	--------	-------

L'acido estratto dalla prima porzione di sale di calcio cristallizza dall'acqua in piccoli prismetti aggruppati, fonde a 88-89° ed ha tutti i caratteri dell'acido  $\alpha$ - $\beta$ -trimetilglutarico.

La supposizione del Bouveault non ha quindi nessuna base sperimentale.

Nella Nota succitata scriveva « che uno degli argomenti di base per adottare per l'acido canforico la formola di Bredt, era l'inattività ottica dell'acido  $C_8H_{12}O_5$ , inattività dovuta alla formazione contemporanea dei due antipodi, effettuandosi l'azione dell'ossigeno su tutti e due gli atomi di carbonio assimetrici dell'acido canforico e rimanendo tali atomi nella molecola del nuovo composto. Infatti l'esperienza ci insegna che quando entra in reazione uno solo dei carboni assimetrici dell'acido canforico, il prodotto che si genera ha ancora potere rotatorio. Cito ad esempio la formazione dell'acido canforonico, che secondo le misure di Aschan <sup>(1)</sup> ha per potere rotatorio specifico  $[\alpha]_D = -26^{\circ},9$ .

Era quindi importante per il mio asserto la dimostrazione sperimentale che l'acido  $C_8H_{12}O_5$  è un racemo.

Ho tentato dapprima di ottenere un antipodo collo sviluppo del *Penicillium glaucum*, ma inutilmente, perchè questa muffa non si sviluppa bene, tanto in soluzioni al 4 o 5 %, come in soluzioni al 2-3 ‰. Ho cercato perciò di sdoppiarlo coi sali degli alcaloidi, e sono riuscito ad avere un acido destrogiro ed un'altro sinistrogiro, benchè non completamente libero del destrogiro, mediante il sale di chinina.

Gr. 34,8 di acido  $C_8H_{12}O_5$  si sciolsero in 25 cm<sup>3</sup> di acqua calda e la soluzione si saturò con 70 gr. di chinina sciolta in 225 gr. di alcool a 99 % ed il tutto, per avere una soluzione completa a caldo, si aggiunse di 50 cm<sup>3</sup> di acqua. Col raffreddamento si ottenne una massa cristallina bianca formata da piccoli prismetti aggruppati. La quantità di cristalli depositatisi pesava, seccata nella stufa ad acqua, gr. 66. Fonde decomponendosi a 202-204°.

Questi cristalli si ricristallizzarono 8 volte dall'alcool a 80 % bollente fino ad averne gr. 45. Da gr. 34,8 di acido si devono ottenere gr. 95 di sale di chinina. Il punto di fusione dell'ultima porzione si era un po' elevato; fondeva a 205-206° con decomposizione.

L'analisi dette il seguente risultato :

	Trovato	Calc. per $C_8H_{12}O_5$ , $C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	65,66	65,62
H <sub>2</sub>	6,95	7,03
N	5,26	5,44

Si decompose il sale di chinina con un leggero eccesso di idrato potassico e dalla soluzione del sale potassico, filtrata dalla chinina, decomposta con acido cloridrico in leggero eccesso, si ebbe per estrazione con etere l'acido  $C_8H_{12}O_5$  libero.

<sup>(1)</sup> Berl. Ber. T. 28, pag. 16.

L'analisi di quest'acido dette il seguente risultato :

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{12}O_5$
C	50,78	51,06
H	6,36	6,38

Quest'acido è destrogiro. Infatti la soluzione acquosa al 13,116 % in tubo lungo 50 cm. devia a destra di  $3^{\circ},6$  e quindi

$$[\alpha]_D = + 5^{\circ},48'$$

Le prime acque madri alcooliche si distillarono a metà volume, e dopo un riposo di due settimane alla temperatura dell'ambiente non si depositò più sostanza cristallina. Si decompose la soluzione con idrato potassico in leggero eccesso, si eliminò l'alcool a bagno maria ed il residuo si lavò con acqua. La soluzione acquosa concentrata e decomposta con acido cloridrico in eccesso ed estratta con etere, dette l'acido  $C_8H_{12}O_5$  libero, che essendo un po' colorato, si depurò convertendolo nel sale di calcio e rimettendolo in libertà da questo coll'acido cloridrico. Non si riuscì ad averlo perfettamente scolorito; la soluzione era leggermente colorata in giallognolo.

L'analisi di quest'acido dette il seguente risultato :

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{12}O_5$
C	50,80	51,06
H	6,34	6,38

Quest'acido è sinistrogio. Infatti la soluzione acquosa all' 11,9334 % in tubo lungo 50 cm. devia a sinistra di  $2^{\circ}$  e quindi

$$[\alpha]_D = - 3^{\circ},35'$$

La quantità scarsa del materiale, molto costoso e di difficile preparazione, m'impedì di operare un'ulteriore depurazione per avere l'antipodo sinistrogio deviante dello stesso angolo del destrogio.

Il punto di fusione dei due acidi è pressapoco lo stesso. La determinazione fatta comparativamente con termometro di Auschutz, dette :

per l'acido destrogio . . . . .	119°
per l'acido sinistrogio . . . . .	117-119°.

L'acido destrogio cristallizza più facilmente dell'acido sinistrogio, poichè quest'ultimo si conserva sciropposo per parecchi giorni ed alla fine si rappiglia in massa cristallina.

Dalle esperienze descritte risulta evidente che la formola di costituzione dell'acido canforico proposta dal Bredt è la sola che spieghi i fatti suesposti,

cioè la formazione contemporanea di quantità equimolecolari di acido ossalico e di ac.  $C_8H_{12}O_5$ , e nello stesso tempo stabilisce che l'inattività ottica dell'acido  $C_8H_{12}O_5$  è dovuta alla formazione contemporanea dei due antipodi.

**Matematica.** — *Sulle congruenze di curve.* — Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Data nello spazio ordinario una congruenza  $[C]$  di curve  $c$ , fissiamo ad arbitrio un punto  $P$  (nell'intorno del quale la congruenza si comporti in modo regolare) e diciamo  $t_P$  la tangente,  $\pi_P$  il piano normale a  $c$  nel punto  $P$ .

Le tangenti  $t$  alle curve  $c$ , spiccate dai punti di  $\pi_P$ , costituiscono una congruenza rettilinea  $[T_P]$ , ed è ben chiaro che la natura di essa dipende esclusivamente dalla natura della congruenza fondamentale  $[C]$ .

In particolare gli elementi metrici di prim'ordine (ascisse dei punti limiti, distanza focale, angolo dei piani focali, ecc.), che competono al raggio  $t_P$ , in quanto appartiene a  $[T_P]$ , si possono esprimere per mezzo dei coseni direttori della congruenza  $[C]$ , relativi al punto  $P$ , e loro derivate prime.

L'impiego dei simboli di Ricci permette di attribuire a queste espressioni una forma assai semplice, da cui discendono alcune facili conseguenze.

Si ha in primo luogo che una congruenza  $[C]$  è o no normale assieme a  $[T_P]$ , o più esattamente, che, in un generico punto  $P$ , la condizione di normalità per la congruenza  $[C]$  equivale alla condizione di normalità della congruenza rettilinea  $[T_P]$ , e si può quindi enunciare dicendo che devono essere perpendicolari i piani focali, relativi al raggio  $t_P$ .

Ma più notevole è il caso, in cui sopra  $t_P$  coincidono i punti limiti.

Con naturale estensione dell'appellativo, usato per le congruenze rettilinee, diremo *isotrópe* le congruenze  $[C]$ , per cui si presenta questa circostanza. Esse godono di due proprietà interessanti, che non credo siano state osservate, nemmeno per le congruenze rettilinee.

La prima proprietà si deduce immediatamente dalla definizione di isotropia, in base a un teorema del prof. Ricci, e consiste in ciò che ogni congruenza isotrópa  $[C]$  si può in infiniti modi riguardare come risultante dalle intersezioni di due famiglie ortogonali di superficie. In altri termini, la equazione lineare ed omogenea del prim'ordine, che ha per caratteristiche le curve  $c$ , possiede infinite coppie di integrali fra loro ortogonali.

La seconda proprietà è che le rette cicliche, passanti per i vari punti  $P$ , e appartenenti ai rispettivi piani  $\pi_P$ , costituiscono due congruenze coniugate (anzichè due complessi, come averrebbe in generale). Ciò è quanto dire che ogni congruenza isotrópa (reale) è ortogonale a due congruenze rettilinee coniugate, costituite da rette cicliche, e reciprocamente.