

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

Chimica. — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocumina.* Nota III di L. FRANCE-  
SCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio BALBIANO,

Il nitroso cloruro che si ottiene per azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (R. Acc. L.) non si altera sensibilmente nell'acqua fredda e lo si riottiene pressochè inalterato, restando bianco anche dopo alcune settimane. Bollito con acqua, si mantiene pure bianco, perde tuttavia un poco del suo cloro. Il punto di fusione, dopo questo trattamento, scende a 92°.

Lo stesso avviene in una soluzione di acido ossalico, dalla quale si separa senza aver perduto tutto il cloro, e fonde poi a 90-92°.

Con soluzione di carbonato sodico, si decompone all'ebullizione, ma piuttosto lentamente, dando una pasta rosso-bruna.

Con acido acetico sia concentrato che diluito, a freddo si decompone lentamente, assumendo un colore rosso.

A caldo si decompone molto violentemente verso 80°, dando prodotti di cui diremo più avanti. Scaldato al punto di fusione si decompone, sviluppando acido cloridrico ed odore acre, irritante.

Decomponendosi a secco o nelle soluzioni, libera del cloruro ammonico, derivante dal cloridrato di idrossilammina che si elimina.

Reagisce coll'anilina, con la piperidina e l'idrossilammina e con l'alcolato sodico.

DECOMPOSIZIONE CON ACIDO ACETICO. — La decomposizione più interessante che finora seguimmo, per il nostro nitrosocloruro, è quella che si produce con acido acetico nel modo seguente:

Grammi 14 di nitroso cloruro integrale, purificato lavandolo ripetutamente con alcool e finamente diviso, sono introdotti in una bevuta con 10 cmc. di acido acetico e 30 cmc. di acqua. Si scalda lentamente a bagno-maria.

Dopo alcuni minuti si inizia in vari punti della massa del nitroso cloruro un arrossamento, seguito da una violenta decomposizione, accompagnata da un forte sviluppo di gas (Acido cloridrico per la massima parte).

La massa diviene vischiosa e rossa e galleggia sull'acqua acida.

Questo prodotto si distilla in corrente di vapore. Si raccolgono così gr. 5  $\frac{1}{2}$  di olio giallo, di odore fortemente pungente, poco meno denso dell'acqua, il cui indice di rifrazione è 1,5075.

Restano indietro, insolubili nell'acido acetico diluito, circa gr. 6 di una pece rossa, che col raffreddamento diventa friabile. Essa è pressochè insolubile in acqua, poco solubile in alcool, molto invece in etere, etere di petrolio, cloroformio, ma da questi solventi e dai loro miscugli, non si poté mai avere cristallizzata. Contiene un poco di Cloro. Seccata su acido solforico a lungo, si può ridurre in polvere, che fonde 68°. È composto azotato. L'analisi diede:

1<sup>a</sup> Sostanza gr. 0.2920.

CO<sub>2</sub> gr. 0,7548.

H<sub>2</sub>O gr. 0,2478. Corrispondenti a C% 70,47 — H% 9,42 2<sup>a</sup> Sostanza gr. 0.3658.

N gr. 24,3; H = 757; T = 29°; pari a N gr. 0,028 — N% 7,65.

La soluzione acetica, separata dalla massa suddetta, resa alcalina con carbonato di sodio, ne precipita ancora piccola quantità, mentre il carbonato trattiene disciolta una piccola quantità di un prodotto acido, che si può avere saturando la soluzione con acido cloridrico. È un precipitato bianco, che annerisce all'aria e diventa pecioso.

L'olio giallo che distilla in corrente di vapore è quello che ci interessa ora. Si tratta dapprima con bisolfito sodico.

Mettendo gr. 5 di questo olio con circa grammi 30 di una soluzione di bisolfito al 40 %, aggiungendo un poco di alcool, si ha *istantaneamente* un bellissimo precipitato, biancastro, del bisolfito di un composto carbonilico.

Si lascia il tutto a sè per 3-4 giorni, al fine di avere una completa precipitazione, indi si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con poca acqua e quindi con alcool. Il precipitato, che diventa bianchissimo, pesa circa grammi 1,4.

Dal filtrato si separa, per aggiunta di acqua, un olio più leggero dell'acqua, il cui indice di rifrazione è: 1,4836 e che non si combina ulteriormente trattato con bisolfito sodico, nè reagisce col cloridrato di semicarbazide.

Il bisolfito si decompone con carbonato sodico e si distilla l'olio che si forma in corrente di vapore. Si ha così un olio (gr. 0,7) incolore, meno denso dell'acqua, il quale preparato di fresco ha un odore assai gradevole che, a grande diluizione, ricorda quello dell'aldeide cinnamica. Esso però col tempo ingiallisce alquanto e l'odore si modifica e ricorda allora quello di alcuni Rincoti. (*Tingis piri*, *Coreus marginatus*, ecc.). Dà facilmente un semicarbazone.

Le acque madri del bisolfito, estratte prima con etere, poi trattate con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore, e danno così circa gr. 0,5 di un olio incolore meno denso dell'acqua, il cui odore e gli altri caratteri,

come l'indice di rifrazione, il punto di fusione del semicarbazone, sono identici a quelli del precedente avuto dal bisolfito.

Trattato a sua volta con bisolfito sodico, dà un prodotto cristallino, perciò si può ritenere che il prodotto carbonilico è unico, solo il suo bisolfito è alquanto solubile in acqua.

Il fatto che quest'olio colora rapidamente il reattivo di Schiff, che riduce la soluzione ammoniacale di nitrato di argento e l'ossido di argento sospeso in acqua, che si combina *istantaneamente* col bisolfito sodico, col cloridrato di semicarbazide e le idrazine, ci condussero a ritenerlo, come realmente è, un'aldeide più che un chetone.

**COSTANTI FISICHE DELL'ALDEIDE.** — La densità della nostra aldeide, per una temperatura di 13°, è di 0,9825.

Il suo indice di rifrazione va da 1,5280 a 1,5305 (nelle diverse preparazioni, il dato che più spesso abbiamo avuto, è, in media, 1,5280). Rifrazione molecolare, 46,99 Calcolato per un'aldeide  $C^{10}H^{14}O$   $\gamma^2$  è 45,52. È *otticamente attiva, devia il piano della luce polarizzata a destra*. Bolle, alla pressione di 15 mm, fra i 136° e 140°.

Seccata su solfato di sodio (su cloruro di calcio ingiallisce rapidamente), ed analizzata, dà:

|   |                             |                  |            |
|---|-----------------------------|------------------|------------|
| Sostanza, gr. 0,3278.                           | CO <sup>2</sup> gr. 0,9644. | H <sup>2</sup> O | gr. 0,2747 |
| Trovato   | C % 80,23                   | H %              | 9,31.      |
| Calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O | 80,00                       | 9,33.            |            |

La formola greggia corrisponde quindi per  $C^{10}H^{14}O$ , un isomero di due prodotti naturali, il Carvone e la Perilla aldeide.

Proprietà chimiche. Derivati.

**Semicarbazone.** Gr. 1 di aldeide si sciolgono in cmc. 5 di alcool e si fanno reagire colla quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, in soluzione idroalcolica. La precipitazione è immediata e quantitativa. Il prodotto ottenuto fonde a 190° 196°, ma per cristallizzazione dell'alcool metilico bollente, si ha in lamine molto belle, lucenti, di splendore argentino, che ingialliscono alla luce e fondono costantemente a 197° 198°.

**Aldazina.** ( $C^{10}H^{14}N$ )<sup>2</sup>. Si scioglie un grammo di aldeide in due o tre cmc. di alcool etilico, ed alla soluzione si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato di idrazina, in soluzione idroalcolica concentrata.

Si nota subito lo sviluppo di bollicine di gas ed un riscaldamento spontaneo, poi, quasi istantaneamente, si forma un precipitato giallo, voluminoso che si raccoglie sul filtro a pressione e si ricristallizza dall'alcool bollente, un poco diluito. Il prodotto si presenta in bellissime lamine, gialle, lucenti, piuttosto grandi, che, seccate, fondono a 111°-112°.



Analisi. Sost. gr. 0,2204. N = cmc. 18,9; H = mm. 753; T = 17°  
N = gr. 0,0215 pari a N % 9,7

Calcolato per  $(C^{10}N^{14}N^2)^2$  N % 9,4.

*Fenilidrazone.*  $C^9H^{13}CH:N^2:H.C_6H_5$ . Su di un grammo di aldeide, sciolto in alcool, si fa agire, in soluzione alcoolica la quantità calcolata di fenilidrazina. La soluzione ingiallisce un poco e si riscalda leggermente, e, se non è troppo diluita, dopo poco tempo si formano lunghi aghi bianco-giallognoli, la cui formazione si agevola aggiungendo un poco di acqua bollente fino a leggero intorbidamento. Il composto si ricristallizza come il precedente. Fonde a 123°-126°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2714. N = cmc. 27,8 (H = 760; T = 19°)  
N = gr. 0,03195; N % 11,77.

Calcolato per  $C^{16}H^{20}N^2$ : N % 11,66.

*Parabromofenilidrazone.*  $(C^9H^{13}CH:N_2:H.C^6H^4Br)$ . Operando nello stesso modo che per il fenilidrazone, si ottenne pure il parabromofenilidrazone.

Questo cristallizza in laminette poliedriche, di color giallo pallido. Fonde a 127°-129°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2100 N = cmc. 15,2 (H = 760; T = 19°)  
N = gr. 0,01747; N % 8,32.

Calcolato per  $C^{16}H^{19}N^2Br$ : N % 8,77.

Il semicarbazone, e specialmente il fenilidrazone ed il bromofenilidrazone sono fototropici. Questi ultimi esposti alla luce diventano rossi in pochi istanti e rimessi al buio, *riprendono lentamente il loro colore primitivo.*

Questa proprietà è così marcata, che potemmo stampare alcune fotografie.

Questi composti, come pure l'aldazina, sono pressochè insolubili nell'acqua fredda, un poco solubili nell'acqua calda. Nell'alcool sono abbastanza solubili a caldo, meno a freddo. Solubili invece in cloroformio, benzolo, acetone. Sono, come pure il semicarbazone, *otticamente attivi e destrogiri.*

*Ossidazione coll'ossido di argento.*

A dimostrare la natura aldeidica del composto carbonilico ed insieme per fare un'indagine sulla sua formola di costituzione, si fece l'ossidazione dell'aldeide in soluzione alcoolica, con ossido di argento, seguendo le indicazioni del Semmler. (*Aetherischen Oele*, 1°, p. 179).

Gr. 5 di nitrato di argento, si precipitano colla quantità calcolata di barite, esente da carbonato. Il precipitato, lavato accuratamente, si scioglie nella minor quantità possibile di ammoniaca, si diluisce e vi si aggiungono gr. 1,75 di aldeide, sospesa in acqua, contenente un poco di alcoole.

Si agita vivamente, in modo da fare un liquido omogeneo, indi si scalda a bagnomaria fino a 60°-70°, in un Becker, mantenendolo a questa tem-

peratura per un paio di ore ed agitando continuamente con un agitatore meccanico.

Si forma subito uno specchio sulle pareti del recipiente, e si ha precipitazione di argento metallico. Si filtra a caldo, il filtrato si scalda ancora per scacciare l'ammoniaca rimasta, si aggiunge quindi acido solforico diluito sino a reazione acida. Si ottiene in questo modo un abbondante precipitato bianco, fioccoso, che si raccoglie a pressione e ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in lunghi aghi, lucenti. È poco solubile a freddo in acqua, tanto che non le impartisce reazione acida, mentre a caldo la soluzione arrossa fortemente la carta di tornasole.

È solubilissimo in alcool, etere, ed a freddo nei carbonati alcalini. Fonde a 116°-117°. L'analisi ci dà:

Sostanza gr. 0,2401

CO<sub>2</sub> — 0,6452                      C % — 73,28

H<sub>2</sub>O — 0,1656                      H % — 7,66

Calcolato per C<sup>10</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup>            C % 73,2            H % 7,3.

L'analisi ed il punto di fusione, come altre proprietà, ci conducono a stabilire che si tratti dell'*acido cuminico*.

Ciò è provato pure dal fatto che il miscuglio in parti uguali di questo acido e di acido cuminico all'uopo preparato, presenta il medesimo punto di fusione (116°-117°).

Quindi l'aldeide che si ottiene dal nitroso cloruro del *Bupleurum fruticosum* è un'aldeide *diidrocuminica*.

Nella speranza di limitare l'ossidazione al solo gruppo aldeidico e di ottenere un acido biidrogenato, si fece quindi l'ossidazione dell'aldeide in soluzione *neutra* con ossido d'argento, dapprima sciogliendola in alcool, poi sospendendola semplicemente in acqua, come fa il Wallach per la diidrocuminaldeide che si ottiene dal nitro  $\beta$  fellantrene. (Ann. 340, pag. 5).

Si prepara col metodo indicato l'ossido d'argento, che si sospende in acqua, alla quale poi si aggiunge l'aldeide, in proporzione di una molecola per una di nitrato di argento adoperata, dopo averla emulsionata a sua volta con acqua.

Si scalda per lungo tempo a bagnomaria, senza alzare troppo la temperatura, indi si sottopone il miscuglio a una distillazione in corrente di vapore, per estrarre tutta l'aldeide non ossidata. Si aggiunge ammoniaca e si filtra. Al filtrato si aggiunge, fino a reazione nettamente acida, acido nitrico diluito. Si ha così un precipitato dell'acido formatosi, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool caldo. I risultati dell'ossidazione furono sempre gli stessi, cioè non si ottenne che *acido cuminico normale*.

Le deduzioni che si possono trarre dai fatti suesposti formeranno oggetto d'una Nota successiva.