

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCX.
1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

un molto breve intervallo di temperatura. Le curve di cristallizzazione (fig. 7) sono continue, e il loro andamento è molto simile a quello dei corrispondenti sali neutri.

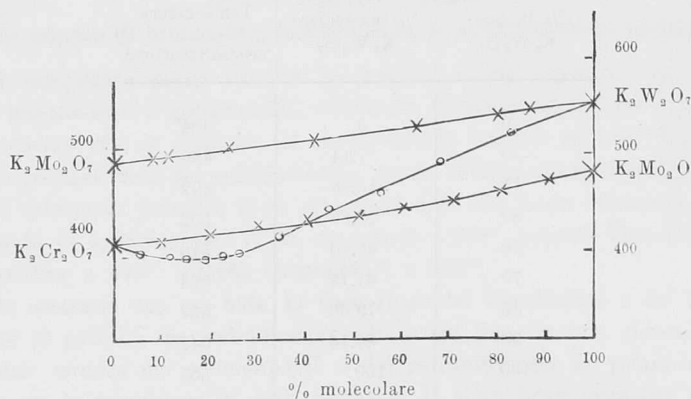


FIG. 7.

Anche tra i bicromati, bimolibdati, biwolframati, la miscibilità quindi è completa alla cristallizzazione dalle loro masse fuse.

Chimica. — *Isonitrammine terpeniche* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcuni casi ho osservato che il radicale isonitramminico viene sostituito dall'ossidrilico più facilmente degli alogeni. Infatti, facendo agire gli idrati metallici sui bis-nitroso-cloruri $[>C(Cl)-CHNO]_2$ non si è mai passati agli alcoli $>C(OH).C:N.OH$, sibbene alle ossime non sature $=C.C:N.OH$. Invece, trasformando i bis-nitrosocloruri in isonitramminossime sono potuto arrivare agli alcoli suddetti. In tal modo dall'isonitramminossima dell' α -pinene (I) ho ottenuto ⁽²⁾ con alcali diluiti e freddi l'ossima (II) di un chetone del pinene idrato.

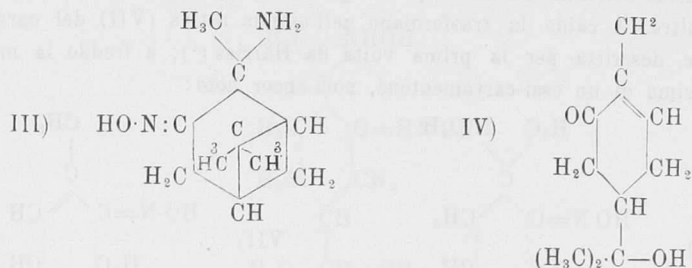
Rammento la preparazione di tale prodotto d'ossidazione del pinene, sino allora ricercato invano, perchè suppongo che esso debba essere nato in altre reazioni, ad esempio nell'azione dell'acido nitroso sulla nitrolamina (III). Se, invece, fu solamente trovato ⁽³⁾ ossididrocavone (IV) cioè

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

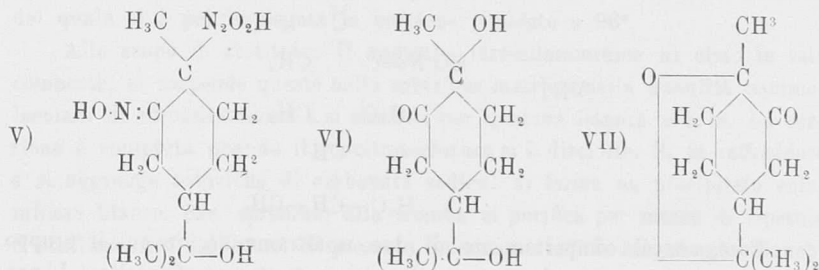
⁽²⁾ R. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5^a, pag. 747 (1910).

⁽³⁾ Leach, Journal ch. Soc. 91, 1 (1907).

può essere attribuito al fatto che il chetone del pinene idrato si trasforma tosto nell'isomero, come ho verificato, nelle condizioni della reazione ricordata.



Insieme con A. Linari ⁽¹⁾ dall'isonitramminossima dell' α -terpineolo (V), riscaldando a 100° con acqua, accanto a una chetoterpina (VI), si è avuto, per la prima volta, un chetone del cineolo (VII):



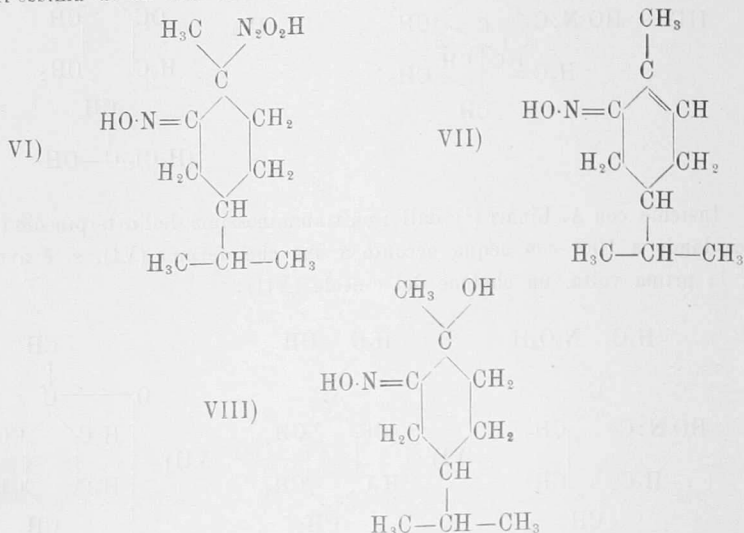
Reazioni che decorrono così pianamente mi sono sembrate di qualche utilità per la chimica dei terpeni, sui quali, molte volte, i mezzi più blandi agiscono alterando la struttura delle molecole in un modo inaspettato. Per cui, proponendomi di determinare in quali casi il gruppo isonitramminico manifesti la notevole mobilità osservata nelle iso nitrammine suddette, ho studiato ancora due di queste ultime sostanze. Mi limito qui a confrontare il loro comportamento con quello delle altre precedentemente descritte, nella fiducia di potere, proseguendo le ricerche, dedurre qualche regola.

Nelle isonitramminossime del pinene e del terpineolo (formole I e V) il gruppo isonitramminico, unito a un atomo di carbonio terziario ciclico, può essere sostituito dall'ossidrile, già per per riscaldamento con acqua, o per azione degli idrati alcalini diluiti e freddi. A caldo, invece, questi ultimi reagenti lo sottraggono come acido iponitroso e nasce un doppio legame.

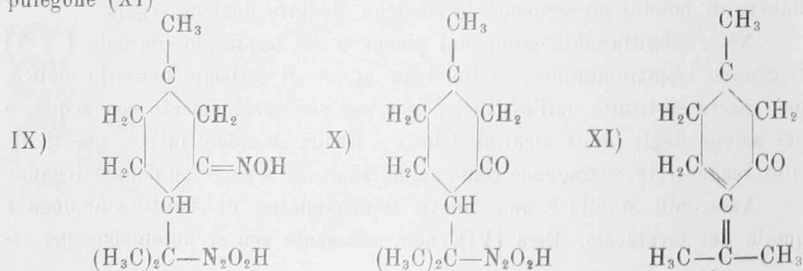
Assai più stabile è una nuova isonitrammina, di struttura analoga a quella del terpineolo. Essa (VI), non solamente non si decompone per ri-

⁽¹⁾ Gazz. ch. it., XLII, I, pag. 1 (1912).

scaldamento con acqua, ma cristallizza in gran parte inalterata dalle soluzioni acide bollenti. Gli alcali, però, agiscono su quest'isonitrammina, come sulle altre. A caldo la trasformano nell'ossima attiva (VII) del carvotanacetone, descritta per la prima volta da Harries⁽¹⁾; a freddo la mutano nell'ossima di un ossi-carvomentone, non ancor noto:



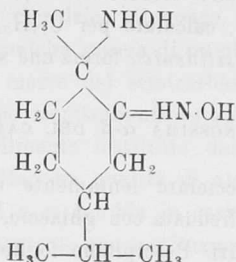
Ecco, ora, il comportamento di due isonitrammine, in cui il gruppo isonitramminico è unito ad un atomo di carbonio terziario estraciclico. L'una (IX), derivata dal mentone, non elimina in nessuna condizione il radicale suddetto. Si può riscaldare lungamente a 150° e riaverla inalterata; gli alcali rimangono senza azione; gli acidi diluiti staccano solamente il gruppo ossimico. Sembrerebbe, quindi, che la posizione del gruppo isonitramminico influisca sopra la mobilità del medesimo. Senonchè⁽²⁾, l'isonitrammina (X), che si ottiene per idrolisi dalla precedente, è di gran lunga meno stabile: disciolta nella quantità molecolare di potassa, già a 20° si trasforma in pulegone (XI)



⁽¹⁾ Berichte, 34, 1924 (1901).

⁽²⁾ Cusmano, Gazz. ch. it., XXXIX, II, 453 (1909).

IDROSSILAMMINOSSIMA α - β DEL CARVOMENTONE.



Si è preparato il carvomentone per mezzo dell'agevole processo descritto da Vavon ⁽¹⁾, facendo assorbire una molecola di idrogeno al d-limonene, in presenza di nero di platino, e si è preparato il relativo bis-nitrosocloruro, del quale si è poi impiegata la porzione fondente a 96°.

Allo scopo di sostituire il radicale idrossilamminico al cloro in tale composto, si sospende questo nella soluzione metilica nella quantità equimolecolare di idrossilammina e si riscalda per qualche istante a b. m. La reazione è compiuta quando il bisnitrosocloruro si è disciolto. Si fa raffreddare e si aggiunge soluzione di carbonato sodico: si forma un precipitato voluminoso bianco, che, spremuto alla tromba, si purifica per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'etere. Si presenta, allora, in ciuffi di lunghi aghi bianchi fondenti a 118°. L'analisi corrisponde alla formola del composto ricercato: gr. 0,1304 dettero cc. 15,0 di azoto a 10° e 761 mm.; d'onde, trovato % N 13,89, calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, 14,02.

Dalle acque madri si possono ricavare, in piccolissima quantità, l'ossima attiva del carvotanacetone, quella dell'ossi-tetraidrocarvone, che descriverò più sotto, infine due altre ossime, in bei cristalli bianchi, con i punti di fusione 120° e 160°.

L'idrossilamminossima è molto solubile negli ordinari solventi organici, negli alcali diluiti e negli acidi minerali, piuttosto concentrati. Al pari dei composti analoghi riduce a freddo il nitrato d'argento ammoniacale e il liquido di Fehling. Trattata con sali ferrici si ossida e forma una polvere gialla amorfa, assai solubile in etere e contenente ferro. Tale polvere dà la reazione di Liebermann per i composti nitrosilici e, inoltre, sbattuta in soluzione eterea, con acido cloridrico concentrato cede a questo il ferro e si cambia in una sostanza di un bellissimo colore azzurro.

L'idrossilamminossima si condensa, in soluzione alcoolica a caldo, con le aldeidi.

⁽¹⁾ Compt. R., 152, 1675 (1911).

Il *derivato benzilidenico* cristallizza dall'alcool in prismi incolori, duri che fondono a 141°. Gr. 0,1657 diedero cc. 14,0 di azoto a 13° e 752 mm.; d'onde trovato % N 10,11, calcolato per $C_{17}H_{23}N_2O_2$, 9,78.

Il *derivato p-nitro-benzilidenico* forma una sostanza gialla, polverulenta.

ISONITRAMMINOSSIMA α - β DEL CARVOMENTONE.

Si prepara facendo gocciolare lentamente una soluzione di nitrito di sodio, in una soluzione, raffreddata con ghiaccio, del cloridrato dell'idrossilamminossima descritta innanzi. Precipitano fogliette incolori, o leggermente azzurrognole, le quali asciugate all'aria fondono fra 60° e 62°. Il composto, cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in belle tavolette quadrangolari, lucenti e allora fonde a 64°. All'analisi: 1) gr. 0,2439 dettero CO_2 gr. 0,4374; H_2O gr. 0,1871. 2) gr. 0,0655 dettero N cc. 9,0 a 11° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}O_3N_3 + H_2O$
C	48,91	48,56
H	8,59	8,5
N	16,49	17,01

Come si vede, l'isonitrammina cristallizza insieme con acqua; ma per renderla anidra basta tenerla qualche tempo in essiccatore. Allora, però, diviene oleosa, e riprende l'abito cristallino solo quando si mette in contatto con acqua.

È solubile scarsamente in acqua; abbastanza in alcool e in etere. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di fenolo e di difenilammina.

Se ne sono preparati vari sali. Quelli di sodio e di potassio, che si ottengono sciogliendo l'isonitrammina nei carbonati dei detti metalli, sono facilmente idrolizzati dall'acqua. Il sale ammonico forma minuti cristalli ed è assai solubile in acqua. Il sale d'argento, ottenuto per doppia decomposizione dal precedente, è una sostanza bianca amorfa, pochissimo solubile nell'acqua e riscaldato a secco esplode.

DECOMPOSIZIONE DELL'ISONITRAMMINOSSIMA DEL CARVOMENTONE.

Se si riscalda sino all'ebollizione una soluzione acquosa del sale potassico dell'isonitramminossima suddetta si sviluppa protossido d'azoto e si forma quantitativamente l'ossima attiva del carvotanacetone (formola VII), che viene trasportata dal vapor d'acqua. Tale ossima, in grandi cristalli che fondono a 76°, fu identificata con un campione preparato dal carvotanacetone.

Nelle condizioni descritte, dunque, gli alcali sottraggono acido iponitroso e nasce un doppio legame. Per sostituire al gruppo isonitramminico

l'ossidrile non ci si può valere degli acidi, come per le isonitrammine del pinene e del terpineolo. Il composto qui descritto, dopo ebollizione con acido acetico, o anche con acido cloridrico allungato, rimane in gran parte inalterato. Si forma solamente qualche goccia di un olio fragrante, che si riconosce come carvotanacetone, per mezzo del semicarbazone. Gli acidi, quindi, agiscono debolmente sul gruppo isonitramminico e sull'ossimico: il primo, come in altri casi, viene probabilmente sostituito dall'ossidrile, ma l'ossi-carvomentone, che si forma, nella sua qualità di alcool terziario, si disidrata a causa degli acidi medesimi e si cambia in carvotanacetone.

Si può, tuttavia, giungere a una sostituzione stabile con l'ossidrile nel modo che segue:

OSSI-CARVOMENTONE.

Si discioglie l'isonitramminossima nella quantità equimolecolare di carbonato di potassio e si fa disseccare lentamente la soluzione sopra l'acido solforico. Si sviluppa protossido d'azoto e si forma il sale dell'ossima dell'ossicarvomentone. Decomponendolo con acido carbonico, si separa un olio il quale, a poco a poco, in parte cristallizza. Si lavano i cristalli con etere di petrolio e si sciolgono in questo solvente all'ebollizione. Con il raffreddamento, si depositano fogliette romboidali madreperlacee, con il punto di fusione a 102°. Analisi: gr. 0,0859 dettero CO₂ gr. 0,2037, H₂O gr. 0,0819.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ O (NOH)
C	64,67	64,78
H	10,68	10,37

Il composto si palesa come un'ossima perchè riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi; è poco solubile negli acidi diluiti, più facilmente negli alcali. Si scioglie in etere, alcool, benzolo.

Se si tenta di passare dall'ossima al chetone relativo, cioè all'ossi-carvomentone, impiegando come idrolizzanti acido solforico, o anche acido ossalico, diluiti, si perviene, invece, al carvotanacetone. Ho, però, trovato che l'acido nitroso si presta allo scopo, poichè esso, senza agire sul gruppo alcoolico, trasforma l'ossima in un composto pernitrosilico, da cui si potrà, con reagenti alcalini, passare facilmente all'ossicarvomentone.

Il *composto pernitrosilico* si prepara in modo agevole, sciogliendo l'ossima in un eccesso di nitrito etilico, e poi lasciando che questo evapori. Si ottiene un olio il quale riscaldato in soluzione acquosa-alcoolica con idrosilamina, fornisce l'ossima originaria; e, con semicarbazide, dà un *semicarbazone dell'ossicarvomentone* in aghi bianchi, duri (dall'alcool), che fondono a 172°.

SALE D'IDROSSILAMMONIO DELL'8-ISONITRAMMINOMENTONE.

Quando si mescolano, raffreddando con ghiaccio e sale, due soluzioni concentrate in alcool metilico dell'isonitrammina (formola X) e d'idrossilammina, precipita tosto una sostanza in lunghi aghi bianchi. Essiccata all'aria, fonde con decomposizione a 68°. L'analisi e il comportamento corrispondono a quelli di un sale $C_{10}H_{18}O_3N_2 \cdot H_2N.OH$. Difatti, gr. 0,2654 dettero cc. 35,5 di azoto a 10° e 764 mm., cioè il 16,57 %, mentre si calcola 17,03. D'altra parte, il composto cede facilmente a freddo idrossilammina agli acidi e agli alcali diluiti. Nel primo caso si può raccogliere l'isonitrammina primitiva; nel secondo no, chè essa tosto si trasforma in pulegone. Detto sale si conserva lungamente inalterato allo stato solido; invece si trasforma in breve tempo nell'

ISONITRAMMINOSSIMA DEL MENTONE

se disciolto in alcool o in etere, nei quali è assai solubile a temperatura ordinaria. Facendo evaporare il solvente si trova un olio il quale, però, a poco, a poco si rapprende in grossi cristalli prismatici che fondono a 77°. Il nuovo composto all'analisi dette per gr. 0,1303, cc. 20,0 di N a 11° 7 e 764,7 mm., cioè il 18,51 %, mentre per $C_{10}H_{19}O_3N_3$ si calcola N % 18,37. È un poco solubile a caldo nell'acqua; abbastanza solubile in alcool, etere, benzolo, acido acetico, dai quali tutti cristallizza bene. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di difenilammina e di fenolo. Lasciato qualche tempo in contatto con gli acidi, a freddo, conserva intatto il gruppo isonitramminico, ma elimina l'ossimico e si ripristina l'8-isonitramminomentone. A differenza di quest'ultimo, è assai stabile al calore; infatti si mantiene lungamente inalterato a 150°.

Sale potassico. — Si ottiene sciogliendo l'isonitramminossima nel carbonato di potassio. Cristallizza dall'alcool acquoso in grandi tavole incolori. Riscaldato sulla lamina di platino, oltre i 350° esplose, dando vapori nitrosi. Le analisi corrispondono alla formola $C_{10}H_{18}N_3O_3K + 2H_2O$: difatti si è trovato K % 13,0, N % 14,22; calcolato K 12,89, N % 13,87.

Sale sodico. — Cristallizza in aghi bianchi dall'acqua e alcool. Fonde a 66°; ma seguitando a riscaldare il liquido risolidifica, perdendo acqua, e a 220° fonde di nuovo con decomposizione.

Una analisi dette per esso il 13,42 % di azoto; per $C_{10}H_{18}N_3O_3Na + 4H_2O$ si calcola 13,01. Detto sale si conserva inalterato all'aria; ma in essiccatore perde acqua e si trasforma nel composto che fonde a 220°. Allora il contenuto in azoto sale al 16,31 %; calcolato per $C_{10}H_{14}N_3O_3Na$, 16,7.

Sale ammonico. — Si ottiene facendo gorgogliare ammoniaca nella soluzione eterea dell'isonitramminossima; cristallizza in prismi incolori e riscaldato a secco, verso 100° si dissocia nei due componenti.

Ringrazio il laureando sig. L. Reggianini dell'aiuto prestatomi in queste ricerche.