

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Fisica. — *Di un nuovo coltro dinamometrico per la determinazione di alcune caratteristiche fisico-meccaniche del terreno.* Nota del prof. FEDERICO GIORDANO, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Chimica. — *Eteri fosforici di alcuni alcoli polivalenti e di alcuni idrati di carbonio.* Nota di ANGELO CONTARDI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

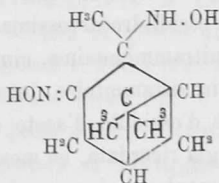
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Isonitramminossima dell' $\alpha$ -pinene e suoi prodotti di decomposizione* <sup>(1)</sup>. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In continuazione di un mio studio intorno al comportamento delle idrossilammine ed idrossilamminossime di fronte all'acido nitroso <sup>(2)</sup>, esporrò in questa Nota i risultati ottenuti dal nuovo tipo delle orto-idrossilamminossime che da poco tempo ho fatto conoscere <sup>(3)</sup>.

Non tutti i composti del tipo stesso reagiscono con l'acido nitroso; così, per es. fra quelli descritti finora, i derivati del limonene rimangono passivi, mentre i derivati del pinene e dell'amilene forniscono prodotti ben caratterizzati.

Sulla idrossilamminossima dell' $\alpha$ -pinene



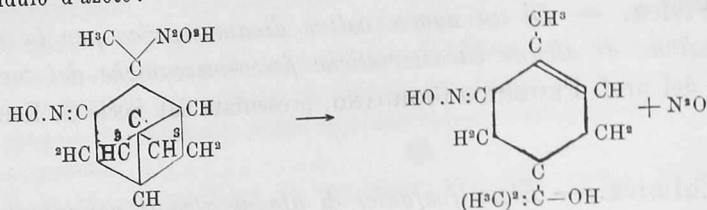
l'acido nitroso reagisce da prima solamente con il gruppo ossamminico. L'isonitrammina, che si ottiene, è un corpo cristallino abbastanza stabile. A secco si decompone profondamente solo a 127°. Sospesa nell'acqua, invece, basta

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. ital. 39, II, 453.

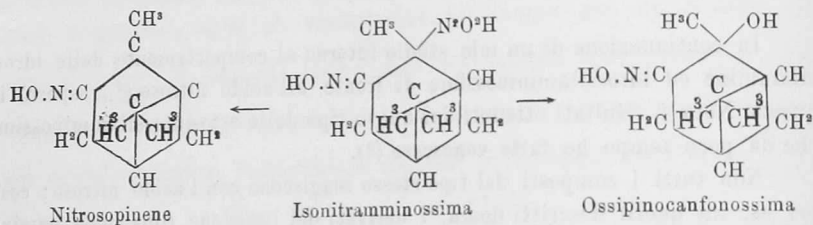
<sup>(3)</sup> Gazz. Chim. ital. 40, I.

riscaldare a b. m. per scinderla quantitativamente in ossidiidrocarvossima (1) e ossidulo d'azoto:



Agli stessi risultati si giunge mediante l'acido acetico diluito.

Gli alcali, invece, agiscono diversamente: anche essi provocano la decomposizione con grande facilità e forniscono l'ossidulo d'azoto, ma danno simultaneamente nitrosopinene e un prodotto di sostituzione del gruppo isonitramminico con l'ossidrile, cioè l'ossima del pineneidrato (ossipinocanfossima) finora sconosciuta. Poichè da quest'ultima non si ottiene, per disidratazione, il nitrosopinene, è da ritenere che la decomposizione mediante gli alcali segua due vie indipendenti:



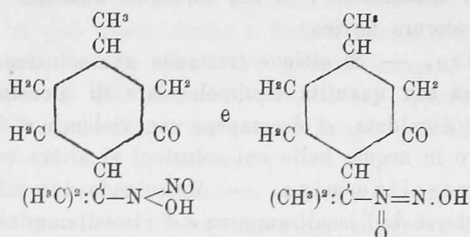
L'ossima del pineneidrato, tuttavia, è probabilmente anche il primo prodotto dell'azione degli *acidi diluiti* sull'isonitramminossima; difatti, gli acidi più deboli e diluiti (acetico, iponitroso) la *trasformano quantitativamente*, già a freddo, nell'ossidiidrocarvossima.

Come si è visto, l'isonitramminossima, cimentata nelle varie condizioni, espelle sempre il gruppo isonitramminico integralmente allo stato d'acido iponitroso e rispettivamente d'ossidulo d'azoto e acqua.

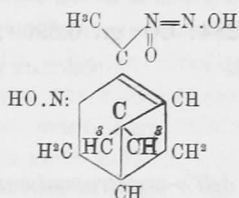
Ora, nella prima Nota già ricordata, ho mostrato che l'isonitrammina del pulegone (8-isonitrammino-mentone) invece si decompone in due modi: o *spontaneamente*, eliminando in prima fase acido nitroso, il quale poi determina una serie di reazioni, che in definitiva conducono all'8-ossi-, all'8-nitro e all'8-nitrosomentone, acqua e azoto; o, *per azione degli alcali*, scindendosi semplicemente in 8-ossimentone, ossidulo d'azoto ed acqua.

(1) Questo composto è stato ottenuto da Wallach (Ann. 291, 347 e 356) dal bisnitrosocloruro del terpineolo  $\alpha$ , eliminando acido cloridrico con gli alcali; e, inoltre direttamente dall'ossidiidrocarvone.

La causa di questi due modi di decomposizione della detta isonitrammina, ritenevo doversi riportare alla possibilità di agire secondo le formole tautomeriche:



di cui la prima spiegherebbe meglio l'eliminazione dell'acido nitroso e la seconda quella dell'acido iponitroso. In seguito a ciò, se si accetta quella mia ipotesi, l'isonitramminossima del pinene, eliminando sempre acido iponitroso, manifesterebbe attitudine a reagire preferibilmente nella forma:



PARTE SPERIMENTALE.

*Isonitramminossima dell' $\alpha$ -pinene.*

Questo composto si ottiene, facendo gocciolare una soluzione acquosa di nitrito sodico, su una soluzione acquosa, fortemente raffreddata, del cloridrato o del solfato dell'o-idrossilamminossima dell' $\alpha$ -pinene. Se non si hanno a disposizione i sali, bisogna disciogliere la base nella quantità calcolata dell'acido diluito, poichè un eccesso di questo provocherebbe la decomposizione del prodotto ricercato. Questo si forma piuttosto lentamente e, operando nelle condizioni adatte, si separa cristallino e quasi puro; in condizioni meno favorevoli, pastoso: in quest'ultimo caso, però, presto indurisce. Dalle acque madri, per mezzo dell'etere si estraggono piccole quantità di ossidiidrocavossima. L'isonitramminossima, che si ha con rendimento circa teorico, cristallizza bene dall'etere o da miscugli di questo ed etere di petrolio; e si presenta in grossi prismi incolori, i quali tuttavia, con il tempo divengono un po' rosei. Fonde decomponendosi a 127°.

Analisi: sost. gr. 0,2230; CO<sup>2</sup> gr. 0,4297; H<sup>2</sup>O gr. 0,1565.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>17</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup>
C	52,56	52,79
H	7,79	7,55



Il composto è molto solubile in alcool, anche a freddo; abbastanza in etere a caldo; quasi insolubile in ligroina. Si scioglie nei carbonati alcalini; dà la reazione di Liebermann; la sua soluzione alcoolica viene colorata in rosso vinoso dal cloruro ferrico.

Sale sodico. — Si ottiene trattando una soluzione alcoolico-etera dell'isonitrammina con quantità equimolecolare di alcoolato sodico: forma una polvere, che riscaldata, si decompone con violenza a 92-95°. Assai solubile in alcool e in acqua, nelle cui soluzioni si altera con facilità.

Sale d'idrossilammina. — Mescolando due soluzioni equimolecolari alcoolico-etera dell'isonitrammina e d'idrossilammina, si separa subito una massa molle, voluminosa. In breve tempo però, questa si sgretola in una polvere cristallina bianca, che fonde decomponendosi, a 110°. Si può avere in cristalli prismatici lucenti, sciogliendola a caldo in alcool assoluto e aggiungendo, poi, etere. Riduce il liquido di Fehling a freddo: dà appena la reazione di Liebermann; scaldata in soluzione acquosa si altera.

Analisi: sost. gr. 0,2284; CO<sup>2</sup> gr. 0,3909; H<sup>2</sup>O gr. 0,1671.

	Trovato %	Calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>17</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> N.OH
C	46,67	46,09
H	8,12	7,72

*Decomposizione dell'o-isonitramminossima dell'α-pinene.*

a) Per riscaldamento con acqua. — Si sospende in acqua la sostanza ben polverizzata e si riscalda a b. m. in un palloncino munito di tubo di sviluppo; non appena il bagno giunge presso all'ebollizione, la decomposizione comincia. Si sviluppa rapidamente un gas che viene raccolto sul mercurio; intanto, la sostanza in parte si discioglie, in parte si separa come olio. Si riscalda sino al cessare dello sviluppo gassoso; ciò che operando su un gr. di sostanza, avviene dopo circa una mezzora.

Si ottengono circa 115 cc. di gas a 0° e 760 mm., costituito interamente da ossidulo d'azoto. Per una decomposizione quantitativa se ne calcolano cc. 129.

Nel palloncino, con il raffreddamento, dalla soluzione acquosa e dalla parte oleosa cristallizza una notevole quantità di ossididrocavossima pura fus. a 133-134°. La sua identità con il composto avuto per altra via da Wallach (loc. cit.), oltre che per i caratteri fisici e chimici, ho anche provato mediante l'identità dei semicarbazoni ottenuti da quell'A. direttamente dall'ossididrocavone, e da me, trasformando da prima l'ossima stessa con acido nitroso in pernitroso derivato e facendo, poi, agire su questo la semicarbazide, con il metodo di Rimini (1) per passare dai pernitroso composti ai semicarbazoni.

(1) R. A. L. [5], 91, 212.

La decomposizione con acqua a caldo non dà altri prodotti, oltre ai suddetti.

b) Per azione dell'acido acetico diluito. — La decomposizione descritta si può avere anche a freddo, mediante l'acido acetico diluito; senonchè essa procede allora con grande lentezza. Occorrono alcuni giorni per demolire gr. 0,5 d'isonitramminossima; però l'ossidulo d'azoto si elimina quantitativamente perchè se ne ottengono cc. 64 circa, mentre se ne calcolano cc. 64,5 (a 0° e 760 mm.).

L'acido acetico in soluzione acquosa al 20 %, per riscaldamento a b. m. scinde quantitativamente l'isonitramminossima ancora in ossidulo d'azoto e ossidiidrocavossima; accanto a questa, tuttavia, si nota una piccola quantità di carvossima.

c) Per azione degli alcali a caldo. — Riscaldando a b. m. gr. 1 del sale sodico dell'isonitrammina, in soluzione d'alcool metilico o di acqua si sviluppano cc. 128 di gas misurato a 0° e 768 mm. riconoscibile per ossidulo d'azoto; esso si elimina in quantità corrispondente al teorico, che si calcola cc. 129. Dalla soluzione alcoolica o acquosa, precipita mediante aggiunta di molt'acqua, una sostanza pastosa che, distillata in corrente di vapore, fornisce una notevole quantità di *nitrosopinene* puro. Ciò che rimane nel pallone, della pasta suddetta, è insolubile negli acidi e negli alcali, fonde tra 70° e 80° e non si riesce a far cristallizzare.

La soluzione primitiva, da cui si separa la sostanza pastosa, si tratta con acido carbonico e si concentra a b. m., essa allora separa pochi cristalli di *ossi-pinocanfonossima*, prodotto che verrà in seguito descritto.

d) Per azione degli alcali a freddo. — Il rendimento dell'ossi-pinocanfonossima migliora notevolmente, se la decomposizione dei sali alcalini dell'isonitrammina si fa avvenire in soluzione acquosa a temperatura ordinaria.

In questo caso, però, lo sviluppo dell'ossidulo d'azoto dura alcuni giorni, e inoltre, si arresta, o diviene lentissimo, presso ai due terzi della quantità calcolata. Se, allora, si procede alla separazione dei prodotti della reazione con il processo indicato sotto c), si nota che la quantità del nitroso pinene è grandemente diminuita; si forma ancora in quantità la sostanza fus. 70°-80° (che, come ho detto, non è stata per ora ulteriormente studiata) e infine si ha circa il 20 % dell'isonitramminossima impiegata, come

#### *Orto-ossi-pinocanfonossima*

la quale costituisce il prodotto più interessante della reazione. Il composto grezzo si presenta in lamine rombiche lucenti trasparenti e fonde a 124-125°. Si purifica mediante cristallizzazione da miscugli di etere etilico ed etere di petrolio: da essi si separa in bellissimi prismi rombici, liberi e fonde allora a 128°, rammollendosi qualche grado prima.

Analisi: sost. gr. 0,2153; CO<sup>2</sup> gr. 0,5186; H<sup>2</sup>O gr. 0,1843.

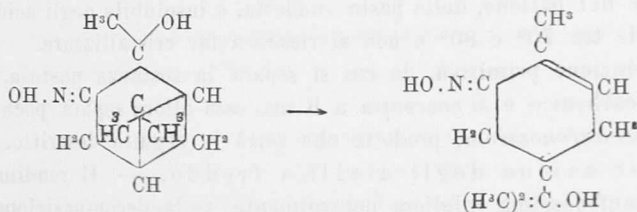
	Trovato	Calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>17</sup> O <sup>2</sup> N
C	65,68	65,49
H	9,51	9,37

Il composto rassomiglia alquanto nel comportamento al suo isomero, l'ossidiidrocavossima; difatti, come questo è facilmente solubile in alcool, etere, acqua, come pure in idrato sodico al 5%; però, si discioglie più lentamente in HCl al 10%, in cui si decompone separando idrossilamina.

*È stabile di fronte agli alcali:* difatti si può riscaldare lungamente in soluzioni acquose o alcooliche a diversa concentrazione di idrati alcalini e riaverlo totalmente inalterato, mediante l'acido carbonico.

Invece, dagli *acidi è subito attaccato* con risultati diversi: come è detto innanzi, nell'acido cloridrico, anche a freddo, perde il gruppo ossimico, sviluppando odore mentaceo.

*L'acido acetico diluito* rispetta il gruppo ossimico, ma *trasforma integralmente l'o-ossi-pinocanfossima in ossi-diidrocavossima.*



Difatti, se si riscalda a b. m. una soluzione della prima in acido acetico al 15% circa, dopo qualche minuto la soluzione stessa intorbida; e allora con il raffreddamento separa gocce oleose, le quali in breve tempo cristallizzano. Il prodotto così ottenuto, come pure quello che si ha per svaporamento della soluzione acetica, cristallizza da miscugli di etere e ligroina in prismetti allungati riuniti in ciuffi, che fondono a 133-134° e conservano questo punto di fusione anche se mescolati con ossidiidrocavossima; al contrario, lo abbassano a 98-100°, se mescolati con l'ossipinocanfossima, da cui si originano.

Agli stessi risultati si giunge, lasciando per qualche ora a freddo l'ossipinocanfossima in soluzione concentrata d'acido ossalico.