

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO e di L. ANGELONI (2).

Gli studi analitici del Brecht sull'acido canforico e quelli fatti da uno di noi, hanno portato alla conclusione che quest'acido è un derivato del ciclo-pentano; e la sintesi del Komppa (3), mediante le reazioni di condensazione del Dieckmann, non ha servito ad altro che a comprovare le deduzioni avute per via analitica.

Le prime esperienze del Wreden (4) dimostravano però che nella riduzione dell'acido canforico coll'acido iodidrico bollente a 127°, si otteneva un idrocarburo C_8H_{16} , le di cui proprietà coincidevano con quelle dell'idrocarburo ottenuto per idrogenazione del m-xilene; e da queste esperienze, ripetute e confermate dal Wallach (5), era rimasta la convinzione in parecchi chimici che l'acido canforico fosse un derivato del cicloesano.

Con questa supposizione collimavano poi le esperienze del Kijner (6), perchè stabilendo egli che nella riduzione del benzolo con acido iodidrico si formava principalmente metilciclopentano, era reso dubbio il passaggio da un ciclo di cinque atomi di carbonio ad uno di sei. Giova però osservare che Emily C. Farley (7) non era riuscito ad ottenere questa trasformazione riscaldando anche a 270° per tre ore il cicloesano con acido iodidrico $d = 1,96$.

Comunque, le esperienze analitiche e sintetiche succitate dimostrando che l'acido canforico è un derivato del ciclopentano e l'idrocarburo ottenuto per riduzione con acido iodidrico ritenendosi un cicloesano, ne veniva in questo caso la trasformazione inversa a quella operata dal Kijner, cioè il passaggio da un ciclo di cinque ad uno di sei atomi di carbonio.

Malgrado però le prove analitiche più convincenti sulla costituzione dell'acido canforico, Zelinsky e Lepeschkin (8) ritenevano ancora la costituzione cicloesamica pel medesimo. Infatti essi, dopo aver preparato l'isolaurolene C_8H_{14} col riscaldamento a 340° dell'acido isolauronolico, il quale alla sua volta si ottiene per azione del cloruro alluminico sull'anidride canforica, sottopo-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma. Luglio 1904.

(2) Dalla tesi di laurea in chimica e farmacia.

(3) Berl. Berichte 1903. T. 36, pag. 4332.

(4) Liebig's Ann. T. 187, pag. 156.

(5) Berl. Berichte 1892. T. 25, pag. 910.

(6) Journal für prak. Chemie. T. 56, pag. 364.

(7) Chem. Centralb. 1897 (2), pag. 540.

(8) Liebig's Ann. T. 319, pag. 393.

sero detto idrocarburo alla idrogenazione. Ne risultò un idrocarburo C_8H_{16} , che secondo essi è l'1.1-dimetilcicloesano.

Ma un idrocarburo C_8H_{14} , ritenuto da Zelinsky una miscela d'isomeri, è parimenti il laurolene derivante dall'acido canfonico, il quale secondo Aschan (1) non è un derivato cicloesamico, pel fatto che sottoposto, all'azione della miscela nitrosolforica non dà alcun nitroderivato.

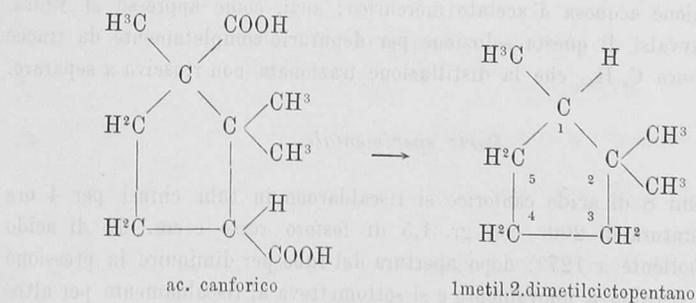
Siamo perciò in presenza di due idrocarburi C_8H_{14} di cui uno è cicloesamico, l'altro no, e derivanti tutti e due dall'acido canforico; segno evidente, date le nostre conoscenze attuali sulla costituzione di quest'acido, che ha luogo trasposizione e passaggio da un ciclopentano ad un cicloesano.

Che l'idrocarburo C_8H_{16} di Wreden sia veramente esaidrometaxilene, non abbiamo finora altra prova che la coincidenza dei punti di ebullizione, varianti però entro i limiti di cinque gradi (115° - 120° per l'idrocarburo dall'isoxilene e 117° - 120° per l'idrocarburo dall'acido canforico) ed il valore dei pesi specifici

$$\begin{array}{l} d_0 = 0,777 \quad \text{dall'isoxilene} \\ d_0 = 0,784 \quad \left. \vphantom{d_0} \right\} \text{dall'acido canforico;} \\ d_{20} = 0,766 \quad \left. \vphantom{d_0} \right\} \end{array}$$

caratteri questi che non danno una sufficiente garanzia dell'identità dei due composti. Perciò abbiamo creduto utile per completare le nostre ricerche sull'acido canforico, esaminare l'idrocarburo che si ottiene per azione dell'acido iodidrico.

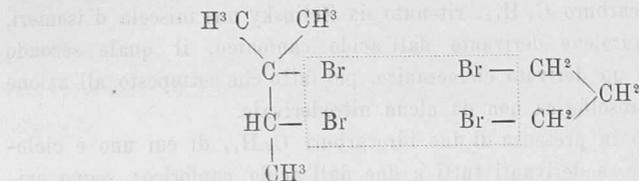
Prima però abbiamo tentato, senza riuscire, di preparare per via sintetica un trimetilciclopentano della costituzione di quello che dovrebbe derivare normalmente dall'acido canforico, cioè 1.metil.2.dimetilciclopentano:



Epperiò abbiamo fatto agire il sodio sul miscuglio equimolecolare di bibromuro di trimetililene e di bromuro di trimetilene, nella speranza che avven-

(1) Liebig's Ann. T. 290, pag. 185.

nisse la condensazione secondo i seguenti schemi:



Ma invece il sodio reagisce prima sul bibromuro di trimetilene svolgendo trimetilene, poi o non reagisce o se s'innalza la temperatura l'azione avviene vivissima ed accompagnata da scoppio.

Abbiamo sostituito al sodio il magnesio, senza alcun risultato; quindi ci siamo ridotti allo studio dell'idrocarburo C_8H_{16} derivante dall'acido canforico.

Abbiamo preparato questo idrocarburo modificando un poco il processo di Wreden e siamo riusciti ad ottenerlo puro bollente a 120° .

Sottoposto all'ossidazione nitrica, si è potuto separare fra i prodotti d'ossidazione e caratterizzare nettamente l'acido glutarico, mediante l'analisi del sale di rame, il punto di fusione dell'acido e la comparazione del punto di fusione coll'anilo-acido, che abbiamo apposta preparato, perchè non lo trovammo descritto.

La formazione dell'acido glutarico, le proprietà fisiche dell'idrocarburo C_8H_{16} che coincidono colle proprietà dell'1.3-dimetilcicloesano sintetico di Zelinsky (1), ci dimostrarono l'identità dei due idrocarburi. Abbiamo pure osservato la formazione di piccole quantità, quasi tracce, di trinitro-m-xilene ed abbiamo constatato che l'1.3-dimetilcicloesano non reagisce per niente colla soluzione acquosa d'acetato mercurico; anzi, come appresso si vedrà, ci siamo avvalsi di questa soluzione per deprimarlo completamente da tracce di idrocarburo C_8H_{14} che la distillazione frazionata non riusciva a separare.

Parte sperimentale.

Grammi 8 di acido canforico si riscaldarono in tubi chiusi per 4 ore alla temperatura di 200° con gr. 1,5 di fosforo rosso e cm^3 15 di acido iodidrico bollente a 127° ; dopo apertura del tubo per diminuire la pressione interna, si riscaldava nuovamente e si sottometteva al riscaldamento per altre 6 ore alla stessa temperatura onde completare l'azione. Il contenuto del tubo si separava in due strati, di cui il superiore mobile, il sottostante colorato in rosso bruno per iodio.

(1) Berl. Berichte T. 28, pag. 781.

Dalla lavorazione di 200 gr. di acido canforico si ottenne gr. 75 di sostanza petrolifera greggia, la quale venne lavata con acqua alcalina, indi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua distillò dapprima un olio leggero, poi una piccola quantità di olio pesante che si raccoglieva in fondo del recipiente collettore. Si separò la parte leggera più abbondante, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si sottopose alla distillazione frazionata.

La porzione oleosa pesante è una miscela di composti iodurati, che distilla nel vuoto tra 90° e 210°, decomponendosi con sviluppo di vapori di iodio; da essa non si potè separare nulla di definito.

Dopo ripetute distillazioni frazionate della porzione volatile, fatte sul sodio metallico, si riuscì a separare come frazione più abbondante quella che distillava fra 119°-121°, la quale però agitata con soluzione satura di acetato mercurico, dava luogo ad ingiallimento della soluzione e dopo qualche ora a deposito di laminette di acetato mercurioso. Si lasciò quindi reagire con questa soluzione fino ad esaurimento, il che si ottenne dopo circa tre settimane, indi si lavò con acqua, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si distillò sul sodio.

Il prodotto così ottenuto bolle a 120° alla pressione di 751 mm.; ha la composizione C_8H_{16} come lo comprovano le seguenti analisi:

I.	Gr. 0,1737 di sostanza diedero	CO ² gr. 0,5458	H ² O gr. 0,2246
II.	" 0,0966 " " "	" " 0,3024	" " 0,1270

	Trovato		Calcolato
	I	II	C ₈ H ₁₆
C	85,66	85,37	85,59
H	14,33	14,60	14,41

Le costanti fisiche sono le seguenti:

$$d_o^{15} = 0,7741 \qquad n_d^{15} = 1,427.$$

Mentre le costanti dell'1.3-dimetilcicloesano di Zelinsky sono:

$$p. \text{ eb. } 119,5 \text{ (751 mm.)}; \quad d_o^{19} = 0,7688 \text{ — } d_o^{20} = 0,7687; \quad n_d^{20} = 1,4234.$$

Ossidazione nitrica dell'1.3-dimetilcicloesano.

Gr. 9 di idrocarburo si fecero bollire a ricadere per circa 50 ore con gr. 90 di acido nitrico $d = 1,4$.

Dopo questo tempo di ebollizione, lo strato petrolifero era scomparso ed erano invece apparse piccole gocce di un olio pesante, che separato dalla massa liquida, poco a poco lasciò depositare una piccola quantità di cristalli

aghiformi, che vennero separati dalla parte oleosa mediante assorbimento con mattonella porosa. Questi cristalli, che data la piccola quantità non si poterono ulteriormente depurare, fondono a 173°-174°, e probabilmente sono costituiti da trinitrometaxilolo, che fonde a 180°.

Le acque nitriche vennero distillate a pressione ridotta fino ad $\frac{1}{5}$ del volume primitivo e dopo un lungo riposo in essiccatore a calce sodata, lasciarono depositare un olio contenente sospesa una piccola quantità di sostanza solida cristallina. Si fece assorbire la sostanza oleosa da mattonella porosa e la piccola quantità di sostanza solida si sciolse in acqua e la soluzione acida si neutralizzò esattamente con ammoniacca. Indi alla soluzione del sale di ammonio si aggiunse un leggero eccesso di soluzione di solfato ramico, con che si ottenne un precipitato verde-azzurro cristallino, che raccolto su filtro, lavato e disseccato pesava all'incirca gr. 0,35.

Per la determinazione del rame e per isolare dalla piccola quantità di sale disponibile l'acido cristallino, si operò nel modo seguente.

Gr. 0,3233 di sale ramico disseccato a 100°, vennero sospesi in acqua e nella massa riscaldata a 80°-90° si fece gorgogliare gas solfidrico fino a rifiuto, lasciando raffreddare il liquido nella corrente gassosa. Si abbandonò il tutto in recipiente chiuso per due giorni alla temperatura ordinaria; indi si decantò la parte acquosa limpida su filtro e si lavò ripetutamente il solfuro con acqua solfidrata. Il residuo solfuro di rame venne disciolto nell'acido nitrico e la soluzione filtrata da un po' di solfo sullo stesso filtro prima adoperato, il quale venne in seguito bruciato e calcinato in crogiuolo di porcellana tarato. Nello stesso crogiuolo si svaporò la soluzione nitrica e si calcinò il nitrato di rame.

Si ottenne così gr. 0,1355 di CuO; ossia in 100 p.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_6O_4Cu$
Cu %	33,48	33,89

Le acque madri solfuree vennero evaporate a bagno-maria fino a secchezza ed il residuo si trattò con piccola quantità d'acqua bollente. Si filtrò, ed il filtrato convenientemente concentrato, cristallizzò in piccoli aghi raggruppati a barba di penna, che fondono a 98°-99°. È quindi acido glutarico, come lo dimostra anche il percentuale di rame del sale analizzato.

Per comprovarlo, ne abbiamo preparato l'anilo-acido; ma siccome questo non si trova descritto, l'abbiamo dovuto preparare direttamente pel confronto.

Perciò abbiamo scaldato un peso molecolare di acido glutarico con un leggero eccesso di cloruro acetilico, indi distillato l'eccesso di cloruro nel vuoto a bagno-maria; il residuo sciolto in benzolo venne aggiunto di un leggero eccesso di anilina e riscaldato sino a soluzione completa. Col raffreddamento la massa cristallizzò e dopo filtrazione, venne trattata con leggero

eccesso di soluzione diluita di carbonato sodico e la soluzione alcalina agitata con etere.

La soluzione alcalina separata dall'etere, si decompone con acido cloridrico ed il precipitato ottenuto cristallizzato dall'alcool acquoso.

L'acido aniloglutarico cristallizza in piccoli aghetti bianchi, insolubili nell'acqua e fusibili a 126°-127°.

L'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1026 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero cm.³ 6 di azoto a 24° e 754 mm.

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₆
		$\left. \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NHC}^{\circ} \text{H}^{\circ} \\ \text{COOH} \end{array} \right\}$
N %	6,50	6,76

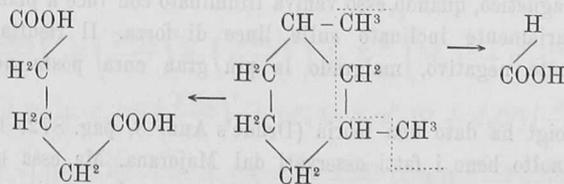
Abbiamo quindi ripetuto la preparazione dell'anilo derivato colla piccola quantità di acido glutarico avuta dal sale di rame e constatammo gli stessi caratteri. Cristallizza anche in aghetti bianchi, che fondono a 127°.

Nessun dubbio quindi che l'acido ottenuto sia veramente il glutarico.

La parte oleosa assorbita dalla mattonella porosa venne estratta con etere, ma da essa non si poté separare nulla di definito.

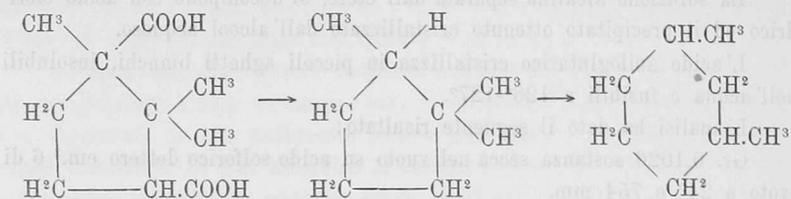
Per l'esame degli acidi volatili che si trovano in soluzione nell'acqua distillata, si saturarono esattamente con soda, si tirarono a secco a bagno maria ed il residuo secco si trattò con alcool assoluto. La soluzione alcoolica filtrata lasciò all'evaporazione una miscela di sali sodici, nella quale si riconobbe qualitativamente la presenza di grandi quantità di acetato e di piccole quantità di formiato sodico alle loro reazioni caratteristiche.

L'ossidazione nitrica dell'idrocarburo C₈H₁₆ dall'acido canforico, ha quindi dato luogo alla formazione di piccole quantità di acido glutarico e formico, formazione che conferma che l'idrocarburo ossidato è 1.3-dimetilcicloesano:



Il meccanismo mediante il quale il cicloesano, che si formerà in prima fase di riduzione dell'acido canforico, si trasforma in cicloesano, lo

possiamo rappresentare coi seguenti schemi:



Ed abbiamo in questo caso una reazione inversa a quella operata dal Kijner, dal Markownikoff e dallo Zelinsky.

Fisica. — *Alla ricerca di un fenomeno ottico-magnetico.* Nota di A. SELLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. L'esistenza in misura molto intensa del fenomeno della birifrangenza magnetica in certe soluzioni di idrato ferrico colloidale (Majorana, Rend. d. R. Acc. d. Lincei, V, 11, 1° sem., p. 531, 1902) mi indusse a ricercare se quei medesimi liquidi presentassero un fenomeno reciproco; in modo che ad una diversa velocità di un'onda piana polarizzata a seconda dell'inclinazione del vettore luminoso vibrante sulle linee di forza del campo magnetico corrispondesse una diversa permeabilità magnetica in direzioni variamente inclinate sul vettore luminoso di un'onda piana polarizzata attraversante il liquido.

Il metodo seguito nella ricerca è stato l'idrostatico del Quincke portato al massimo grado di sensibilità con piccola inclinazione del cannello e coll'uso dei liquidi più attivi gentilmente forniti dallo stesso Majorana. Ma non sono riuscito ad osservare il più piccolo spostamento del menisco posto nel campo magnetico, quando esso veniva illuminato con luce a piano di polarizzazione variamente inclinato sulle linee di forza. Il risultato è stato così interamente negativo, malgrado la più gran cura posta nelle osservazioni.

2. Il Voigt ha dato una teoria (Drude's Ann. 8, pag. 872, 1902), che rappresenta molto bene i fatti osservati dal Majorana. Ma essa teoria permette anche di prevedere l'esistenza del fenomeno da me ricercato, come ebbe a comunicarmi il Voigt stesso; ciò che si mostra facilmente.

Il Voigt pone infatti a base della sua teoria il seguente sistema di equazioni differenziali: