

XIX.



G. MINUNNI



AZIONE

DELLA

β -BENZOILFENILIDRAZINA

SULL'ALDEIDE BENZOICA



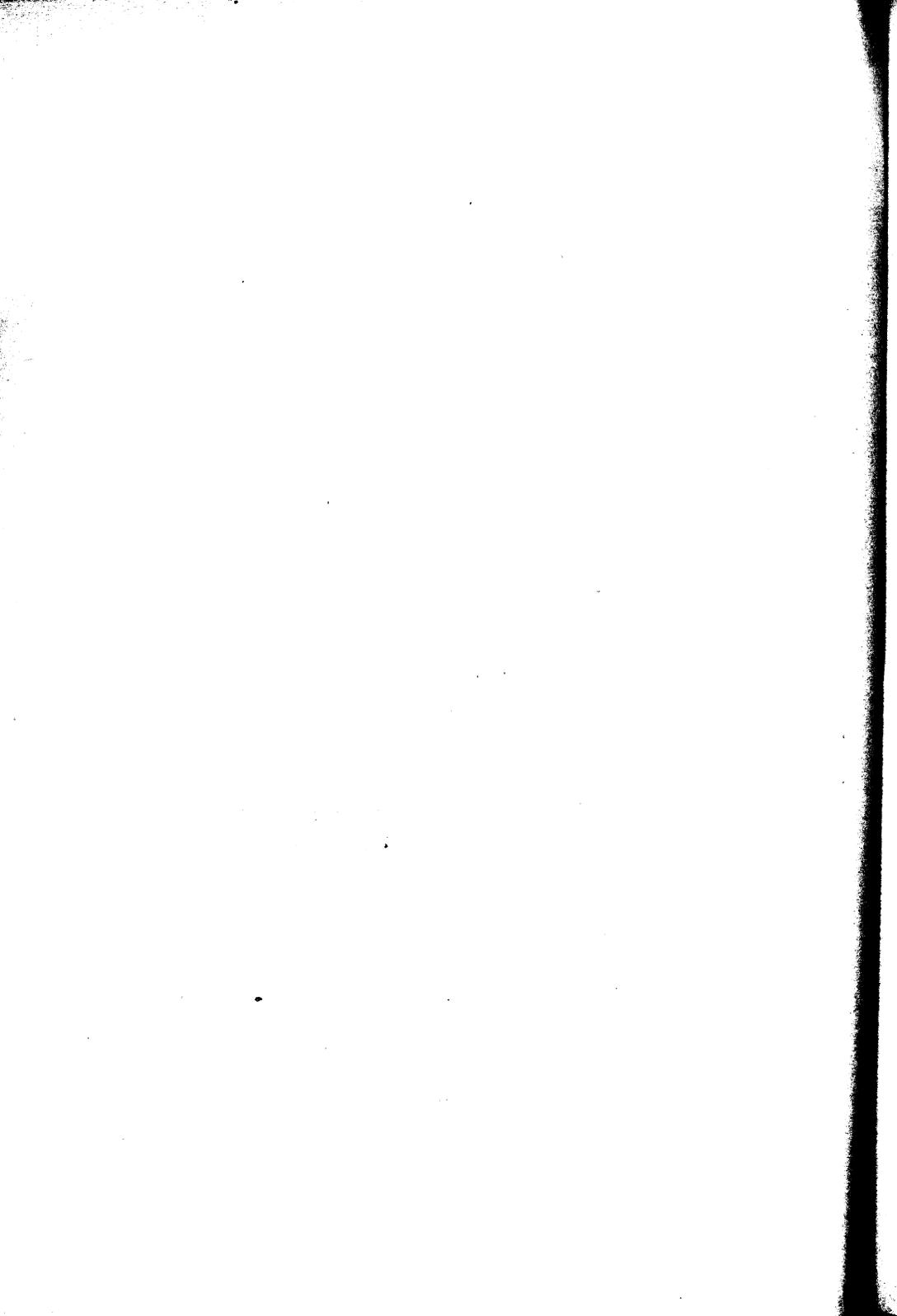
Estr. dalla GAZZ. CHIM. ITAL. t. XXII, parte II, 1892.

R. ACCADEMIA DEI LINCEI	
Concorso al PREMIO	<i>Reale</i>
Per	<i>la Chimica</i>
Scadenza	<i>31 Dic</i> 189 <i>2</i>
N.º	<i>450</i>

PALERMO

TIPOGRAFIA DELLO STATUTO

1892.



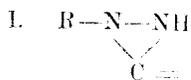
Sui prodotti di condensazione
della β -benzoilfenilidrazina con le aldeidi;

di G. MINUNNI.

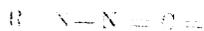
(I. *Comunicazione*)

AZIONE DELLA β -BENZOILFENILIDRAZINA SULL'ALDEIDE BENZOICA.

Ai prodotti di condensazione delle aldeidi e dei chetoni colle idrazine primarie E. Fischer (1) attribuii dapprima la formola generale



In seguito (2) fondandosi specialmente sull'analogia esistente fra gli idrazoni delle basi primarie e quelli delle basi secondarie asimmetriche, ai quali si deve necessariamente attribuire la formola



R

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XVII, 2846.

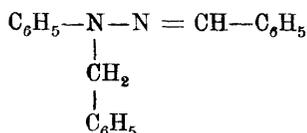
(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXI, 189.

egli abbandonò la formola (I) ed ammise definitivamente la seguente:

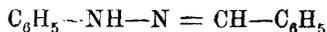


senza darne però la prova diretta.

A Michaelis e Philips (1) spetta il merito di avere dimostrato in modo evidente che i prodotti di condensazione delle aldeidi con le idrazine primarie sono realmente costituite secondo la formola (II). Per azione del cloruro di benzile sul composto potassico dell'idrazione dell'aldeide benzoica essi ottennero l'idrazione dell' α -benzilfenilidrazina

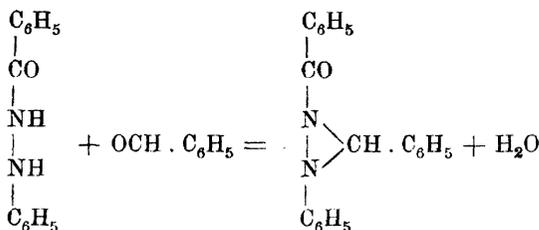


e provarono perciò che all'idrazione dell'aldeide benzoica spetta la formola



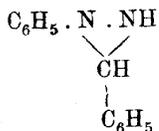
Quando Michaelis e Philips pubblicarono il loro lavoro sulla struttura degli idrazoni, io avevo già incominciato ad occuparmi della stessa questione che mi proponevo di risolvere per un'altra via.

Trattando la β -benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica, io speravo di realizzare la reazione espressa dalla seguente equazione:



(1) *Annalen der Chemie*, t. 252, pag. 292.

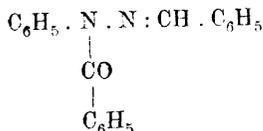
SDoppiando il radicale benzoilico dal prodotto di condensazione dovevasi ottenere un corpo



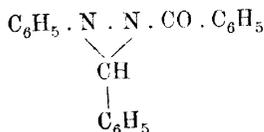
e se esso risultava diverso dall'idrazone dell'aldeide benzoica, restava dimostrata per quest'ultimo la struttura espressa dalla formula



Inoltre, data l'esattezza di questa formula, dovevasi ottenere per sostituzione dell'idrogeno imidico dell'idrazone col radicale benzoilico un corpo



somero del prodotto



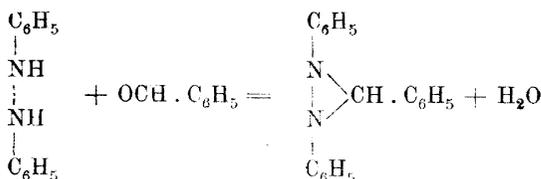
formatosi per condensazione della β -benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica.

Le esperienze di H. Cornelius e B. Homolka ⁽¹⁾ sull'azione delle aldeidi sugli idrazocomposti rendevano molto probabile la sintesi di questo prodotto di condensazione.

L'esperienza ha però provato che la reazione fra la β -benzoilfenilidrazina e l'aldeide benzoica avviene in un altro senso. Nell'azione delle aldeidi sugli idrazocomposti l'ossigeno aldeidico si

(1) Ber. d. deutsch chem. Ges. t. XIX, 2239.

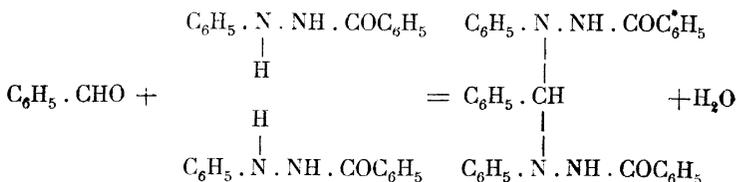
combina con i due atomi di idrogeno immidico appartenenti ad una sola molecola di idrazocomposto :



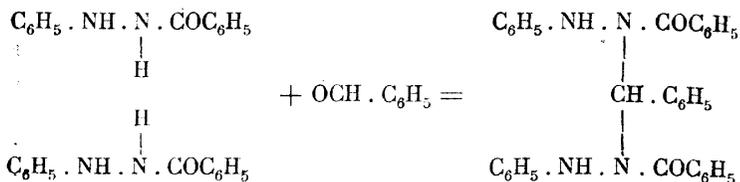
Trattando invece nelle stesse condizioni la β -benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica, la reazione avviene fra due molecole del primo composto ed una molecola del secondo con eliminazione di una molecola d'acqua, il cui idrogeno è fornito da due gruppi immidici appartenenti a due molecole di benzoilfenilidrazina.

Per il prodotto di condensazione formatosi sono possibili a priori due formole di struttura, dappoichè alla reazione possono prendere parte tanto i due gruppi immidici uniti direttamente al fenile, quanto quelli uniti direttamente al benzoile.

Nel primo caso si ha :



Il secondo caso è espresso dalla seguente equazione :



Io ho già eseguito alcune esperienze per decidere quale delle due formole sia la vera; ma i fatti finora raccolti non sono sufficienti a risolvere la questione. Sono riuscito però a dimostrare in modo

evidente la presenza di due gruppi immidici nel nuovo prodotto di condensazione.

I. *β -Benzoilfenilidrazina ed aldeide benzoica senza disidratante.*

La β -benzoilfenilidrazina impiegata in queste esperienze fu preparata da me secondo le indicazioni di E. Fischer, trattando cioè la fenilidrazina in soluzione eterea ed a bassa temperatura con cloruro di benzoile; è utile diluire anche questo corpo con etere. L'operazione è molto semplice, ma bisogna aver cura di operare a freddo quando si aggiunge il cloruro di benzoile, in caso contrario si forma anche dibenzoilfenilidrazina, che non si può separare dal monoderivato. Una rinomata fabbrica tedesca di prodotti chimici non riuscì a fornirmi un prodotto puro; invii due campioni, di cui uno fondeva fra 155-164° ed era perciò in gran parte monobenzoilfenilidrazina mista ad una piccola quantità di derivato dibenzoilico; l'altro campione fondeva invece fra 171-174° ed era perciò costituito in grandissima parte da dibenzoilfenilidrazina.

Nelle mie esperienze impiegai sempre β -benzoilfenilidrazina pura fusibile esattamente a 168°.

Perchè la condensazione con aldeide benzoica avvenga senza l'impiego di un disidratante, è necessario che l'aldeide contenga in soluzione una sostanza, la cui natura mi è per ora completamente ignota. Io proverò in seguito che impiegando aldeide purissima senza disidratante, la reazione non avviene neppure se si modificano nel modo più svariato le condizioni dell'esperienza; invece in presenza dello strano corpo la reazione ha luogo ad una temperatura relativamente bassa, cioè a 125-130°. Quando iniziai le ricerche, io mi trovavo per caso in possesso di un campione di aldeide benzoica contenente appunto la strana sostanza, di cui potei constatare l'influenza solo quando esaurita la prima provvista, ricorsi ad un secondo campione di altra provenienza.

I risultati ottenuti col primo campione di aldeide furono i seguenti.

Riscaldando un miscuglio di 5 gr. di β -benzoilfenilidrazina e 3 gr. di aldeide benzoica in bagno d'olio fra 170° e 180° per alcune ore, la massa si resinificò, e non riuscii ad ottenere un composto cristallizzato. Operando a 150-160°, la massa divenne completa-

mente liquida; per raffreddamento si ebbe un prodotto amorfo, pastoso, aderente, di colore giallo-bruno, completamente solubile in alcool caldo. Nella soluzione alcoolica diluita con acqua si fece passare una corrente di vapor d'acqua per scacciare l'eccesso di aldeide. Si ebbe una massa compatta bruna apparentemente amorfa che fu fatta digerire a b. m. con alcool assoluto; rimase indisciolta una polvere bianca che in una maggiore quantità di alcool comune si sciolse completamente a caldo; per raffreddamento si separò in fiocchi fusibili verso 212-215°.

La stessa sostanza si ottenne, con miglior rendimento, riscaldando il miscuglio di 5 gr. di derivato benzoilico e 3 gr. di aldeide a 125-130°. Dopo circa un quarto d'ora la massa si liquefa completamente, ma dopo quattro o cinque ore incomincia a cristallizzare a caldo; si ha così una sostanza costituita da mammelloni misti ad un po' di materia resinosa. La sostanza è pochissimo solubile nei solventi ordinari, e talmente compatta che per estrarla è necessario quasi sempre rompere i palloncini in cui è avvenuta la reazione.

Per avere una sostanza pura si stempera dapprima la massa grezza con alcool freddo, e poi la si fa digerire a b. m. con poco alcool per eliminare l'eccesso di aldeide e le impurità; si filtra, si lava sul filtro la parte indisciolta e si riscalda questa in un gran pallone a b. m. con molto alcool. La sostanza si scioglie lentamente; ogni tre o quattro ore si filtra, si distilla dal filtrato l'alcool a b. m. fino ad incipiente cristallizzazione, e poi si filtra nuovamente a caldo; continuando ad operare in tal modo il prodotto grezzo si scioglie completamente. Dalle soluzioni concentrate la sostanza si separò in fiocchi oppure in mammelloni bianchissimi; le diverse porzioni ottenute fondevano a 218-219° annerendosi; questo punto di fusione non si alterò per successive cristallizzazioni.

La sostanza ottenuta a 150-160° e fusibile a 212° fuse, dopo ripetute cristallizzazioni, a 218-219°. La temperatura non esercitò dunque nessuna influenza sull'andamento della reazione.

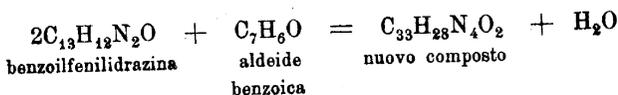
All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

- I. gr. 0,1708 di sostanza fornirono gr. 0,4866 di anidride carbonica e gr. 0,0950 di acqua.
- II. gr. 0,1914 di sostanza fornirono gr. 0,5424 di anidride carbonica e gr. 0,0988 di acqua.

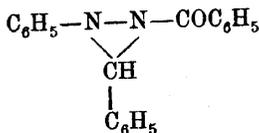
- III. gr. 0,2714 di sostanza diedero cc. 24,5 di azoto, misurati alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di mm. 760.
- IV. gr. 0,2452 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto, misurati alla pressione di mm. 758 ed alla temperatura di 15°.
- V. gr. 0,2504 di sostanza fornirono cc. 24 di azoto, misurati alla temperatura di 15°,5 ed alla pressione di mm. 762,5.
- In 100 parti :

	calcolato per		trovato				
	C ₃₃ H ₂₃ N ₄ O ₂		i.	ii.	iii.	iv.	v.
C ₃₃ =	396	77,34	77,6	77,2	—	—	—
H ₂₃ =	28	5,47	6,1	5,7	—	—	—
N ₄ =	56	10,94	—	—	10,52	10,7	11,2
O ₂ =	32	6,25	—	—	—	—	—
	<u>512</u>	<u>100,00</u>					

La reazione avviene dunque secondo l'equazione :



La formola



dell'altro prodotto di condensazione previsto richiede invece per cento :

Carbonio	80,00
Idrogeno	5,33
Azoto	9,34

Il prodotto di condensazione è pochissimo solubile in alcool, etere, cloroformio e benzolo; nell'acido acetico glaciale si scioglie facilmente per leggiero riscaldamento; la soluzione che ha un colore rosso cipolla, evaporata nel vuoto, lascia un residuo grigio-azzurrognolo che fonde verso 180°; questo prodotto è il corpo primitivo, ma

impuro; infatti si sciolse lentamente in benzolo, dal quale cristallizzò per raffreddamento in fiocchi bianchi fusibili a 210° annerendosi.

La sostanza si scioglie facilmente a freddo in acido solforico concentrato puro con colorazione rossa; versando la soluzione in acqua, precipitano dei fiocchi azzurrognoli, che furono filtrati e seccati nel vuoto; il filtrato cedette all'etere una piccola quantità di acido benzoico; però la maggior parte del prodotto era rimasto inalterato, e cristallizzò dal benzolo bollente in fiocchi bianchi fusibili a 215° .

Se si riscalda il prodotto di condensazione con acido cloridrico concentrato fino all'ebollizione, il liquido si colora dapprima in azzurrognolo e poi, per prolungata ebollizione, in bruno. Dopo il raffreddamento si filtrò; dal filtrato si estrasse con etere una piccolissima quantità di acido benzoico fusibile a 121° ; per aggiunta di ammoniaca al liquido acido estratto con etere si ebbero solamente tracce di un corpo fioccoso giallo-bruno. Il prodotto primitivo era rimasto quasi completamente inalterato anche dopo molte ore di ebollizione; dal benzolo si separò in fiocchi fusibili a 215° . Con potassa alcoolica la saponificazione avviene invece rapidamente; si potè isolare un prodotto cristallino fusibile a $90-92^{\circ}$, che sarà studiato in seguito.

La preparazione del prodotto di condensazione secondo il metodo precedentemente descritto mi riuscì soltanto con un solo campione di aldeide benzoica; tutti i numerosi tentativi fatti in seguito per ottenere il composto per riscaldamento diretto dell'aldeide colla benzoilfenilidrazina riuscirono completamente infruttuosi. Riscaldai il miscuglio dei due corpi a diverse temperature fino a 200° per molte ore, impiegando in alcune esperienze un eccesso di aldeide, in altre un eccesso di derivato benzoilico senza riuscire però ad ottenere il corpo già descritto; la massa diveniva sempre liquida come nelle precedenti esperienze, ma per raffreddamento cristallizzava inalterata la β -benzoilfenilidrazina che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool fondeva esattamente a $167-168^{\circ}$.

Feci anche alcune esperienze impiegando aldeide benzoica proveniente dal composto col bisolfito che preparai e purificai io stesso

colla massima cura lavandolo con alcool e cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua; ma ottenni del pari risultati negativi. Ciò dimostra che nelle prime esperienze la condensazione avvenne per l'azione di una sostanza contenuta nell'aldeide benzoica.

II. *β*-Benzoilfenilidrazina ed aldeide benzoica
in presenza di disidratanti.

Le due sostanze reagiscono energicamente in presenza di acido ossalico anidro ⁽¹⁾ già alla temperatura del bagno maria; nella reazione si formano diversi corpi, fra i quali non riscontrai però il prodotto di condensazione già descritto. Questo si forma se si riscalda la benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica in presenza di cloruro di zinco; per 5 gr. di derivato benzoilico s'impiegarono gr. 4 di aldeide ⁽²⁾ e gr. 2,5 di cloruro di zinco polverizzato. Si riscaldò in bagno d'olio fra 160° e 170°. Per raffreddamento si ebbe una massa pastosa, bruna, trasparente, amorfa; si sciolse il prodotto in alcool bollente e si abbandonò la soluzione all'evaporazione spontanea. Lentamente si separò una sostanza cristallina che fu lavata con alcool e poi sciolta in una maggiore quantità di alcool bollente. Dalla soluzione concentrata a b. m., si separò la sostanza perfettamente bianca sotto forma di granellini; fondeva annerendosi a 212-215°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

- I. gr. 0,1712 di sostanza fornirono gr. 0,4844 di anidride carbonica e gr. 0,0940 di acqua.
- II. gr. 0,3532 di sostanza diedero cc. 34,5 di azoto, misurati alla temperatura di 23° ed alla pressione di mm. 768.
- III. gr. 0,3276 di sostanza diedero cc. 32,8 di azoto, misurati alla pressione di mm. 766 ed alla temperatura di 22°.

In 100 parti:

(1) Sull'impiego dell'acido ossalico anidro come disidratante v. Anschütz, *Berichte d. deutsch. chem. Gesell.*, **12**, 1078.

(2) In queste esperienze s'impiegò naturalmente aldeide benzoica che da sola non reagiva con la benzoilfenilidrazina.

	calcolato per		trovato		
		$C_{33}H_{28}N_4O_2$	i.	ii.	iii.
$C_{33} =$	396	77,34	77,1	—	—
$H_{28} =$	28	5,47	6,0	—	—
$N_4 =$	56	10,94	—	11,12	11,4
$O_2 =$	32	6,25	—	—	—
	512	100,00			

Questi risultati confermano l'identità della sostanza ottenuta in presenza di cloruro di zinco col prodotto di condensazione già descritto; i due corpi si trasformano nello stesso derivato benzoilico per azione del cloruro di benzoile.

III. Azione dell' anidride acetica sul prodotto di condensazione.

Il miscuglio dei due corpi riscaldato in bagno d'olio a 150-160° si resinifica. Riscaldando invece il prodotto di condensazione con un grande eccesso di anidride acetica a bagno salato per alcune ore, si ebbe un liquido giallognolo, dal quale per raffreddamento non si separò sostanza cristallina; versando in acqua, precipitò un olio che per raffreddamento con un miscuglio di sale e neve si trasformò lentamente in una massa cristallina giallognola, che fu sciolta in alcool e poi precipitata con acqua. Si ebbe una sostanza fioccosa meno colorata che fu seccata su acido solforico e poi riscaldata a ricadere con benzolo a bagno maria; la sostanza dapprima si fuse e poi dopo alcune ore si solidificò di nuovo e divenne quasi bianca. Si filtrò a caldo; dal benzolo si separarono tracce di materia resinosa. Il prodotto insolubile in benzolo fu sciolto in alcool bollente, dal quale si separò per raffreddamento al fondo del bicchiere sotto forma di una pellicola costituita da minutissimi cristalli. Si ebbero per cristallizzazione frazionata tre porzioni fusibili a 257°, che furono riunite e seccate nel vuoto su acido solforico.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola di un derivato biacetilico:

- I. gr. 0,2224 di sostanza diedero gr. 0,606 di anidride carbonica e gr. 0,111 di acqua.
- II. gr. 0,1958 di sostanza fornirono cc. 17,2 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti :

	calcolato per		trovato	
		$C_{33}H_{26}N_4O_2(COCH_3)_2$	I.	II.
$C_{37} =$	444	74,50	74,31	—
$H_{32} =$	32	5,37	5,54	—
$N_4 =$	56	9,40	—	9,7
$O_4 =$	64	10,73	—	—
	596	100,00		

Il derivato biacetilico è l'unico prodotto della reazione; dalle sue acque madri non si ebbe infatti che una sostanza fusibile a 256° .

IV. Azione del cloruro di benzoile sul prodotto di condensazione.

Si riscaldò a b. m. un miscuglio di gr. 4,5 di prodotto di condensazione puro con gr. 10 di cloruro di benzoile; appena incominciò lo sviluppo di acido cloridrico la massa si colorò in rosso violetto e si liquefece completamente a poco a poco. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si ebbe un liquido bruno che per raffreddamento con sale e neve si rapprese in una densa poltiglia di cristalli; a temperatura ordinaria la massa divenne però di nuovo liquida. Agitando con etere si separò una polvere quasi bianca, che fu lavata sul filtro con nuovo etere e poi trattata a caldo ripetutamente con benzolo, che veniva filtrato a caldo ogni due o tre ore. Dalle soluzioni benzoliche si separò per raffreddamento una sostanza fioccosa bianca; ne ebbi sette porzioni, di cui la prima fondeva con decomposizione a $110-115^{\circ}$, la 2^a, la 6^a e la 7^a fondevano senza decomorsi a $155-166^{\circ}$, la 3^a, la 4^a e la 5^a a $168-169^{\circ}$. Tutte le porzioni, eccetto la prima che era del resto in piccolissima quantità, furono riunite e cristallizzate dal benzolo. Il prodotto ottenuto fondeva a $168-169^{\circ}$ e diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0,2488 di sostanza fornirono gr. 0,711 di anidride carbonica e gr. 0,1218 di acqua.
- II. gr. 0,2832 di sostanza diedero cc. 17,9 di azoto misurati alla pressione di 762 mm. ed alla temperatura di 21° .

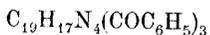
III. gr. 0,2704 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto misurati alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 21°.

IV. gr. 0,2546 di sostanza diedero cc. 16,7 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 19°.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato			
	$C_{19}H_{16}N_4(COC_6H_5)_4$		I.	II.	III.	IV.
$C_{47} =$	564	78,33	77,93	—	—	—
$H_6 =$	36	5,00	5,40	—	—	—
$N_4 =$	56	7,78	—	7,2	7,5	7,6
$O_4 =$	64	8,89	—	—	—	—
	720	100,00				

La formola di un derivato tribenzoilico



richiede per cento :

Carbonio	77,92
Idrogeno	5,19
Azoto	9,09

I risultati delle esperienze sull'azione dell'anidride acetica e del cloruro di benzoile sul prodotto di condensazione provano che questo corpo contiene due gruppi immidici.

Trattando con cloruro di benzoile la sostanza ottenuta per azione della benzoilfenilidrazina sull'aldeide benzoica in presenza di cloruro di zinco, si osserva in sul principio anche una colorazione rosso-violetta della massa. Dal benzolo si separò una sostanza bianca fusibile a 168°, che all'analisi diede questi risultati:

Gr. 0,1768 di sostanza fornirono cc. 12,5 di azoto, misurati alla pressione di mm. 768 ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti :

	calcolato per il tetrabenzoilderivato	trovato
Azoto	7,78	7,88

V. *Azione dell'acido nitroso sul prodotto di condensazione.*

Sul comportamento del prodotto di condensazione con l'acido nitroso furono fatte alcune esperienze preliminari che descrivo brevemente.

Alla soluzione alcoolica fredda del prodotto aggiunsi dapprima acido cloridrico fumante e poi a poco a poco la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in pochissima acqua. Dopo molte ore di riposo diluii la soluzione con molt'acqua; precipitò un olio che fu estratto con etere.

La soluzione eterea contenente un po' d'alcool fu seccata con idrato potassico senza lavarla prima con acqua; una parte della potassa si sciolse. Distillato l'etere ebbi un residuo solido che era un miscuglio di idrato potassico e di una sostanza organica che dall'alcool si separò in aghi fusibili a 91-92°.

Questa sostanza non è il prodotto diretto dell'azione dell'acido nitroso sul prodotto di condensazione, ma si forma per l'azione della potassa alcoolica sulla sostanza oleosa. Infatti, se prima di aggiungere la potassa, si agita la soluzione eterea ripetutamente con acqua, e poi si secca e si distilla l'etere, si ottiene un residuo oleoso di colore giallo bruno e di odore aromatico. Questo corpo è pochissimo stabile; si decompone anche in soluzione a temperatura ordinaria con sviluppo di vapori nitrosi; la decomposizione è violenta se si distilla a b. m. la soluzione eterea; nel distillato si constatò la presenza dell'acido nitroso. Se si fa evaporare lentamente a temperatura ordinaria l'etere, si ha una sostanza cristallina fusibile a 90-91°, che molto probabilmente è identica a quella ottenuta nella precedente esperienza.

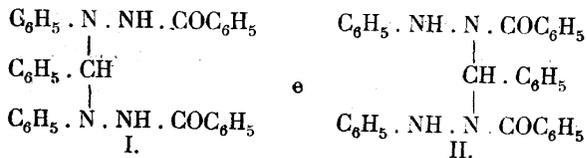
Risultati diversi si ottengono se si fa agire l'acido nitroso sul prodotto di condensazione sciolto nell'acido acetico glaciale; ottenni acido benzoico ed una sostanza solida rossastra.

Riscaldando per molte ore a b. m. la soluzione del prodotto di condensazione in acido acetico glaciale, non si forma acido benzoico.

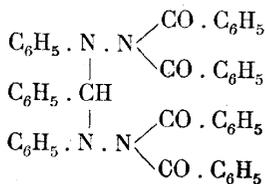
Per mancanza di materiale non mi fu possibile chiarire la natura dei prodotti dell'azione dell'acido nitroso. Spero di poter quanto prima ritornare sull'argomento.

Per determinare la struttura del prodotto di condensazione io ho già fatto alcune esperienze, ma finora non ho ottenuto risultati soddisfacenti.

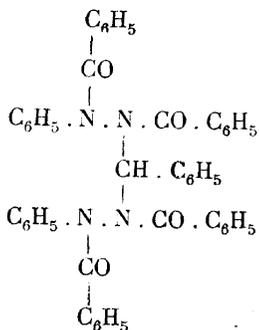
A questo composto possono competere, come feci già rilevare, due formole di costituzione diverse, cioè :



Al derivato tetrabenzoilico già descritto può per conseguenza spettare la formola

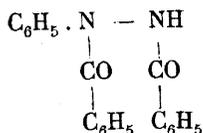


oppure la seguente :



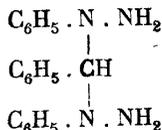
Un corpo costituito secondo quest'ultima formola poteva formarsi per l'azione dell'aldeide benzoica sulla dibenzoilfenilidrazina,

alla quale in base alle esperienze di J. Tafel si deve attribuire la formola di struttura



L'aldeide benzoica e la dibenzoilfenilidrazina non reagiscono però neppure per prolungato riscaldamento in tubo chiuso a 200-220°; operando in presenza di cloruro di zinco oppure di acido ossalico ottenni prodotti resinosi che non riuscii a purificare.

Per l'azione del cloruro di benzale $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ sulla sodio-fenilidrazina spero ottenere un composto dalla formola



e da questo, per l'azione del cloruro di benzoile, il prodotto di condensazione oppure il suo isomero.

Mi propongo inoltre di studiare l'azione della β -benzoilfenidrazina sopra altre aldeidi; con aldeide salicilica ho già ottenuto una sostanza che dall'alcool si separa in bellissimi cristalli fusibili a 174°.

Palermo. Istituto chimico della R. Università. Giugno 1892.

40907



