

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

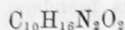
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

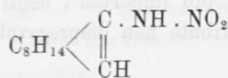
volta a verificare che l'azione perturbatrice d'un ponte di ferro era sensibile sulla sua bussola fino alla distanza di 120 metri. Infine, il prof. L. Palazzo (1) osservò che una nave corazzata era ancora capace di far deviare per circa 1/4 di grado un ago magnetico, posto alla distanza di ben 135 metri.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della canfora* (2). Nota di A. ANGELI, F. ANGELICO e V. CASTELLANA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

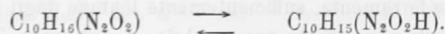
Alcuni anni or sono uno di noi, assieme ad E. Rimini, per azione dell'acido nitroso sopra la canforossima, aveva ottenuto un prodotto al quale spetta la composizione e grandezza molecolare rappresentata dalla formola (3)



e che chiamammo *pernitrosocanfora*. In qualunque modo reagisca l'acido nitroso, sia libero oppure in presenza di acidi minerali od organici, sia sotto forma di nitrito di amile, oppure nitrito di amile in presenza di etilato sodico, si arriva sempre alla stessa sostanza, che per il suo modo di formazione si potrebbe considerare come un nitrosoderivato della canforossima; senonchè il suo strano comportamento ci ha imposto un necessario riserbo nell'assegnarle una formola di struttura. Poco tempo dopo (4) tale sostanza venne preparata anche da Tiemann e Mahla, seguendo un processo che essenzialmente non differisce da quello da noi seguito; questi chimici considerano il prodotto come una nitrammina:



ma uno di noi a suo tempo ha esposte le ragioni per cui tale formola non è da accettarsi. Il compianto Tiemann asseriva che il prodotto dà un sale potassico, però noi dimostrammo subito che questo sale deriva da un prodotto isomero, che dal primo si forma per azione degli alcali e che allo stato libero in pochi istanti si trasforma nella pernitrosocanfora:



(1) *Sopra un caso osservato a riguardo dell'influenza di considerevoli masse di ferro sulle misure magneto-telluriche*. Mem. della Soc. degli Spettroscopisti Ital. Vol. II, 1893.

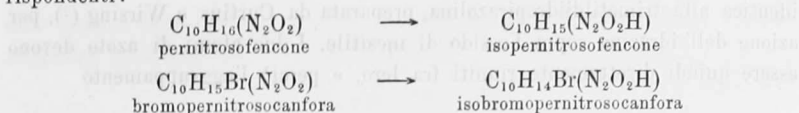
(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(3) Gazzetta chimica 25 (1) 406 e seg.

(4) Berliner Berichte 28, 1079.

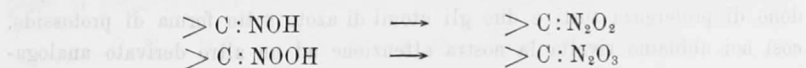
Il Tiemann, che ha ripetuto le esperienze, ha negato questo fatto da noi osservato; invece recentemente Hantzsch (1) ha confermato pienamente le nostre osservazioni. Si tratta evidentemente di una isomeria analoga a quella che passa fra nitroderivati ed acidi nitronici, isonitrammine e nitrosoidrossilammine.

Noi abbiamo in seguito preparato anche altri derivati analoghi, quali p. e. il pernitrosufenone e la bromopernitrosocanfora, i quali per azione degli alcali, nelle opportune condizioni, si trasformano del pari negli isomeri corrispondenti:



Sebbene quest' isomeri sieno di gran lunga più stabili (si conservano per anni) della isopernitrosocanfora (che dura qualche minuto appena), tuttavia anche nel caso del bromoderivato ci è stato possibile realizzare la trasformazione inversa.

Tutti questi prodotti hanno una grande tendenza a perdere i due atomi di azoto sotto forma di protossido e perciò finora non ci è stato possibile avere dei dati i quali ci permettessero di fissarne la struttura; faremo però notare che il modo con cui i pernitrosoderivati si formano dalle ossime, presenta molta analogia col processo per mezzo del quale, sempre per azione dell'acido nitroso, dagli acidi nitronici si passa ai pseudonitroli.



e che la trasformazione delle ossime nei pseudonitroli, per mezzo dell'ipozotide osservata da Scholl (2), come giustamente fa osservare Bamberger (3) è senza dubbio preceduta dall'ossidazione dell'ossima ad acido nitronico. Anche i pseudonitroli, al pari dei pernitrosoderivati, con idrossilammina forniscono le corrispondenti ossime.

Composti che sembrano possedere una struttura analoga ai pernitrosoderivati sono stati in seguito preparati da Scholl e Born (4) partendo dall'ossima della pinacolina e da C. Harries dall'ossima dell'ossido di mesitile (5). È curioso notare che queste sostanze, come la canfora ed il fenone, nella loro molecola contengono l'aggruppamento:



(1) Berliner Berichte, 35, 260.

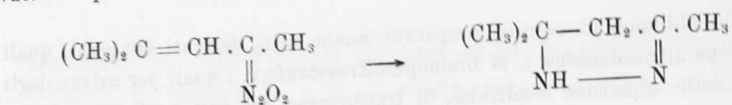
(2) Berichte 21, 507.

(3) Berliner Berichte 35, 3886; 33, 1783.

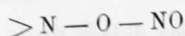
(4) Berliner Berichte 28, 1361.

(5) Liebig's Annalen 319, 230.

Harries dapprima ammetteva che tali composti fossero da riguardarsi come eteri nitrosi delle ossime, ma in seguito studiando i prodotti di riduzione della sostanza proveniente dall'ossido di mesitile, pervenne ad un derivato del pirrazolo (1):

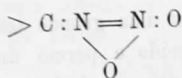


identica alla trimetildiidropirazolina, preparata da Curtius e Wirsing (2), per azione dell'idrazina sopra l'ossido di mesitile. I due atomi di azoto devono essere quindi direttamente riuniti fra loro, e perciò l'aggruppamento



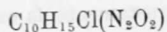
è da scartarsi.

Harries ammette che il residuo azotato possiede la struttura:

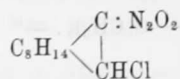


la quale meglio si presta a spiegare le trasformazioni che egli ha osservato nel suo caso.

Siccome tutti i pernitrosoderivati che noi abbiamo finora studiati perdono di preferenza tutti e due gli atomi di azoto sotto forma di protossido, così noi abbiamo rivolta la nostra attenzione ad un altro derivato analogamente costituito, la *cloropernitrosocanfora*



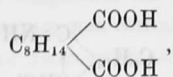
che uno di noi preparò lo scorso anno assieme al Dott. F. Scurti. Questa sostanza si ottiene facilmente quando si fa reagire il cloro sopra la pernitrosocanfora sciolta in acido acetico saturo di acido cloridrico ed in presenza di piccola quantità di iodio e limatura di ferro. Dall'etere petrolico si separa sotto forma di aghi, lunghi parecchi centimetri, che fondono a 127°. Possiede senza dubbio una struttura analoga a quella del bromoderivato:



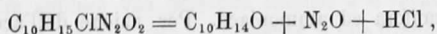
(1) Liebig's Annalen 319, 233.

(2) Journal für pract. Chemie 50, 546.

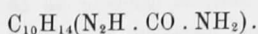
Infatti, ossidata con permanganato, fornisce nettamente acido canforico



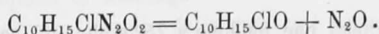
per azione dell'acido solforico concentrato si decompone con sviluppo di protossido di azoto ed acido cloridrico per dare l'*isocanfenone*



dall'intenso odore di rosa, da noi precedentemente descritto e che caratterizzammo trasformandolo nel semicarbazone

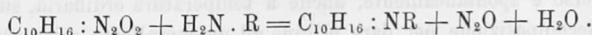


Bollita con acidi diluiti ovvero con alcali, perde del pari protossido di azoto con formazione di clorocanfora (p. f. 92°) identica a quella ottenuta dal prof. Balbiano per diretta clorurazione della canfora (1):

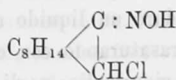


Per azione delle ammine primarie e dell'ammoniaca stessa, questa sostanza si comporta come tutti gli altri pernitrosoderivati che noi abbiamo finora studiato.

Le nostre ricerche hanno dimostrato che in questa reazione tutto il residuo azotato viene eliminato con sviluppo di protossido di azoto ed al suo posto si porta il resto amminico, nel senso rappresentato dall'eguaglianza:



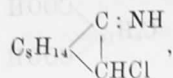
In tal modo, facendo reagire sopra la cloropernitrosocanfora l'idrossilamina nelle opportune condizioni (altrimenti si forma soprattutto una canforodiossima), si perviene alla *ossima della clorocanfora*



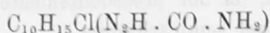
che finora non fu possibile di ottenere per altra via. Si presenta in grandi cristalli che fondono a 127° come la cloropernitrosocanfora: all'aspetto ed all'odore rassomiglia molto alla canforossima: si discioglie inalterata nell'acido solforico concentrato, ma per azione prolungata dell'acido solforico diluito bollente da un prodotto che ha un forte odore del nitrile canfolenico. Senza dubbio si tratta del nitrile clorocanfolenico. Per azione dell'acido nitroso la clorossima rigenera con grande facilità la cloropernitrosocanfora primitiva.

(1) Gazzetta chimica 17, 96.

In modo analogo, per azione dell'ammoniaca, il pernitrosoderivato dà la *cloroimmina*

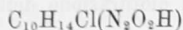


che verso 200° incomincia ad imbrunire senza poi fondere. L'immina per trattamento con acidi minerali diluiti viene facilmente idrolizzata con formazione di clorocanfora ed ammoniaca. Per azione dell'acetato di semicarbazide si ottiene il *semicarbazone della clorocanfora*

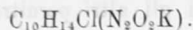


che fonde a 183°.

Gli alcali in soluzione alcoolica, al pari degli altri pernitrosoderivati che finora studiammo, prontamente trasformano la cloropernitrosocanfora in un isomero, la *isocloropernitrosocanfora*

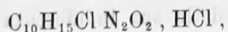


che si presenta in aghetti che fondono a 75° e che noi caratterizzammo sotto forma del *sale potassico*.



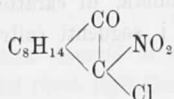
Come abbiamo più volte accennato, la isopernitrosocanfora ed il suo bromoderivato, in modo più o meno rapido si trasformano in modo quantitativo nelle sostanze primitive; il cloroderivato invece si comporta in modo affatto diverso e spontaneamente, anche a temperatura ordinaria, subisce una profonda decomposizione per dare origine ad un complicato miscuglio di prodotti che ha l'aspetto di un olio giallognolo; finora rinvenimmo clorocanfora, piccole quantità di acido cloridrico, prodotti nitrosi, assieme ad un'altra sostanza che descriveremo più sotto. Per azione dell'acido solforico concentrato non fornisce l'isocanfenone e protossido di azoto come il cloroderivato primitivo, ma si scioglie per dare un liquido che rimane limpido anche per aggiunta di molta acqua; sovrasaturando con carbonato sodico precipita una sostanza bianca che di nuovo si scioglie negli acidi. Il nuovo prodotto ha quindi proprietà basiche; le nostre successive esperienze ci hanno ben presto dimostrato che l'isocloroderivato si trasforma nello stesso prodotto, che con tutta probabilità rappresenta un terzo isomero e che perciò chiameremo *pseudocloropernitrosocanfora*, anche per azione di acidi deboli. Basta per esempio sciogliere l'isocloroderivato in poco alcool freddo ed aggiungervi una soluzione pure alcoolica e concentrata di acido picrico, perchè subito si separino grandi aghi gialli costituiti dal *picrato di pseudocloropernitrosocanfora* che fondono a 155°. Per azione dei carbonati alcalini, dal picrato si pone in libertà la base, la quale si presenta sotto forma di grandi cri-

stalli giallognoli, molli, che fondono verso 90°; possiede un lieve odore caratteristico e viene facilmente trasportata dal vapore d'acqua. Facendo passare nella soluzione in etere anidro una corrente di acido cloridrico secco, si ottiene un magnifico *cloridrato della pseudocloropernitrosocanfora*



costituito da aghi bianchi che fondono a 162°. Questo cloridrato per trattamento con acqua subisce una profonda idrolisi e si separa gran parte della base la quale non si scioglie che in presenza d'una grande massa di acido. Si tratta quindi di una base debolissima. La base non reagisce con cloruro di benzoile, nè con anidride acetica o cloruro di acetile, nè con isocianato di fenile. Con acido nitroso dà un prodotto colorato in violetto, probabilmente il nitrito, che all'aria si decompone mettendo nuovamente in libertà la base che identificammo trasformandola nel picrato. Con tutta probabilità non contiene perciò gruppi alcoolici od ammidici. In soluzione alcoolica è stabile al permanganato, e per riduzione con zinco ed acido acetico dà una base che riduce a caldo il liquido di Fehling.

Nella nuova sostanza l'anello della canfora è ancora inalterato, e questo ci è stato dimostrato da un'altra interessante trasformazione che il prodotto subisce quando venga bollito con acido solforico diluito. Per azione di questo reattivo, dopo breve tempo, la pseudocloropernitrosocanfora perde uno dei due atomi di azoto per dare una sostanza che è identica alla *cloronitrocannofora* di Cazeneuve (1):



fonde esattamente come un prodotto che per il confronto preparammo direttamente dalla clorocannofora seguendo le indicazioni di questo chimico. L'acido solforico da cui si separò la sostanza contiene ammoniaca.

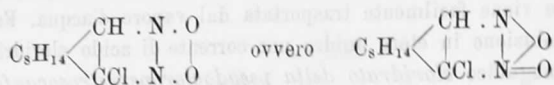
Per mezzo di queste successive reazioni, partendo dalla canforossima, oppure dalla clorocannofossima, che contiene un atomo di azoto unito ad un atomo di carbonio, si perviene alla cloronitrocannofora che contiene un atomo di azoto unito all'atomo di carbonio vicino:



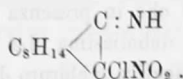
Sebbene le nostre esperienze sieno ancora incomplete, tuttavia i fatti da noi finora osservati rendono molto probabile che alla pseudocloropernitroso-

(1) Bulletin 44, 164.

canfora spetti una struttura come le seguenti:

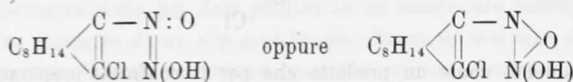


le quali darebbero ragione della sua indifferenza di comportamento rispetto ai reattivi ed anche della sua trasformazione in cloronitrocanfora. Evidentemente in quest'ultimo caso, come termine intermedio, dovrà formarsi una sostanza della forma:

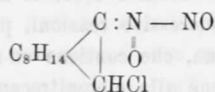


Accenneremo infine che il pseudoderivato viene altresì decomposto con tutta facilità dalla potassa, anche a freddo; in tal modo si ottiene una soluzione limpida da cui per trattamento con acidi precipita una sostanza verde azzurra che poi diviene cristallina ed incolore; fonde verso 80° ed è solubile negli alcali. Con tutta probabilità si tratta di un quarto isomero che studieremo meglio in seguito. Queste reazioni danno un'idea della grande facilità con cui queste sostanze si trasformano l'una nell'altra; le differenze sono dovute soltanto alla diversa disposizione che assumono gli atomi di azoto, giacchè l'anello della canfora si mantiene intatto. Però questa stessa grande mobilità del residuo azotato è quella che rende difficile l'assegnare loro una formola di struttura.

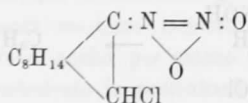
Nella isocloropernitrosocanfora, di carattere acido si potrebbe ammettere un'aggruppamento come i seguenti (nitrosoidrossilammine ovvero isonitrammine):



dalle quali per la cloropernitrosocanfora (neutra) ne seguirebbe l'altra:



analoga a quella proposta da Harries:



Comunichiamo con tutto riserbo questi risultati, che per mancanza di mezzi sono ancora preliminari, riservandoci di completare le nostre ricerche nel prossimo anno accademico.