

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



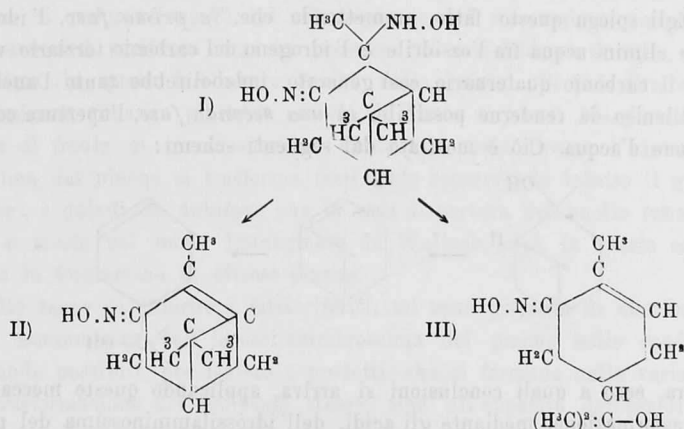
ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

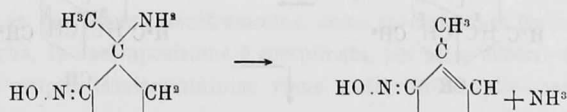
1910

**Chimica.** — *Sul meccanismo d'apertura dell'anello piceanico nei derivati del pinene* <sup>(1)</sup>. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio PATERNÒ.

L'orto-idrossilamminossima dell' $\alpha$ -pinene (formola I) da me descritta in una recente Nota <sup>(2)</sup> può eliminare il gruppo ossamminico con risultati diversi, a seconda ch'essa si tratti con gli alcali o con gli acidi, giungendosi rispettivamente al nitroso-pinene (formola II) o all'ossi-idrocarvossima (formola III).



La prima di tali reazioni trova riscontro tra le nitrolammine, composti ottenuti da Wallach, trattando i nitrosocloruri con ammoniacca o ammine e i quali, in molti casi <sup>(3)</sup>, per azione di un eccesso di base, si decompongono come indica lo schema:



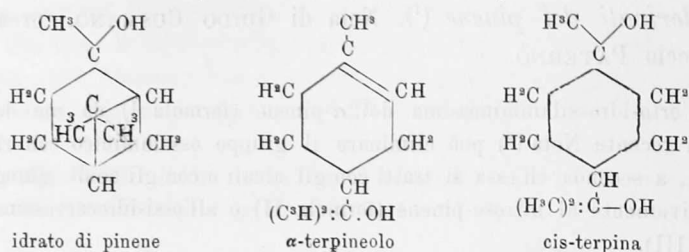
È, invece, notevole la reazione tra l'idrossilamminossima e gli acidi, reazione che avviene con mezzi blandissimi (acido acetico od ossalico in soluzioni assai diluite) e con rendimento teorico. Essa ricorda il passaggio dall'idrato di pinene all' $\alpha$ -terpineolo; tuttavia, aggiungo subito, che a me non sembra si possa interpretare il meccanismo della reazione come Wallach vuole per quel caso.

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

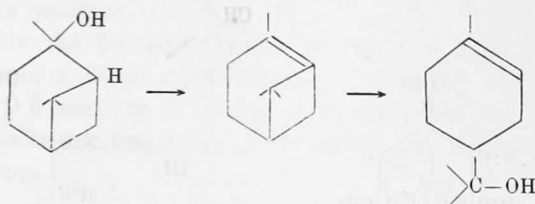
<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital. XL (1910).

<sup>(3)</sup> Ann. 268, 219 e 270, 186.

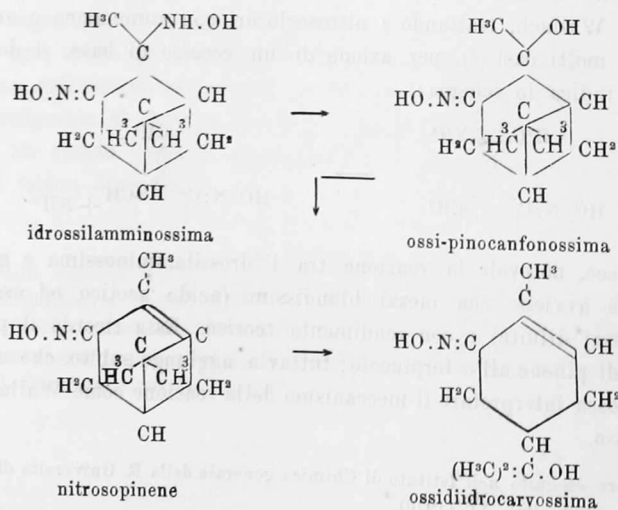
L'A. ha trovato (1) che la trasformazione dell'idrato di pinene in cis-terpina non avviene direttamente mediante una semplice addizione d'acqua all'anello tetrametileno, sibbene a traverso l' $\alpha$ -terpineolo:



Egli spiega questo fatto, ammettendo che, *in prima fase*, l'idrato di pinene elimini acqua fra l'ossidrilico e l'idrogeno del carbonio terziario vicino; allora il carbonio quaternario, così generato, indebolirebbe tanto l'anello tetrametileno da renderne possibile, *in una seconda fase*, l'apertura con una addizione d'acqua. Ciò è mostrato dai seguenti schemi:



Ora, ecco a quali conclusioni si arriva, applicando questo meccanismo alla trasformazione, mediante gli acidi, dell'idrossilamminossima del pinene in ossi-idrocarvossima:



(1) Ann. 360, 85-86.

Uno dei composti intermedi, cioè, sarebbe il nitrosopinene. Questo composto, invece, non apparisce nella reazione descritta, come, d'altra parte, non si forma ossi-diidrocarvossima accanto al nitrosopinene nella reazione dell'idrossilamminossima con gli alcali. Il comportamento del nitrosopinene di fronte agli acidi è stato largamente studiato: v. Baeyer <sup>(1)</sup> ha osservato la sua trasformabilità in carvacrolo, mediante l'acido cloridrico diluito; O. Wallach <sup>(2)</sup> ha ottenuto da esso il chetone corrispondente (carvopinone), eliminando il gruppo ossimico con acido ossalico e inoltre, il carvone, facendo agire l'acido cloridrico nella sua soluzione acetica. Io stesso ho ripetuta sul nitrosopinene l'azione degli acidi, nelle medesime condizioni impiegate per l'idrossilamminossima del pinene. Ma in tutti questi casi, come pure nel processo di preparazione <sup>(3)</sup> del nitrosopinene dal nitrosocloruro corrispondente, non si è verificata *mai* la presenza di ossi-diidrocarvossima, nè di carvossima (la quale facilmente deriva dalla prima). Si può dire, che il nitroso-pinene rimanga piuttosto stabile di fronte ai mezzi blandi e si demolisce di fronte ai mezzi energici. Come si è visto, invece, l'idrossilamminossima del pinene si trasforma facilmente conservando intatto il gruppo ossimico: è quindi da dubitare che in essa l'apertura dell'anello tetrametileno si faccia nel modo immaginato da Wallach, cioè, in questo caso, a traverso la formazione di nitroso-pinene.

Allo scopo di chiarire i fatti riferiti, mi sono proposto di eliminare il gruppo ossamminico dell'idrossilamminossima del pinene nelle condizioni più blande possibili, per isolare i prodotti che si formano nelle varie fasi della trasformazione del composto stesso, sino all'apparire dell'ossidi-idrocarvossima. Tutto ciò poteva riuscire più agevole partendo, invece che dall'idrossilamminossima (la quale, d'altra parte, di fronte a certi agenti reagisce con troppa lentezza), dall'isonitrammina corrispondente. È noto, difatti, che le isonitrammine, in molti casi, perdono il gruppo azotato anche spontaneamente o per azione dell'acido acetico diluito e persino <sup>(4)</sup> dell'acido carbonico; e inoltre che, se per alcune isonitrammine, come specialmente fra le alifatiche e le aromatiche, la decomposizione è complicata, per altre decorre tutta in un senso, cioè il gruppo isonitramminico viene sostituito semplicemente dall'ossidrile.

Ora per azione dell'acido nitroso sulla idrossilamminossima del pinene, come ho mostrato in una Nota precedente <sup>(5)</sup>, solo il gruppo ossamminico viene da prima attaccato e si ha, così, l'isonitrammina. Questa è una sostanza ben cristallizzata e relativamente stabile e che a secco si decompone alla

<sup>(1)</sup> B. 28, 646.

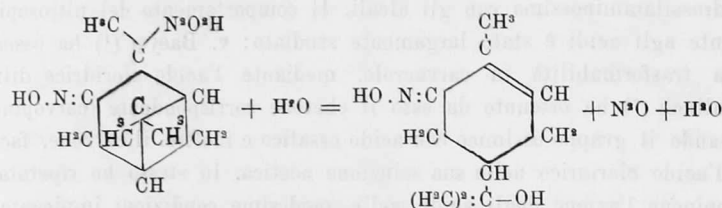
<sup>(2)</sup> Ann. 346, 231.

<sup>(3)</sup> Ann. 268, 198.

<sup>(4)</sup> Mahla, B. 36, 484-90.

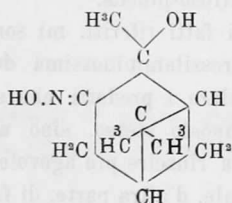
<sup>(5)</sup> R. A. L. Vol. XIX (1910).

temperatura di 127°. Tuttavia in altre condizioni, come io speravo, la decomposizione è relativamente facile; così in seno all'acqua già per riscaldamento su b. m. dà nettamente ossi-diidrocarvossima e ossidulo d'azoto:



La medesima reazione si ha lentamente a freddo e rapidamente verso i 100°, per azione di poco acido acetico diluito. Come si vede, fin qui l'isonitrammina non dà nulla di diverso dall'originaria idrossilamminossima.

Ma a risultati più interessanti, però, si perviene impiegando, come agenti della decomposizione, gli alcali. Le soluzioni acquose dei sali di sodio o di potassio dell'isonitramminossima, lasciate a temperatura ordinaria, sviluppano ossidulo d'azoto e forniscono, insieme con nitroso-pinene un prodotto nuovo, un'ossima alcool isomero con l'ossi-diidrocarvossima, cioè l'o-ossipinocanfossima (ossima del pineneidrato):



Questo composto spiega molti fatti. Esso rimane inalterato di fronte agli alcali: quindi, *il nitroso-pinene che si ritrova al suo fianco, non si forma da esso*. Se ne deduce, che in presenza d'alcali la decomposizione dell'isonitramminossima prende due vie:

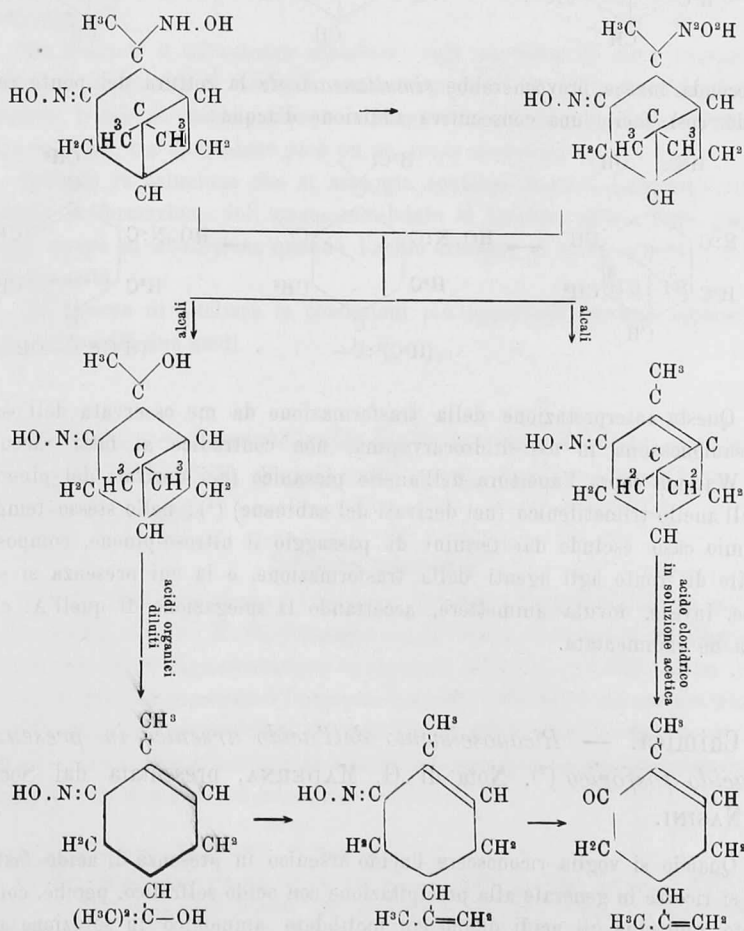
o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato di acido iponitroso, con formazione di un doppio legame, allo stesso modo come l'acido cloridrico dai nitroso-cloruri, e allora si arriva al nitroso-pinene;

o il gruppo isonitramminico viene eliminato allo stato d'acido iponitroso per idrolisi e allora si perviene all'o-ossi-pinocanfossima.

Dei due prodotti solidi immediati della decomposizione provocata dagli alcali, l'uno, *il nitroso-pinene non è trasformabile ulteriormente*; l'altro, *l'ossima del pinene idrato*, all'opposto, per azione degli acidi acetico od ossalico diluiti *si cambia quantitativamente nell'isomero ossi-diidrocarvossima*.

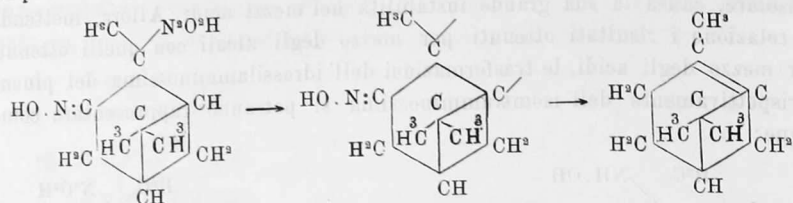
L'ossima del pinene idrato sarà quindi anche da ritenere, quale prodotto immediato dell'azione degli acidi diluiti sull'idrossilamminossima del pinene

e sull'isonitrammina relativa — prodotto immediato che però non si riesce a isolare, causa la sua grande instabilità nei mezzi acidi. Allora, mettendo in relazione i risultati ottenuti per mezzo degli alcali con quelli ottenuti per mezzo degli acidi, le trasformazioni dell'idrossilamminossima del pinene e rispettivamente dell'isonitramminossima si potranno rappresentare come segue:

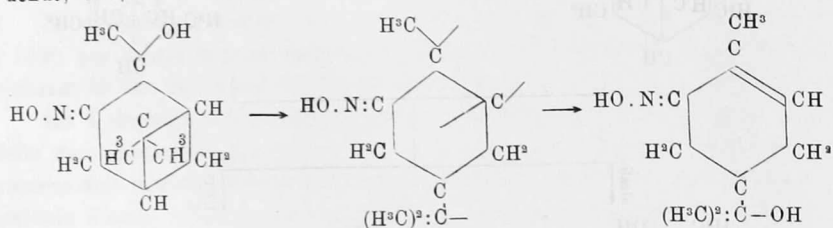


Ora, venendo al meccanismo delle reazioni descritte, i risultati differenti cui si giunge dall'isonitramminossima, sotto l'influenza degli alcali, e dall'ossipinocanfossima sotto quella degli acidi, sono, a mio credere, da ascrivere a perturbamenti di vastità differente subiti dalla molecola del pinene, per il distaccarsi degli elementi dell'acido iponitroso in un caso, o dell'acqua nell'altra. Mentre, cioè, la prima di tali reazioni decorrerebbe

semplicemente come indica lo schema :



la seconda, invece, provocherebbe *simultaneamente* la rottura del ponte rendendo, così, facile una consecutiva addizione d'acqua :



Questa interpretazione della trasformazione da me osservata dell'ossi-pinocanfossima in ossi-diidrocarvssima, non contraddice ai fatti raccolti dal Wallach sopra l'apertura dell'anello piceanico (nei derivati del pinene) e dell'anello trimetilenico (nei derivati del sabinene) <sup>(1)</sup>; nello stesso tempo, nel mio caso, esclude dai termini di passaggio il nitroso-pinene, composto stabile di fronte agli agenti della trasformazione, e la cui presenza si sarebbe, invece, dovuta ammettere, accettando la spiegazione di quell'A. che sopra ho rammentata.

**Chimica.** — *Riconoscimento dell'acido arsenico in presenza di acido fosforico* <sup>(2)</sup>. Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI.

Quando si voglia riconoscere l'acido arsenico in presenza di acido fosforico si ricorre in generale alla precipitazione con acido solfridico, perchè, come è noto, ambedue gli acidi danno col molibdato ammonico in soluzione nitrica la stessa reazione, quantunque in condizioni un po' diverse non sufficienti tuttavia per poter permettere una separazione qualitativa.

Volendo riconoscere l'acido arsenico in presenza di acido fosforico, col reattivo comunemente impiegato per il riconoscimento dell'acido fosforico si

<sup>(1)</sup> Ann. 360, 98.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto Tec. Superiore di Milano.