

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua, facilmente solubile in alcool, benzolo, cloroformio, acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione giallo verdastra.

*4-5-dimetossi-2-ossi-desossibenzoina.* — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito, da cui potemmo infine ottenerlo in foglie bianche fusibili a 94°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2020	:CO <sub>2</sub> gr. 0,5210	:H <sub>2</sub> O gr. 0,1077
Donde per cento Trovato:	C 70,34	:H 5,92
per C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Calcolato:	C 70,58	:H 5,88

La sostanza è poco solubile nell'acqua anche bollente, molto facilmente solubile nell'etere, acetone, cloroformio, alcool, benzolo; a caldo si scioglie un poco anche nell'etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

**Chimica.** — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del « Bupleurum fruticosum ».* Nitrosocloruri<sup>(1)</sup>. Nota di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

I primi tentativi per ottenere dei composti dall'essenza del *Bupleurum fruticosum*, per mezzo dell'azione del cloruro di nitrosile, furono fatti nello scorso anno da uno di noi e G. Sanna (Gazz. Chim. It.).

In questi tentativi si seguì principalmente il metodo indicato dal Wallach (Ann., 253, pag. 110), al quale si portarono anche varie modificazioni; ma il prodotto della reazione non si riuscì ad isolare che in minima quantità, perchè si decomponeva subito, dando luogo, fra l'altro, alla formazione di un composto carbonilico, di formola C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, il cui semicarbazone fondeva a 197-198°.

Si attribuì questo insuccesso all'imperfetto frazionamento dell'essenza integrale, nella quale tutto faceva prevedere un grande numero di componenti, e probabilmente la presenza di più terpeni. D'altra parte, non si poteva fare a pressione ordinaria la distillazione frazionata di grandi masse di essenza, per la rapida polimerizzazione del suo costituente principale, nè cogli apparecchi finora in uso si poteva eseguire nel vuoto, perchè si prestano solo per piccole quantità; fu perciò da noi ideato e costruito un apparecchio (Rend. Acc. Lincei), che ci permise di ottenere l'intento, cioè di di-

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

stillare in una sola operazione, nel vuoto, da 4 a 5 litri di essenza, ricavandone un numero molto grande di frazioni senza interrompere mai l'operazione.

Dividemmo l'essenza, coobando opportunamente, in 17 frazioni, delle quali furono bene definite le costanti fisiche e chimiche (vedi Nota antecedente).

Il tentativo su accennato, ed altri, furono da noi ripresi quest'anno, operando sulle singole frazioni, nel dubbio che nelle prove antecedenti non si fossero ottenuti dei composti cristallini, per aver agito sopra dei miscugli di numerosi componenti; ma le prove col cloruro di nitrosile, ripetute col metodo del Wallach usato per il carvene, su qualcuna delle frazioni, non ci dettero migliori risultati delle precedenti.

Infatti, disciolti 5 cmc. di essenza in 12 cmc. di acido acetico, si addizionarono dapprima con 7 cmc. di nitrito di amile, indi, raffreddati con un forte miscuglio frigorifero, vi si fecero gocciolare 12 cmc. di un miscuglio a volumi eguali di acido acetico glaciale e di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente, per tutta la durata dell'operazione.

Aggiungendo poi 5 cmc. di alcool etilico, si ebbe sempre la precipitazione di una piccolissima quantità di nitrosocloruro (gr. 0,05), bianco, minutamente cristallino, dal punto di fusione 91-92°.

Questo, all'aria, si altera dando una materia rossastra, di odore ricordante quello delle cimici selvatiche.

Sul filtrato, che dapprima è verde, come pel carvene, ma rapidamente diventa rosso, con forte sviluppo di gas e riscaldamento notevole, si fecero vari tentativi per ottenere l'isolamento dell'eventuale prodotto della reazione, ma si ottenne sempre un prodotto rossastro, vischioso, di odore simile a quello del nitrosocloruro in decomposizione.

Non potendo quindi attribuire ancora all'incompleto frazionamento il risultato negativo della operazione, tentammo ancora col modificare il metodo del Wallach, e solo dopo varie prove riuscimmo ad ottenere quantità notevoli di precipitato bianco, minutamente cristallino, che era il nitrosocloruro cercato.

Nel nostro metodo furono semplicemente aboliti l'acqua e l'acido acetico e fatta l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, come appresso descriviamo.

Cmc. 5 di essenza vengono sciolti in 20 cmc. di alcool, ed al miscuglio si aggiungono, come al solito, cmc. 7 di nitrito di amile, o cmc. 11 di nitrito di etile.

Nel miscuglio, *molto bene raffreddato*, e mantenuto in costante agitazione, si fanno gocciolare cmc. 8 $\frac{1}{2}$ -9 di alcool a 96°, saturato a temperatura ordinaria con HCl secco, che volta a volta si deve titolare, ed aggiungere in quantità equivalente a quella dell'acido cloridrico acquoso impiegato dal Wallach. Quando circa da  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{3}$  dell'acido cloridrico è aggiunto, il nitro-

socloruro comincia a separarsi dalla massa. A reazione finita, si aggiungono nel miscuglio 15 cmc. di alcool freddo e si lascia il tutto ancora nel miscuglio frigorifero, agitando la massa per altri 10-15 minuti. In tal modo si aumenta la resa in prodotti cristallini, che varia da grammi 0,4-0,5 a 1,25, a seconda delle frazioni usate, per cmc. 5 di essenza.

La resa non varia sostituendo l'alcool metilico all'etilico ed è uguale col nitrito di amile o di etile.

Questo metodo fu da noi usato parallelamente per il carvene e per l'essenza, comparativamente col metodo del Wallach; ma, mentre quest'ultimo per il carvene dà ottimi risultati, e risultati negativi per la nostra essenza, il metodo da noi seguito dà buoni risultati colla nostra essenza e meno buoni per il carvene, poichè da 5 cmc. di carvene, col metodo di Wallach, si ottengono gr. 5 di nitrosocloruro, mentre coll'acido cloridrico alcoolico se ne hanno solo due.

*Azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza.* — L'azione del cloruro di nitrosile colla nostra modificazione, fu fatta simultaneamente sulle diverse frazioni dell'essenza. I risultati furono simili, variando solo la resa in prodotto cristallizzato.

Questa va crescendo col progredire delle frazioni.

Infatti, per ogni 5 cmc. di essenza si ebbe:

Fraz. N.	Potere rotat.	Grammi di nitrosocloruro raccolti
1	+ 53° 37	0,4740
4	+ 48° 32	0,6592
8	+ 39° 94	1,0162
12	+ 30° 01	1,2667.

Notiamo in proposito, come i poteri rotatorii di queste frazioni vanno decrescendo dalla prima alla 17<sup>a</sup>, ma non possiamo ancora dire quale rapporto vi sia fra questo dato e la resa.

*Studio preliminare del nitrosocloruro.* — Il nitrosocloruro da noi preparato ha l'aspetto del tutto simile a quello del carvene, del pinene, ecc. Preparato di fresco, è bianco, debolmente azzurro, leggero, minutamente cristallino. È solubilissimo in cloroformio, poco negli altri solventi, specialmente nell'alcool etilico e metilico. Quantunque quasi insolubile nell'alcool etilico, ha per questo una specie di affinità fisica, giacchè se ne imbeve al punto da esser difficile avernelo completamente esente, anche lasciandolo a lungo in corrente di aria e nel vuoto.

In queste condizioni si altera dapprima rapidamente, ma l'alterazione poi si arresta o procede molto lentamente, lasciando un prodotto rossastro,

abbastanza stabile. Quando non è ben lavato si altera molto più rapidamente, diventa rossastro e pastoso, assumendo il disgustoso odore su ricordato.

A volte invece diventa rosso bruno ed assume allora un odore più penetrante e disgustoso, del tutto dissimile dal precedente.

Le soluzioni cloroformiche, specialmente se contengono un poco di alcool, in poche ore diventano rosso-brune, assumendo il solito odore.

Per questa sua alterabilità, riesce difficile fissare con esattezza le proprietà fisiche del prodotto integrale.

*Proprietà fisiche.* — Il punto di fusione del nitrosocloruro greggio varia notevolmente collo stato di purezza. Esso va da 80° a 97°, fissandosi per lo più fra i 92° e i 94°.

Si decompone molto rapidamente quando è riscaldato, quasi con esplosione, e lascia un liquido rossastro, del solito odore. Nella decomposizione così determinata, si sviluppa acido cloridrico; nel residuo pastoso resta del cloruro ammonico.

Il potere rotatorio del nitrosocloruro greggio delle varie frazioni, come si trova dopo averlo seccato comparativamente sopra acido solforico e parafina, è, in soluzione cloroformica, il seguente:

N.	Potere rotat. frazione	Concentr.	Deviaz. col tubo di 200 mm.	Potere rot. specifico.
1	+ 53°,37	1,90	— 7°,70	— 202°,63
4	+ 48°,32	1,86	— 7°,70	— 206°,98
8	+ 39°,44	1,82	— 7°,42	— 203°,84
12	+ 30°,01	1,93	— 8°,13	— 210°,60
17	+ 19°,01	3,73	14°,64	— 196°,2

Come si vede, l'esame dei poteri rotatorii, come pure il fatto che il punto di fusione è costante, ci portano a concludere che si tratti sempre dello stesso nitrosocloruro o dello stesso *miscuglio di nitrosocloruri*, non ostante si parta da frazioni che differiscono per potere rotatorio. Notevole pure il fatto, che da frazioni destrogire, si giunga sempre a nitrosocloruri levogiri, l'opposto cioè di quanto avviene per il carvene.

*Scissione del nitrosocloruro integrale.* — Come è noto, il Wallach dimostrò che, partendo da un solo terpene, destro o levogiro (Limonene, Fellandrene  $\alpha$  e  $\beta$  ecc.), si formano normalmente, col cloruro di nitrosile o coll'acido nitroso ecc., due composti, stereoisomeri,  $\alpha$  e  $\beta$ , che differiscono solo per le proprietà fisiche, cioè per punto di fusione, potere rotatorio, solubilità specifica in cloroformio, acetone ecc.

Nel nostro caso, essendo partiti da prodotti di potere rotatorio così differente, ed evidentemente da miscugli di terpeni, era ancor più probabile che il nitrosocloruro ottenuto fosse un miscuglio di due o più componenti; perciò, seguendo sistematicamente il metodo usato dal Wallach per il ni-

troscoloruro del carvene (Ann., 252. pag. 112), tentammo la divisione del nostro prodotto utilizzandone l'eventuale differenza di solubilità delle due frazioni nel cloroformio, nel modo seguente:

Si sciolgono gr. 3,5 di nitrosocloruro in 5 cmc. di cloroformio secco, facendolo digerire a freddo per qualche minuto, ed aggiungendo a poco a poco un'eguale quantità di solvente.

La massa, dapprima pastosa, diventa molle, ed allora si filtra a pressione e si lava con un poco di cloroformio e poi con alcool metilico.

Al filtrato si aggiungono cmc. 30 di alcool metilico, che precipitano rapidamente il nitrosocloruro disciolto.

Si ottengono così due frazioni, che lavate con alcool metilico e seccate, pesano rispettivamente:

gr. 1,6234 la meno solubile, che, analogamente a quanto fa il Wallach per il carvene, chiameremo  $\beta$ ;

gr. 1,4577 la più solubile.  $\alpha$ .

Il liquido da cui si separa l' $\alpha$ , è rosso, e rapidamente diventa più scuro, acquistando il solito odore.

La frazione  $\alpha$  fonde a 101-192°; la  $\beta$  a 100-101°.

Al polarimetro diedero i seguenti risultati in soluzione cloroformica:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Nitrosoclor. integr.	1,9	— 8° 70	— 202° 63
$\alpha$	1,66	— 8° 14	— 245° 18
$\beta$	1,66	— 8° 63	— 259° 93

L'operazione si ripeté sopra una quantità maggiore, con procedimento perfettamente analogo. Si ottennero anche qui due frazioni.  $\alpha$  e  $\beta$ , i cui poteri rotatorii sono:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Integrale	1,53	— 6° 21	— 202° 41
$\alpha$	1,521	— 7° 04	— 231° 42
$\beta$	1,528	— 7° 36	— 242° 10

L'aumento del potere rotatorio delle due frazioni anche sul prodotto greggio è da noi attribuito al fatto che questo è sempre un poco alterato, e che il prodotto di decomposizione è otticamente attivo, ma destrogiro.

Già si vede da questa prima separazione, come ci siano costantemente due frazioni che differiscono fra loro per potere rotatorio, e come la  $\alpha$  sia meno attiva della  $\beta$ . Proseguendo la separazione sulle due frazioni, cioè sciogliendo in cloroformio e precipitando con alcool, più volte, si è riusciti

ad ottenere due nitrosocloruri,  $\alpha$  e  $\beta$ , di diversissima solubilità e potere rotatorio:

$\alpha$	$\alpha_D = -175^\circ$	punto fus. 101-102°
$\beta$	$\alpha_D = -285^\circ$	" " 100-101°.

Si può quindi ritenere senz'altro, che esistano, nel miscuglio di nitrosocloruri da noi preparato, *almeno* due nitrosocloruri, vicinissimi per punto di fusione, ma diversi per potere rotatorio e per la solubilità nel cloroformio.

Il nitrosocloruro meno solubile,  $\beta$  (p. f. 100-101°), ha un potere rotatorio più elevato di quello più solubile,  $\alpha$  (p. f. 101-102°), al contrario di quanto avviene per il nitrosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 151).

Una certa differenza si nota pure nelle forme cristalline, di cui si farà a suo tempo uno studio. Da soluzioni cloroformiche, precipitando con alcool metilico, si ha la forma  $\alpha$  cristallizzata in laminette rombiche più o meno allungate, mentre la forma  $\beta$  è in laminette triangolari, modificate anche in trapezoidi od in esagoni.

Ma le maggiori differenze si hanno nel potere rotatorio e nelle solubilità in cloroformio. Un grammo di  $\alpha$  si scioglie in poche gocce di solvente, mentre la stessa quantità di  $\beta$  non si scioglie in una quantità quintupla di questo.

*Analisi del nitrosocloruro greggio.* — L'analisi del nitrosocloruro porta a dati molto vicini al calcolato per  $C_{10}, N_{16}NOCl$ , che dà una percentuale di cloro del 17,59.

Sostanza gr. 0,2308	$\frac{AgNO_3}{10}$	consumati cmc.
pari a Cl, 0,04119		Cl% 17,3.

Nella combustione colla calce si osserva lo sviluppo di vapori acri, a reazione fortemente alcalina.

*Preparazione di grandi quantità di nitrosocloruro.* — Volendo intraprendere uno studio di questo composto, e richiedendosi perciò molto prodotto, necessitava di produrlo in grande senza diminuirne la resa, condizione indispensabile, data la rapidità con cui esso si altera subito dopo la sua preparazione.

Provando la reazione sopra 10-20 cmc. e man mano crescendo fino a 200, si ottenne sempre la medesima resa; solo, l'operazione durava necessariamente più a lungo e richiedeva una energica agitazione meccanica. L'apparecchio da noi usato è molto simile a quello descritto dal Deussen (Ann., 369, pag. 1) per il nitrosocloruro del cariofillene.

L'apparecchio consta di un grande vaso di vetro a pareti sottili, immerso in un recipiente circondato da materie coibenti, pieno di un forte miscuglio frigorifero, che porta a  $-20^\circ$  circa, con scarico d'acqua a mezzo di un sifone.

Il vaso si fissa con un anello di piombo, che gli impedisce di galleggiare o di spostarsi; ed in esso, che contiene l'essenza ed il nitrito di amile, gira rapidamente un agitatore di vetro, mosso da una piccola turbina ad acqua.

L'acido cloridrico alcoolico vi gocciola a mezzo di un robinetto e prima passa per un lungo serpentino, immerso pure in un miscuglio frigorifero, che lo riceve da un sovrapposto recipiente. Per la stessa via si fa arrivare anche l'alcool che serve, alla fine dell'operazione, alla precipitazione totale del nitrosocloruro formatosi. Per 200 cmc. di essenza l'operazione dura circa due ore. Non conviene accelerare, perchè il raffreddamento non sarebbe possibile, mentre esso ha una grandissima influenza sulla resa; nè conviene rallentare di più, per il fatto che il nitrosocloruro, che comincia a precipitare quando un terzo circa dell'acido è disceso, per una lunga permanenza nelle acque madri, comincierebbe a decomporsi.

Con questo metodo la resa è presso a poco la medesima. Per 200 cmc. di essenza, si usarono:

Nitrito di amile . . . .	cmc. 280
Alcool solvente . . . .	" 500
Acido cloridrico alcoolico .	" 360
Alcool per precipitare . .	" 200

I cmc. 360 di alcool cloridrico corrispondevano a 240 di acido cloridrico acquoso. Dalla 12<sup>a</sup> frazione, che ci servì principalmente, avendone una proporzione maggiore rispetto alle altre, si ottennero circa 50 grammi di nitrosocloruro secco.

Chimica. — *Influenza degli auxocromi su la fototropia* <sup>(1)</sup>.  
Nota di M. PADOA e L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In questi ultimi tempi è stato notato che quegli stessi gruppi che determinano il colore o ne aumentano l'intensità (auxocromi), esercitano anche una influenza su altre proprietà, quali la luminescenza e la fluorescenza <sup>(2)</sup>. Per questa ragione abbiamo pensato di ricercare se l'introduzione di auxocromi nelle sostanze fototrope abbia qualche influenza sulla comparsa o sulla intensità della fototropia.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Cfr. H. Kauffmann, *Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen* (Stuttgart, 1904); *Die beziehungen zwischen fluorescenz und chemischer Konstitution* (Stuttgart, 1906); *Die Auxochrome* (Stuttgart, 1907). H. Ley, *Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution* (Leipzig, 1911).