

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCLXXXIX.  
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

che dà con molta riserva i numeri che si riferiscono al joduro. Questo fatto trova analogia nell'altro scoperto dal Nasini e dal Costa che nei composti solfinici alogenati il massimo potere rifrangente spetta al joduro, il minimo al cloruro (1);

« 2.° che nell'idrogeno fosforato  $\text{PH}_3$  si hanno dei valori minori assai che nei composti alogenati dello stesso tipo. Sarà opportuno notare che in modo analogo si comporta l'idrogeno solforato;

« 3.° Che nel joduro di tetraetilfosfonio si nota che il potere rifrangente molecolare è maggiore della somma di quelli della trietilfosfina e del joduro di etile: fatto questo analogo a quello osservato dal Nasini e dal Costa per i composti solfinici, tetinici e betainici;

« 4.° Che in alcuni casi il variare della forma di combinazione non influisce sensibilmente sulla rifrazione: bellissimo esempio ne sono il tri- e il pentacloruro di fosforo;

« 5.° Che l'ossicloruro di fosforo appartenente allo stesso tipo di combinazione del pentacloruro ha un potere rifrangente assai piccolo, cosicché per il fosforo si ricava un valore che è circa la metà di quello che ha nei cloruri e una frazione più piccola ancora di quello che ha allo stato libero: ciò vale tanto per la formula  $n$  che per la formula  $n^2$ ;

« 6.° che la formula  $n$  in questi come in molti altri casi è una formula più costitutiva della formula  $n^2$ .

**Chimica Fisica.** — *Sul potere rifrangente del fosforo.*  
II. *Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici.* Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

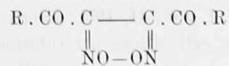
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« Per dare ai miei studi sui perossidi delle diossime e sulle loro interessanti trasformazioni (3) un più largo sviluppo, ho dovuto preparare molte sostanze di questo genere, sia facendo reagire l'acido nitroso sopra alcuni com-

(1) Nasini e Costa, loco citato.

(2) In una prossima comunicazione dimostrerò che anche dai perossidi del tipo



seguendo il metodo di riduzione da me ultimamente proposto, si può passare alle corrispondenti diossime.

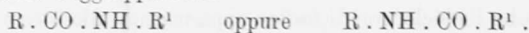
posti non saturi della serie aromatica, oppure per azione dell'idrossilamina sopra i dichetoni od isonitrosocetoni. Siccome fra questi ultimi composti ho scelto, naturalmente, quelli che sono più facilmente accessibili, così ho avuto occasione di preparare anche la nitrosocanfora, seguendo il metodo proposto da Claisen e Manasse (1).

• Sebbene io non intenda occuparmi del problema che riguarda la costituzione della canfora e dei suoi derivati, tuttavia avendo in questa circostanza osservata una elegante trasformazione della nitrosocanfora in imide canforica, comunico brevemente i risultati delle mie esperienze, nell'interesse principalmente di coloro, che si occupano di questo argomento.

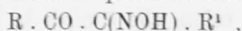
• È noto che le sostanze che contengono il residuo isonitroso (ossime)



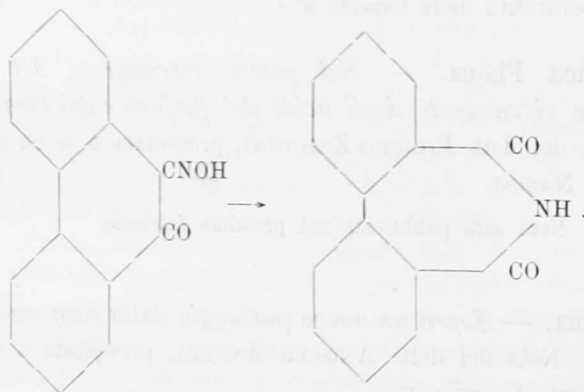
si possono, in generale, trasformare con facilità in composti isomeri (amidi), contenenti invece l'aggruppamento



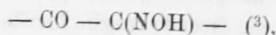
• Un'analogia trasformazione la possono subire anche gli isonitrosocetoni



ma le esperienze fatte in proposito sono pochissime. Un esempio di questo genere è stato dato da Wegerhoff (2) il quale ha ottenuta la difenimide dalla monossima del fenantrenchinone:



Ora, siccome l'isonitrosocanfora di Claisen e Manasse, contiene senza dubbio l'aggruppamento



(1) Berl. Berichte XXII, 530.

(2) Berl. Berichte XXI, 2356.

(3) Cazeneuve (Bulletin 51, I, 558; II, 199), descrive una nitrosocanfora, isomera a quella di Claisen e Manasse, che egli ottiene per riduzione della cloronitrosocanfora; egli

ammette che il suo prodotto contenga il gruppo  $\begin{array}{c} -CH \cdot NO \\ | \\ -CO \end{array}$ . Questa formola mi pare

era da aspettarsi che anche questa sostanza dovesse trasformarsi nell'imide di un acido bibasico, in questo caso il canforico.

• L'esperienza ha pienamente confermata la mia previsione.

• Si discioglie un grammo di nitrosocanfora in circa 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato ed il liquido, lievemente colorato in bruno, viene riscaldato per cinque minuti a b. m. Diluendo con acqua si separano aghettini bianchissimi, che si purificano facilmente ricristallizzandoli un paio di volte dall'acqua bollente. Si ottengono in tal modo grandi squame, perfettamente incolore, che fondono a 243° (non corr.), ma che sublimano già poco al di sopra di 100°.

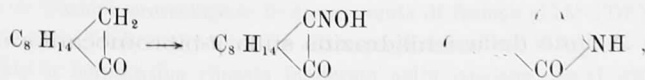
gr. 0,2403 di sostanza diedero gr. 0,5819 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1837 di H<sub>2</sub>O.

• In 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>
C	66,04	66,29
H	8,49	8,28

• La composizione di questa sostanza corrisponde quindi a quella dell'imide dell'acido canforico e le sue proprietà coincidono esattamente con quelle indicate recentemente da Winzer (1). Laurent (2) descrive questa imide come una massa gommosa che dopo qualche tempo cristallizza; Ballo (3) dice che in tubo chiuso fonde a 180°; evidentemente questi autori non ebbero il composto allo stato di sufficiente purezza.

• Finora l'imide dell'acido canforico era stata ottenuta soltanto partendo dall'acido corrispondente oppure da derivati dello stesso come p. e. dall'etere comferilmalonico (4); l'acido canforico a sua volta era stato preparato dalla canfora, o da suoi derivati, mediante processi di ossidazione, che possono essere interpretati in vario modo (5). La reazione da me trovata presenta quindi a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè senza l'impiego di ossidanti, permette di passare nettamente, mediante il derivato nitrosilico, dalla canfora all'imide dell'acido canforico. Questa trasformazione si può esprimere con lo schema:



molto inverosimile, giacchè in tutti i casi finora osservati, in cui il resto —NO si attacca ad un atomo di carbonio, cui è già unito un atomo d'idrogeno, assume l'aggruppamento =NOH (Veggasi anche Wallach, Berl. Berichte XXIV, 1547).

(1) Liebig's Annalen, 257, 308.

(2) Ibid., 60, 239.

(3) Ibid., 197, 332.

(4) Ibid., 257, 298.

(5) Berl. Berichte XXV, 1116.

quale dimostra che i due carbossili dell'acido canforico non possono derivare che dal gruppo  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  contenuto nella canfora.

• Non è certamente mia intenzione, per ora almeno, di discutere le diverse formole di costituzione che sono state proposte per queste sostanze, e mi limiterò quindi a far osservare che soltanto quelle formole che soddisfano alla condizione ora enunciata, sono in buona armonia con la trasformazione descritta. Non mi sembra perciò necessario ammettere con I. N. Collie (1), che nel passaggio della canfora all'acido canforico avvenga un profondo mutamento nell'assetto della molecola.

• Se nel corso delle mie ricerche troverò altri fatti i quali possano avere interesse relativamente al problema della costituzione della canfora, non mancherò di renderli noti.

• Accennerò infine che una trasformazione analoga si potrà senza dubbio applicare con vantaggio anche ad altre sostanze naturali, od a derivati di esse, che contengono l'aggruppamento  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  nella loro molecola.

**Chimica.** — *Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo  $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$ .* Nota di A. ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

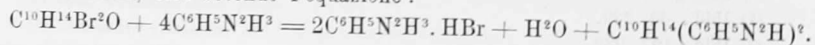
**Chimica.** — *Ricerche sul gruppo della Canfora.* Nota II. di UGO ALVISI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

• In una Nota presentata all'Accademia nella seduta del 22 novembre 1891, riferivo i risultati dell'ossidazione dell' $\alpha$ -bibromocanfora e dell'azione della fenildrazina sulla medesima, e mi proponevo di studiare nello stesso senso la  $\beta$ -bibromocanfora. Rendo conto ora di queste ricerche.

**Azione della fenildrazina sulla  $\beta$ -bibromocanfora.**

• La  $\beta$ -bibromocanfora adoperata proveniva dalla fabbrica del dott. Th. Schuchardt e non si ebbe che a depurarla per cristallizzazione dall'alcole. Fondeva a  $115^\circ-115.5^\circ$  e conteneva 52,13% di bromo (Teoria 51, 61).

• Si fecero reagire 4 pesi molecolari di fenildrazina sopra uno di  $\beta$ -bibromocanfora, cioè secondo l'equazione:



(1) Ibid., loco citato.