

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

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.

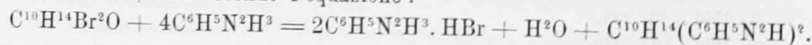
**Chimica.** — *Ricerche sul gruppo della Canfora.* Nota II. di UGO ALVISI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

• 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.

« Le quantità adoperate in tutti i saggi furono le seguenti :

$\beta$ -bibromocanfora . . . . .	gr. 5
Fenildrazina . . . . .	» 7.

« Adoperando quantità maggiori la reazione accade violenta con formazione di gran quantità di resine e sviluppo di ammoniaca. Le condizioni dell'esperienza furono le seguenti: Si riscaldò il miscuglio in bagno d'acqua a 100° per un'ora. A poco a poco si deposero delle laminette bianche splendenti e la massa si colorò in rosso senza che si avesse sviluppo di gas. Dopo raffreddamento fu trattata con etere; rimasero indisciolti gr. 4,35 di composto cristallino, che era bromidrato di fenilidrazina, come lo comprovò la seguente determinazione di azoto:

gr. 0,2395 di sostanza diedero c. c. 31,1 di Az. alla temperatura di 18°,4 ed alla pressione barometrica di 758<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

	trovato	calc. per C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>2</sup> H <sup>+</sup> .HBr
Az	14,87	14,81

« Riscaldando per un tempo più lungo le sostanze messe in reazione non si ha reddito maggiore. Se la reazione fosse stata completa nel senso indicato dall'equazione sovrascritta, si sarebbero dovuti ottenere gr. 6,4 di bromidrato di fenildrazina.

« La soluzione eterea si agitò ripetutamente con una soluzione acquosa diluita di acido ossalico per asportare la fenilidrazina inalterata, quindi, distillato l'etere, il residuo, che era una massa rossastra vischiosa solidificante a freddo, si sottopose alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale passarono gr. 1,3 di  $\beta$ -bibromocanfora inalterata, fondente a 115°. Stante la poca volatilità della  $\beta$ -bibromocanfora, essa si separa molto difficilmente dal composto canfoidrazinico e non è che dopo ripetute distillazioni in corrente di vapor d'acqua che si riesce ad avere un prodotto abbastanza puro per l'analisi. La  $\beta$ -bibromocanfora, rimasta inalterata nelle diverse preparazioni fatte, venne sottoposta ad un frazionamento metodico dall'alcole, per cercare se si fosse trasformata in parte in prodotto monobromurato, ma tutte le frazioni presentarono lo stesso punto di fusione (115°-116°) e le proprietà della  $\beta$ -bibromocanfora. In altre preparazioni non si asportò con acido ossalico la fenildrazina rimasta inalterata nella reazione, ma si sottopose direttamente il miscuglio alla corrente di vapor d'acqua.

« Il residuo della distillazione in corrente di vapor d'acqua è un liquido giallo rossastro, che col raffreddamento si raggiglia in una massa solida amorfa, facilmente polverizzabile di color giallo-canario e del peso di gr. 3,66.

« Da due preparazioni diverse ottenni prodotti che all'analisi di Az, C ed H diedero i seguenti risultati:

gr. 0,2525 di sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero c. c. 33,5 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 759,5<sup>mm</sup>;

gr. 0,2629 diedero c. c. 34,5 di Az alla temperatura di 10°.9 ed alla pressione barometrica di 760<sup>mm</sup>;  
 gr. 0,2718 di sostanza, disseccata c. s., diedero gr. 0,7576 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1823 di H<sup>2</sup>O;  
 gr. 0,2237 diedero gr. 0,6243 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1550 di H<sup>2</sup>O, quindi in 100 p.

	trovato	
Az	15,55	15,62
C	76,01	76,11
H	7,45	7,69.

• Un composto della formola  $C^{10}H^{14} \begin{matrix} \parallel & C^6H^5N^2H \\ \parallel & C^6H^5N^2H \end{matrix}$  richiede in 100 p.

Az	. . . . .	16,18
C	. . . . .	76,30
H	. . . . .	7,51.

• Nel dubbio che l'acqua, formantesi nella reazione, impedisse l'ulteriore azione della fenilidrazina sulla  $\beta$ -bibromocanfora, tentai la reazione riscaldando il miscuglio in bagno d'acqua a 100° nel vuoto per due ore. Distillò dell'acqua ed operando nel modo sovradescritto, ottenni:

gr. 6,2 di bromidrato di fenilidrazina (Teor. 6,4)  
 gr. 5,4 di composto camfoidrazinico ( = 5,5)  
 gr. 0,2401 di quest'ultimo, disseccato nel vuoto sull'acido solforico, diedero all'analisi c. c. 33 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 753<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

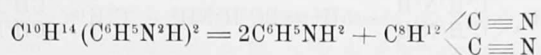
	trovato	calc. per $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)_2$
Az	15,97	16,18

• Riscaldato in tubicino di vetro sottile questo nuovo idrazone, alla temperatura di 58°-60° si addensa e fonde a 68°,5; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie nell'alcole, nell'etere, nel benzolo e nell'acido acetico. La sua soluzione nell'acido solforico concentrato è di un bel colore rosso-viola intenso: da questa con alcali riprecipita inalterato. Agitato con acido solforico (1 p. per 3 p. d'acqua) e addizionato di una soluzione acquosa di bicromato potassico, dà una colorazione rosso-violacea. Agitato con acido cloridrico si raggruma, e solo in un eccesso disciogliesi completamente; la soluzione cloridrica dà un precipitato giallo con cloruro platinico, ma ben presto il cloroplatinato si decompone.

• Il professor Albiano (Rend. Acc. Lincei, 1886, pag. 101, e Gazz. chim. It. T. XVII, 1887), per azione dell'acido cloridrico sulla canfofenilidrazina e sulla canfidifenildiidrazina, ottenne sempre formazione di cloridrato di anilina, e nel 1° caso il nitrile  $C^9H^{15}-C\equiv N$  dell'acido canfolenico, che il Nægeli (Berl. Ber. T. XVI, pag. 2982) aveva avuto dall'azione del cloruro di acetile sulla canforossima e di cui H. Goldschmidt (Berl. Ber. T. XVII, p. 2069) aveva

poi dimostrata la funzione; e nel 2° caso una sostanza che con idrato potassico svolgeva ammoniacca e all'idrogenazione dava la base  $C^9H^{14} \begin{matrix} \langle CH^2NH^2 \\ N^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$ , parallela alla camfilammina  $C^9H^{15}CH^2NH^2$  ottenuta dal Goldschmidt dal nitrile canfolenico. La canfilfenilidrazinammina non poteva provenire quindi che dal nitrile  $C^9H^{14} \begin{matrix} \langle C \equiv N \\ N^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$ .

• Io ho tentato sull'idrazone  $C^{10}H^{14} (C^6H^5N^2H)^2$  una serie di reazioni dirette nello stesso senso allo scopo di ottenere il nitrile di un acido  $C^8H^{12} \begin{matrix} \langle COOH \\ COOH \end{matrix}$ , secondo l'equazione:



e da esso per idrogenazione la base corrispondente  $C^8H^{12} \begin{matrix} \langle CH^2NH^2 \\ CH^2NH^2 \end{matrix}$ . La formazione di questo nitrile necessita la separazione di anilina, perciò ne' diversi saggi ricercai prima di ogni cosa se questa base s'era prodotta.

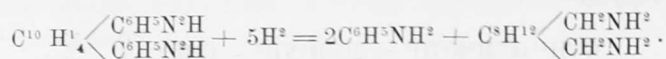
• 1.° Facendo bollire per un'ora la soluzione del composto canfoidrazinico nell'acido cloridrico ordinario o in quello fumante, ha luogo una parziale resinificazione. La soluzione cloridrica, trattata con idrato potassico, viene sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua; nel distillato non fu possibile scoprire tracce di anilina, e nella parte fissa si riebbe il composto primitivo.

• Così pure facendo gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso e secco attraverso la soluzione del composto canfoidrazinico nell'etere secco, formasi un precipitato bianco cristallino che già in seno all'etere si resinifica; la resina rossa vischiosa viene raccolta, trattata con idrato potassico e sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale pure questa volta non passano neanche tracce di anilina.

2.° Gr. 1 di composto canfoidrazinico venne disciolto in 25 c.c. di cloruro d'acetile e si fece bollire il miscuglio a ricadere per un'ora. Distillato il cloruro d'acetile, si operò sul residuo bruno rossastro la distillazione in corrente di vapor d'acqua che non asportò nulla; la massa diventò verde e rimase in forma di goccioline che a freddo solidificarono. Questa resina polverizzata fu disciolta nell'alcole, donde l'acqua la riprecipitò finamente divisa e bastarono per raggrupparla in piccoli fiocchi poche goccioline di una soluzione acquosa di cloruro di calcio; così fu filtrata, lavata alla pompa e, seccata sull'acido solforico nel vuoto; diede all'analisi di azoto il seguente risultato: gr. 0,1687 di sostanza diedero c. c. 18 di Az alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 756<sup>mm</sup>, quindi in 100 p.

	trovato
Az	12,43.

• Un composto della formola  $C^{10}H^{14}(N^2C^6H^5COCH^3)^2$  richiede 13,02 % di Az. Per assicurarmi che si trattava in realtà di un derivato acetilico, non completamente puro, operai sulla resina la reazione dell'anidride arseniosa e quella dell'acido solforico concentrato ed alcole; ottenni nel 1° caso formazione di cacodile, e nel 2° di etere acetico. Trattando inoltre la resina con idrato potassico e sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo non trasporta nemmeno tracce di anilina e resta indietro il composto canfoidrazinico primitivo inalterato. Non avendo ottenuto da queste reazioni la formazione del nitrile, ho tentato l'idrogenazione diretta del composto canfoidrazinico per aver la base  $C^8H^{12}(CN^2NH^2)^2$ , secondo l'equazione:



• L'idrogenazione è stata eseguita nelle condizioni seguenti:

• 1.° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole e riscaldata all'ebollizione in apparecchio a ricadere, venne poco per volta addizionata di gr. 5 di sodio. Parte della sostanza si resinificò, parte riprecipitò inalterata dall'alcole per aggiunta di acqua; dall'insieme la corrente di vapor d'acqua non asportò nulla.

• 2.° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole, venne addizionata lentamente di amalgama di sodio al 5 %, mantenendo il miscuglio freddo e lievemente acido per acido acetico. Separato il liquido dalle resine, fu trattato con alcali e sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale anche questa volta non passarono nemmeno tracce di anilina e restò indietro porzione del composto primitivo inalterato. Si ottengono gli stessi risultati operando con amalgame di sodio al 2 %.

• Si può concludere da queste esperienze come il comportamento chimico dell'idrazone  $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$  sia molto diverso da quello de' composti  $C^{10}H^{16}C^6H^5N^2H$  e  $C^{10}H^{13} \begin{array}{l} \diagdown C^6H^5N^2H \\ \diagup C^6H^5N^2H \end{array}$  ottenuti dal prof. Albiano.

• Volli finalmente tentare sul nuovo composto canfoidrazinico la reazione di Bayer e Zincke, secondo i dettagli di L. Gattermann e R. Hölzle (Ber. d. chem. Ges. Vol. XXV, pag. 1074-1892), allo scopo di ottenere un idrocarburo clorosostituito. Disciolsi in un matraccio gr. 60 di solfato ramico puro, e, quando il miscuglio bolliva, vi feci cadere a gocce per mezzo di un imbuto a robinetto, gr. 3 di composto canfoidrazinico disciolti in acido cloridrico concentratissimo. Si svolsero circa 150 c. c. di gas azoto (Teor. = c. c. 388 a 0°), misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 760<sup>mm</sup>; il miscuglio si resinificò profondamente e, sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo trasportò solo tracce di un olio giallo dell'odore de' terpeni.

• La formazione dell'idrazone  $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$  in quantità teorica dimostra che nella  $\beta$ -bibromocanfora si conserva il gruppo carbonilo, mentre

non sembra essere lo stesso per l' $\alpha$ -bibromocanfora, che per azione della fenilidrazina, si riduce a monobromocanfora.

Ossidazione della  $\beta$ -bibromocanfora.

\* Se la  $\beta$ -bibromocanfora si ossida con permanganato potassico in soluzione acida, in modo che per un peso molecolare di  $\beta$ -bibromocanfora reagiscano 3 atomi di ossigeno, essa viene bruciata completamente trasformandosi in acido carbonico.

\* Difatti da 1 gr. di  $\beta$ -bibromocanfora, sciolta in 40 c. c. di acido acetico e bollita con gr. 0,6 di permanganato potassico fino a completa decolorazione della soluzione, non si ebbe altro che  $\beta$ -bibromocanfora inalterata (gr. 0,62), fusibile a  $115^{\circ},5$  e nella soluzione acida era passata una piccola quantità di bromo, corrispondente a gr. 0,35 di  $\beta$ -bibromocanfora.

\* In soluzione alcalina l'ossidazione pare meno profonda, ma non ho potuto isolare nessun composto definito.

\* Ho provato dapprima che l'idrato potassico acquoso in soluzioni di diversa concentrazione (1 p. per 1 p. d'acqua e 1 p. per 5 p. d'acqua) trasforma la  $\beta$ -bibromocanfora in acido canfolenico. Perciò nell'ossidazione ho evitato l'impiego di una grande quantità d'idrato alcalino e l'ho compiuta in queste precise condizioni:

gr. 10 di  $\beta$ -bibromocanfora furono sospesi in 50 c. c. di acqua e si aggiunsero a poco a poco gr. 10 di permanganato potassico (calc. = gr. 9,8) sciolti in 450 c. c. di acqua; si riscaldò il miscuglio ad  $80^{\circ}$ - $90^{\circ}$  agitando continuamente. Ad intervalli vennero aggiunti, uno alla volta, c. c. 7 di una soluzione acquosa d'idrato sodico, privo di cloruri, al 5,8 %. Dopo 12 ore il liquido era completamente decolorato; venne ridotto a 575 c. c. e 10 c. c.

di questa soluzione richiesero c. c. 4,50 di  $\text{Ag} \frac{4}{10}$ , quindi

	trovato	calc. per gr. 10 di $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^2\text{O}$
Br	2,07	5,16

cioè circa la metà della  $\beta$ -bibromocanfora adoperata erasi ossidata.

\* Il biossido di manganese, raccolto a freddo su filtro, venne trattato con alcoole che asportò gr. 6,5 di  $\beta$ -bibromocanfora inalterata, fondente a  $115^{\circ}$ . Il liquido alcalino, rimasto limpido dopo trattamento con acido solforico, fu agitato ripetutamente con etere, che estrasse gr. 3,1 di sostanza liquida densa, cui erano miste tracce di altra sostanza cristallina. Per vedere di ossidare tutta la  $\beta$ -bibromocanfora, in due altre preparazioni si adoperò una quantità doppia di permanganato. 10 c. c. del liquido alcalino, ridotto a 1211 c. c.,

richiesero c. c. 7,1 di  $\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ , quindi

	trovato	calc. per 20 gr. di $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^2\text{O}$
Br	6,87	10,32



• La reazione era proceduta quindi nello stesso senso della precedente. Da queste due preparazioni si ottennero gr. 7,4 di sostanza acida, dello stesso aspetto di quella ottenuta nella 1ª preparazione, e alla quale venne quindi riunita.

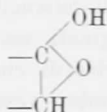
• Gli acidi estratti costituiscono uno sciroppo, colorato leggermente in rosso, solubile nell'acqua. La soluzione acquosa, addizionata di ammoniaca in leggero eccesso e bollita per 3 a 4 ore con soluzione di cloruro di bario, non lascia depositare che una traccia di sostanza resinosa, ma nessun sale cristallino insolubile (assenza di acido canforonico).

• Ripristinati gli acidi ed estratti con etere, si salificarono con  $\text{Ba}(\text{OH})^2$  e la soluzione acquosa si trattò con alcole, che precipitò un sale contenente 41,62 % di bario e che con nitrato di piombo dava un sale contenente il 57,22 % di piombo.

• Dalla parte solubile nell'alcole acquoso si ebbe un sale baritico, che conteneva il 34,60 % di bario.

#### Azione della fenilidrazina sull'acido canfolenico.

• L'acido canfolenico viene considerato da H. Goldschmidt (Ber. vol. XVII, pag. 2717) come un vero acido organico, contenente la catena carbossilica, mentre I. Kachler e F. V. Spitzer (Ber. vol. XVII, pag. 2400) lo ritengono un composto, a tipo fenolico, contenente cioè l'aggruppamento



o, molto probabilmente, in seguito alle esperienze descritte nella prima parte di questa Nota, contenente l'aggruppamento  $\begin{array}{c} \text{—CHOH} \\ | \\ \text{—CO} \end{array}$ , perchè nella  $\beta$ -bibromocanfora, dalla quale l'acido canfolenico deriva, c'è il gruppo carbonilo.

• Nel 1º caso la fenilidrazina avrebbe dato in prima fase di reazione il sale corrispondente, mentre, ammessa la formola chetonica, si sarebbe dovuto ottenere subito un idrazone con eliminazione di acqua.

• Feci perciò reagire la fenilidrazina sull'acido canfolenico, ottenuto dalla canforossima e rettificato.

• 1 gr. di acido canfolenico si discioglie in 2 c.c. di benzina del petrolio (punto d'ebollizione 30°-100°) e vi si aggiungono gr. 0,6 (calc. 0,7) di fenilidrazina disciolti in 2 c.c. della stessa benzina e il miscuglio si tiene nel vuoto sopra trucioli di paraffina. Si ottengono così de' cristalli aciculari, disposti a ventaglio o a raggiera, insolubili nell'acqua, e che, purificati tra carta, fondono a 48°,5-49°,5.



« All'analisi di Az, C e H ebbi i seguenti risultati:  
gr. 0,2452 di sostanza diedero c.c. 20,99 di Az. alla temperatura di 7°,25  
ed alla pressione barometrica di 755<sup>mm</sup>.  
gr. 0,2020 diedero gr. 0,5158 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,17 di H<sup>2</sup>O, quindi in 100 p.

	trovato	calc. per C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N <sup>2</sup> H <sup>2</sup>
N	10,40	10,14
C	69,60	69,56
H	9,3	8,69

« Il canfolenato di fenilidrazina, riscaldato sopra il suo punto di fusione (50°-100°) perde di peso e si trasforma in una resina vischiosa.

« Se la reazione fra l'acido canfolenico e la fenilidrazina ha luogo a caldo, accade violenta e si ha sviluppo di ammoniaca ».

### Chimica. — Dosamento del Cromo nei prodotti Siderurgici.

Nota di G. GIORGIS (1), presentata dal Corrispondente BALBIANO.

« Dacchè M. Fremy fece notare le buone qualità che il cromo comunica all'acciajo, questo metallo prese un posto nella metallurgia del ferro e molti studi vennero fatti sull'argomento.

« Il dosamento del cromo per conseguenza veniva ad assumere una grande importanza e si spiega quindi come diversi metodi siano stati studiati e proposti.

« Se si tratta di determinare il cromo in un prodotto siderurgico che ne contenga una quantità rilevante, allora i metodi per pesata si prestano abbastanza bene; non così nel caso di un acciaio in cui il cromo raggiunge al massimo l'1 1/2 od il 2 %, con un minimo di una frazione di unità; nel qual caso un errore realmente piccolo, viene ad aumentare di molto; d'altra parte pei metodi per pesata occorre un tempo sempre considerevole ed una perizia non comune.

« Queste ultime considerazioni furono quelle che indussero diversi autori a tentare di applicare a tale dosamento i processi volumetrici.

« Avendo avuto occasione di studiare anch'io l'argomento, ne descrivo uno che mi ha dati ottimi risultati.

« Il mio metodo è basato sulla reazione osservata da Reynoso e così da lui espressa (2):

« Si l'on ajoute à une dissolution de sesquioxide de chrome dans l'hydrate de potasse, une dissolution de hypermanganate de potasse, il se forme du chromate de potasse et il se sépare de l'hydrate de sesquioxide de manganèse ».

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) H. Rose, *Traité de Chimie analytique*. Analyse qualitative, I, pag. 362.