

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

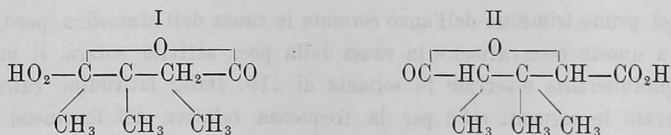
1899

Anche in questo trimestre, come in quelli dell'anno precedente, le protuberanze sono state più frequenti nelle zone australi, ed è a rimarcarsi che col diminuire dell'attività solare la differenza fra le frequenze nei due emisferi si è fatta più grande. La maggiore attività al sud risulta anche prendendo in considerazione i risultati per ciascun mese. Il massimo di frequenza per zona si verificò pure al sud fra -10° e -30° come nel precedente trimestre.

Chimica. — *Sui prodotti di ossidazione dell'acido canforico.*
Nota 10^a del Corrispondente L. BALBIANO (1).

Acido 3-dimetil-4-metilpentan(2-5)-olidoico.

L'acido lattonico, che ho ottenuto contemporaneamente all'acido α - β -trimetilglutarico nella riduzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$, prodotto principale dell'ossidazione dell'acido canforico, non era stato finora oggetto di un esame particolare e la sua costituzione, rappresentata da uno dei due schemi



era dedotta in modo intuitivo piuttosto che sperimentale. Nel corso di esperienze che sto facendo per riuscire alla sintesi di un'acido della costituzione eguale a quella che il Bredt ammette per l'acido canforico, ho dovuto studiare quest'acido lattonico ed in questa Nota rendo conto dei risultati ottenuti, che mi portarono alla conclusione che esso è rappresentato dallo schema II.

I.

Trasformazione dell'acido lattonico in acido α - β -trimetilglutarico.

Prima di tutto era necessario dimostrare che l'ossatura degli 8 atomi di carbonio dell'acido lattonico era identica a quella dell'acido α - β -trimetilglutarico. Perciò gr. 5 di acido lattonico si riscaldarono in tubo chiuso per 10 ore a 140 - 150° con 25 cm.^3 di acido jodidrico bollente a 127° . All'apertura del tubo non si osservò pressione e dal liquido, fortemente colorato pel jodio separatosi, si estrasse con etere l'acido organico, che, salificato esattamente con idrato sodico, si convertì in sale di calcio quasi insolubile nell'acqua a caldo. Questo sale di calcio dette all'analisi i seguenti risultati concordanti colla formola $C_8H_{12}O_4Ca \quad 2\frac{1}{2}H_2O$:

	trovato	calcolato
H ₂ O	17,27	17,50
Ca	18,90	18,86

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

L'acido estratto da questo sale cristallizza dall'acqua in prismetti aggruppati, fondenti a 88-89° e presenta tutti i caratteri dell'acido α - $\beta\beta$ -trimetilglutarico.

Analisi:

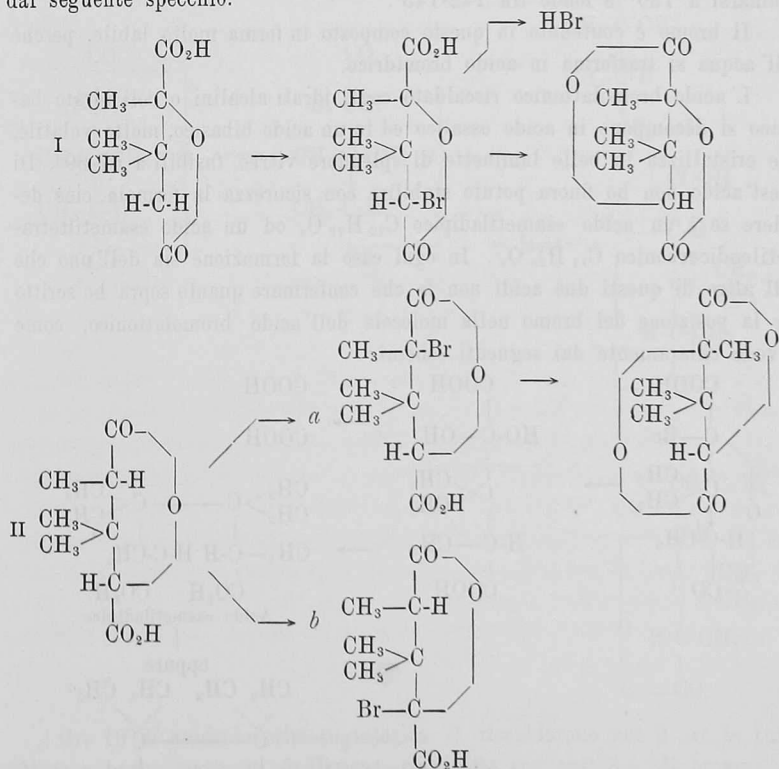
	trovato	calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	55,00	55,17
H	8,09	8,04

Da 5 gr. di acido lattonico ho ottenuto gr. 6 di sale di calcio $C_8H_{12}O_4Ca$ $2\frac{1}{2}H_2O$ invece di gr. 7,4, quindi 81% di acido lattonico si è trasformato in acido α - $\beta\beta$ -trimetilglutarico.

II.

Azione del bromo sull'acido lattonico.

L'ottenere in questa azione un derivato bromurato stabile dimostra che l'acido lattonico è rappresentato dallo schema II, perchè un acido lattonico rappresentato dallo schema I darebbe un dilattone, come si deduce facilmente dal seguente specchio.



Inoltre fissa anche la posizione del bromo, perchè è soltanto la posizione indicata dallo schema *b* che permette di spiegare l'esistenza di un prodotto

bromurato che non si converta subito in dilattone. Anche il caso, poco probabile, di sostituzione dell'idrogeno di uno dei tre metili resta escluso, perchè il bromo sarebbe sempre in posizione γ o δ coll'idrogeno del carbossile e dovrebbe quindi anche dare un dilattone eliminandosi acido bromidrico.

Gr. 10 di acido lattonico e cm^3 . 3,2 di bromo si riscaldarono in tubo chiuso per 4 ore alla temperatura di 120° , indi, dopo apertura del tubo per diminuire la pressione interna dell'acido bromidrico formatosi, si riscaldò nuovamente il tubo chiuso per 6 ore a $150-160^\circ$ per completare l'azione.

La massa cristallina della reazione si sciolse a caldo in benzina secca; col raffreddamento cristallizzò l'acido bromolattonico.

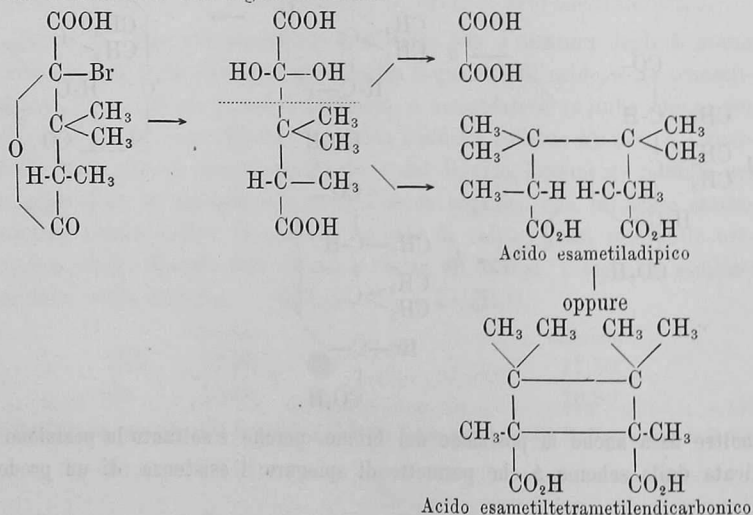
L'analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}_4$
Br %	32,07 — 31,91	31,87

L'acido bromolattonico cristallizza dalla benzina in piccoli prismi aggruppati, bianchi, splendenti. Riscaldato in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 120° e fonde tra $142-145^\circ$.

Il bromo è contenuto in questo composto in forma molto labile, perchè coll'acqua si trasforma in acido bromidrico.

L'acido bromolattonico riscaldato cogli idrati alcalini o coll'idrato baritico si decompone in acido ossalico ed in un acido bibasico, molto volatile, che cristallizza in belle laminette di splendore vitreo, fusibili a $67-69^\circ$. Di quest'acido non ho finora potuto stabilire con sicurezza la formola, cioè decidere se è un acido esametiladipico $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ od un acido esametiltetrametilendicarbonico $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. In ogni caso la formazione sia dell'uno che dell'altro di questi due acidi non fa che confermare quanto sopra ho scritto per la posizione del bromo nella molecola dell'acido bromolattonico, come si vede chiaramente dai seguenti schemi:



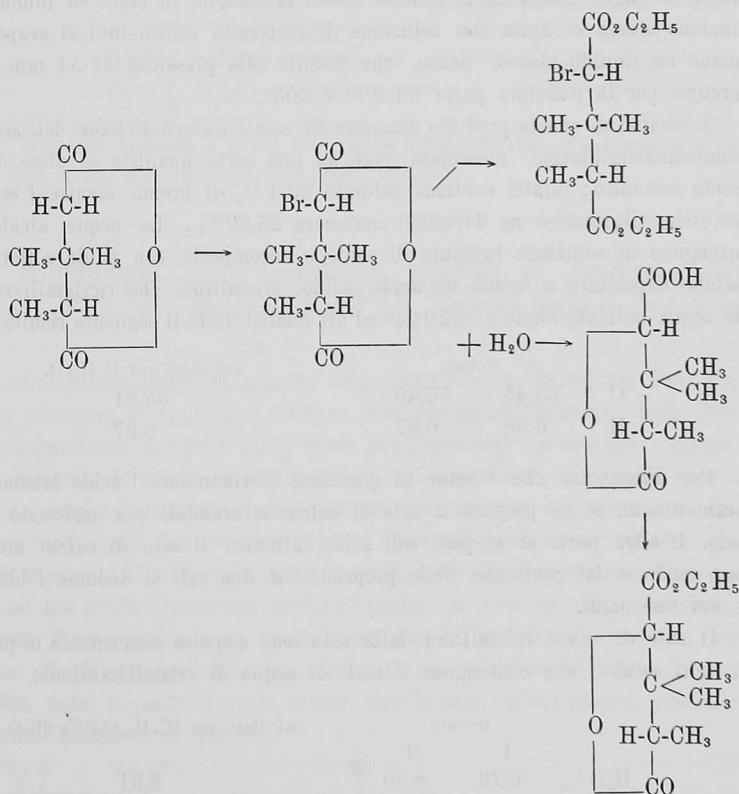
Da queste esperienze concludo quindi che l'acido lattionico è, secondo la nomenclatura di Ginevra, l'acido *3-dimetil-4-metilpentan(2-5)olidoico*.

III.

*Trasformazione dell'acido α - β -trimetilglutarico nell'acido *3-dimetil-4-metilpentan(2-5)olidoico*.*

L'anidride α - β -trimetilglutarica reagisce facilmente col bromo dando un monobromoderivato, quando le due sostanze si adoperino nei rapporti dei pesi molecolari. L'anidride bromurata trattata con alcool assoluto dà l'etere dietilico dell'acido bromotrimetilglutarico, l'acido *3-dimetil-4-metilpentan(2-5)olidoico* e forse il suo etere etilico.

Riassumo nel seguente specchio i passaggi suindicati:



Gr. 10 di anidride dimetilglutarica si riscaldarono per 2 ore in tubo chiuso a bagno maria in ebollizione tranquilla con cm^3 3,5 di bromo; la reazione è completa ed il contenuto del tubo, dapprima liquido, si solidifica all'apertura diminuendo la tensione dell'acido bromidrico formatosi. Il pro-

dotto della reazione si scioglie nel benzolo a freddo, e la soluzione benzolica, addizionata poco a poco di eteri di petrolio, precipita una sostanza bianca fioccosa, che tosto diventa cristallina. Questa sostanza è l'anidride bromotrimetilglutarica.

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}BrO_3$
Br %	34,47	34,04

Cristallizza in aghetti bianchi, molli appiccicaticci, solubilissima nel benzolo, quasi insolubile negli eteri di petrolio. Riscaldata in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 178° e fonde lentamente a 186-188° in un liquido denso vischioso.

Se si discioglie l'anidride bromurata in un eccesso di alcool assoluto, si riscalda in seguito la soluzione a ricadere per mezz'ora, indi si distilla l'alcool a bagno maria ed il residuo oleoso si scioglie in etere ed infine la soluzione eterea si agita con soluzione di carbonato sodico indi si svapora, rimane un liquido oleoso, denso, che distilla alla pressione di 54 mm. di mercurio per la massima parte fra 200 e 205°.

L'analisi di questo prodotto dimostra ch'esso è l'etere dietilico dell'acido bromotrimetilglutarico, mescolato però ad una certa quantità di etere dell'acido lattonico; infatti contiene soltanto 20,4% di bromo mentre l'etere bromotrimetilglutarico ne dovrebbe contenere 25,89%. Le acque alcaline contengono in soluzione bromuro di sodio e decomposte con acido solforico lasciano depositare a freddo un acido solido, cristallino, che ricristallizzato dall'acqua bollente fonde a 162-164° ed all'analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_8H_{12}O_4$
C	55,45 — 55,46	55,81
H	6,98 6,97	6,97

Per dimostrare che l'acido in questione è veramente l'acido lattonico soprannominato, se ne preparò il sale di calcio saturandolo con carbonato di calcio. D'altra parte si preparò coll'acido lattonico il sale di calcio nello stesso modo e dal confronto delle proprietà dei due sali si dedusse l'identità dei due acidi.

Il sale di calcio cristallizza dalla soluzione acquosa concentrata in piccoli aghi solubili che contengono 2 mol. di acqua di cristallizzazione.

	trovato		calcolato per $(C_8H_{11}O_4)_2Ca \cdot 2H_2O$
	I	II	
H ₂ O %	8,73	8,59	8,61
Ca	10,61	10,72	10,47

L'analisi I è del sale proveniente dall'acido dalla bromoanidride; la II da quello preparato direttamente.

Caratteristico dell'acido lattonico è il suo sale di piombo, che si ottiene aggiungendo alla soluzione del sale di calcio 1:10 una soluzione concentrata di nitrato di piombo. Concentrando la miscela delle due soluzioni, che si conserva limpida, cristallizza col raffreddamento il sale di piombo in aghi prismatici splendenti, solubili nell'acqua. Questo sale contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione. Il sale idrato riscaldato in tubicino di vetro fonde a 130-136° sviluppando vapor d'acqua; se invece si disidrata prima nella stufa ad acqua e si riscalda in seguito in tubicino di vetro, principia a ram-mollirsi a 168° ed a 174° è fuso e col raffreddamento si rappiglia in una massa vetrosa trasparente. Esperienze fatte di confronto coi sali di piombo dell'acido lattonico e coll'acido ottenuto dalla bromoanidride hanno stabilito l'identità dei due prodotti.

Le analisi hanno dato i seguenti risultati:

	trovato		calcolato per $(C_8H_{11}O_4)_2Pb \cdot 2H_2O$
	I	II	
H ² O %	6,12	6,18	6,15
Pb %	37,40	36,81	37,67

L'analisi segnata I è del sale dalla bromoanidride, quella segnata II è del sale avuto direttamente dall'acido lattonico.

Mineralogia. — I giacimenti minerali di Saulera e della Rocca Nera alla Mussa in Val d'Ala. Nota del Socio G. STRUEVER.

Nell'estate 1898, durante un lungo soggiorno a Balme in Val d'Ala, ebbi occasione di visitare e studiare due giacimenti minerali della Mussa non menzionati, perchè a quell'epoca non conosciuti, nel mio breve lavoro ⁽¹⁾ sui minerali di quella vallata ben nota ai mineralisti sino dalla fine del secolo scorso. Distinguerò i due giacimenti coi nomi di « Saulera » e « Rocca Nera n. 2 ». Di Saulera ebbi i primi splendidi cristalli di epidoto giallo nell'inverno 1872-73, epoca della scoperta, dal compianto Antonio Castagneri, la celebre guida alpina che perdette poscia la vita in una ascensione al Monte Bianco partendo da Courmayeur. Più tardi, nel 1880, in una visita fatta alla Mussa, partendo da Groscavallo in Valle-Grande per il Ghicet d'Ala, potei acquistare, pochi giorni dopo la scoperta del secondo giacimento, i primi campioni di questo.

⁽¹⁾ *Sui minerali delle vallate di Lanso* (Circondario di Torino). Memorie del R. Com. Geol. d'Italia. Vol. I, Firenze, 1871, 4°, pag. 38 segg.; *Die Minerallagerstätten des Alathal's in Piemont*. Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Anno 1871, fasc. 4°, pag. 337 e segg. Stuttgart, 1871, 8°.