

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

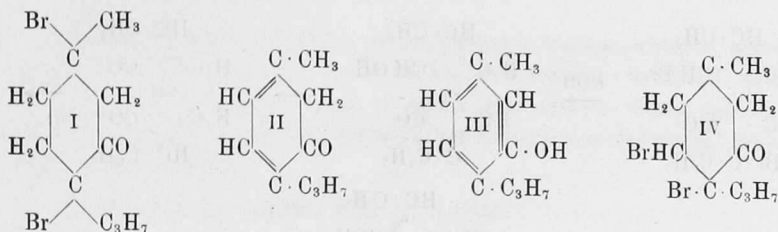
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

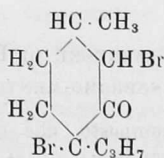
Chimica. — *La struttura del dibromomentone e una nuova sintesi della buccocanfora* (1). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il dibromomentone, ottenuto per la prima volta da Beckman e Eickelberg (2) ebbe dagli autori la formola I, come quella che spiegava assai pianamente la sua trasformazione in timolo (III), per riscaldamento con chinolina:



Beckman e Eickelberg tentarono invano di isolare il composto intermedio (II); e, del resto, oggi si dubita dell'esistenza di chetoni aliciclici con due doppi legami nel nucleo (3). D'altra parte, più di recente, Wallach e Steindorff (4) hanno trovato che anche dal dibromomentone, al quale spetta sicuramente la formola IV, sottraendo acido bromidrico, si giunge a timolo. Per tanto, la suddetta dimostrazione, accolta in qualche trattato (5), non era esauriente.

A seconda delle ricerche, che formano oggetto di questa Nota, il dibromomentone sarebbe un 2-4-bibromo-3-mentanone.



La posizione dell'atomo di bromo in 4 ci risulta dal fatto che, introducendo un secondo atomo di bromo nel 4-monobromo-mentone ottenuto da

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Istituto di studi superiori in Firenze.

(2) Berichte 29, 418 [1896].

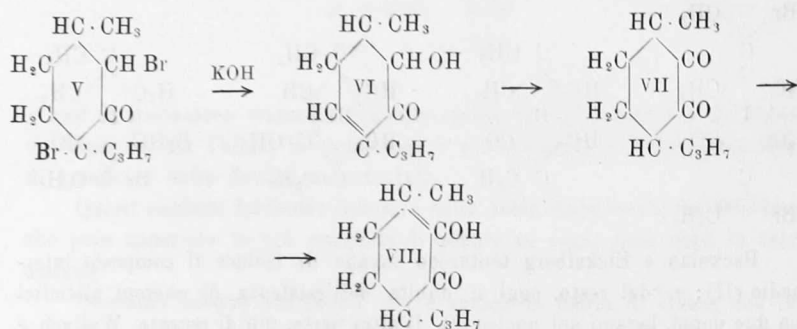
(3) Ibid., 34, 41 [1901].

(4) Centralblatt, 1903, II, 1373.

(5) Chemie der alicyclischen Verb. von Ossian Aschan, pag. 660. Braunschweig, 1905.

Kötz (1) facendo agire i vapori dell'alogeno sul chetone senza impiego di solvente, siamo pervenuti al medesimo composto che Beckman e Eickelberg hanno preparato facendo gocciolare il bromo nella soluzione cloroformica del mentone.

La posizione del secondo atomo di bromo l'abbiamo fissata nel carbonio 2, avendo osservato che il dibromentone, dibattuto a temperatura ordinaria con soluzione acquosa al 2.5 % di idrato potassico, si trasforma in buccocanfora o diosfenol, per il quale Semmler e Mac Kenzie (2) hanno dimostrato la formola VIII. La sintesi di tale componente dell'essenza delle foglie di bucco (3) (Barosma o Diosma crestata), si può quindi rappresentare



Gli alcali sottraggono l'atomo di bromo in 4. come idracido, e sostituiscono un ossidrilico a quello in 2. Il cheto-alcool non saturo VI, che così prende origine, per trasposizione molecolare, si cambia nel dichetone saturo VII. Quest'ultimo composto fu preparato da Martine (4), ossidando il benzilidenmentone; e, secondo Semmler e Mac Kenzie (loc. cit.), si trasforma facilmente in buccocanfora.

PREPARAZIONE DEL BIBROMOMENTONE DI BECKMANN E EICKELBERG
DAL 4-MONOBROMO-MENTONE (5).

Si diluisce quest'ultimo composto, che con il rendimento di circa il 40 % si ottiene col processo di Kötz e Götz (6), in quattro volte il suo peso di cloroformio e si aggiunge la quantità equimolecolare di bromo. Indi si aggiunge etere, si lava la soluzione con acqua e con soda, e si lasciano

(1) Ann., 379, 1 [1911].

(2) Berichte, 39, 1158 [1906].

(3) Letteratura cfr. ivi e Kondakow, Chem. Zeit., 30, 1090 [1906].

(4) Ann. de Chim. et de Phys. [8], 3, 49 (1904).

(5) Ringrazio la Ditta Schimmel di Miltitz per il dono di mentone, che assai cortesemente mi ha fatto.

(6) Ann. 358, 195 (1908).

liberamente evaporare i solventi. Rimane un olio, che però in breve cristallizza. Il prodotto si ha puro per mezzo di una cristallizzazione dall'alcool bollente: aghi bianchi lucenti, fus. a 78-80°, anche se mescolati con il composto preparato secondo Beckman e Eickelberg.

Con buon rendimento si ottiene bibromomentone anche facendo arrivare i vapori dell'alogeno, mescolati con aria, direttamente nel chetone.

AZIONE DELLA POTASSA ACQUOSA SUL BIBROMOMENTONE.
BUCCOCANFORA.

Si agita il bibromomentone, ben polverizzato, con una soluzione acquosa al 2,5% di idrato potassico, sino a che sia tutto disciolto. Saturando, allora, il liquido con anidride carbonica, si separa una sostanza bianca aghiforme, di grato odore (1). Purificata, mediante cristallizzazione dall'alcool, fonde a 84°, e dà, all'analisi,

gr. 0,1482: CO₂ gr. 0,3869; H₂O gr. 0,1325.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₂
C	71,20	71,36
H	9,90	9,60

La sua soluzione alcoolica, trattata con cloruro ferrico, si colora in verde per qualche istante. Il composto, per diretto confronto, risulta identico alla buccocanfora. Esprimiamo qui la nostra viva riconoscenza al sig. prof. F. W. Semmler di Breslau per il campione di tale sostanza che gentilmente ci ha fornito. Abbiamo anche constatato alcuni dei risultati ottenuti dagli autori che hanno studiato la buccocanfora naturale. Così, nell'ossidazione con permanganato si è avuto l'acido C₁₀H₁₄O₃ descritto da Semmler e Mac Kenzie (2).

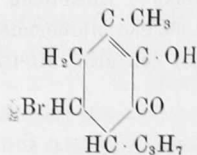
Ne abbiamo preparato il semicarbazone, che cristallizza dall'alcool in mammelloncini bianchi, i quali, alla luce, ingialliscono; fondono, con decomposizione, a 219-220°. Inoltre, riscaldando la buccocanfora sintetica in soluzione acquosa di idrato potassico al 2,5%, siamo pervenuti allo stesso acido C₁₀H₁₈O₃ ottenuto da Shimoyama (3) e da Semmler e Mac Kenzie rispettivamente facendo bollire, ovvero riscaldando in tubo chiuso, a 150°, la buccocanfora con potassa alcoolica.

(1) Nelle acque madri rimangono, fra altro, un composto in grossi prismi trasparenti, fus. verso 85°, e un acido carbonilico.

(2) Berichte, 39, 1158 [1906].

(3) Chem. Zeit. [1888], 167.

MONOBROMO-BUCCOCANFORA.



Per azione del bromo sulla buccocanfora naturale, Shimoyama ottenne un derivato bibromurato di sostituzione, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$; Semmler e Mac Kenzie confermarono tale risultato. Un derivato monobromurato si può preparare come segue:

Un grammo di buccocanfora si scioglie in pochi c. c. di cloroformio; indi si aggiungono, a poco a poco, gr. 0,95 (una mol.) di bromo, sciolto anche esso in cloroformio. Il bromo viene tosto assorbito, e si sviluppa acido bromidrico. Terminata la reazione, si scaccia il solvente e si fa essiccare su acido solforico il residuo solido giallognolo. Questo si purifica per cristallizzazione dall'etere di petrolio: tavolette rombiche o esagonali, incolori, trasparenti, che fondono a 85° .

gr. 0,1920: CO_2 gr. 0,3405; H_2O gr. 0,1130.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$
C	48,36	48,56
H	6,53	6,15

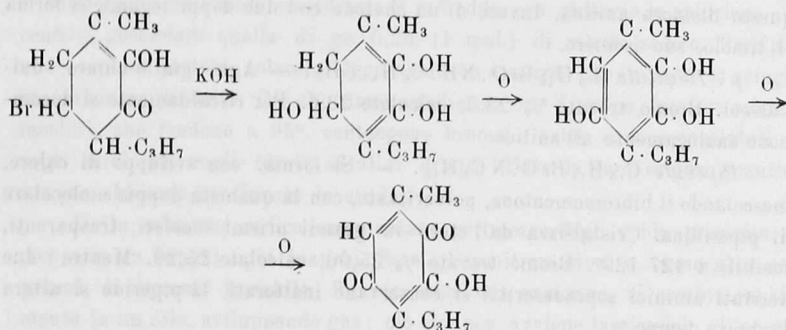
Il composto è solubilissimo nell'alcool o nell'etere. Non è molto stabile, e, con il tempo, diviene un liquido denso.

Trasformazione in ossitimochinone. — La monobromobuccocanfora con idrato potassico acquoso al 2% fornisce una soluzione di colore rosso vinoso. Acidificando questa, filtrando e facendo passare il vapore d'acqua nel liquido filtrato, distilla una sostanza che cristallizza in foglioline giallo-arancio, che non contengono bromo e fondono a 174° . Per riscaldamento, la sostanza si colora in rosso-scarlatto e sublima in cristalli a forma di lancia. In base a tali caratteri, si riconosce come ossitimochinone ⁽¹⁾.

Attribuendo alla bromobuccocanfora la formola soprascritta, la reazione precedente, in cui, come appare, oltre alla sostituzione di un ossidrile al-

⁽¹⁾ Costanjen, Journ. f. prakt. [3], 57 (1871).

l'atomo di bromo è avvenuta un'ossidazione, si può rappresentare:



Acetilazione della bromobuccocanfora. — Questa sostanza, riscaldata con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, oltre ad acetilarsi, cede una molecola di acido bromidrico. Il prodotto della reazione cristallizza dall'etere di petrolio in prismetti incolori o leggermente gialli, con il punto di fusione a 106-107°.

gr. 0,1864: CO₂ gr. 0,4701; H₂O gr. 0,1277.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₂ H ₁₆ O ₃
C	68,78	69,17
H	7,62	7,66

Il composto si discioglie in idrato di potassio, con colorazione rosso-vinosa.

AZIONE DI ALCUNE AMINE SOPRA IL DIBROMOMENTONE.

Un atomo di bromo del dibromomentone può essere sostituito dai radicali delle basi aminiche. La reazione è paragonabile a quella tra le ossime >CX.C=NOH (X = Cl, Br, NO₃) e le basi medesime.

L'anilide C₁₀H₁₆BrO.NH.C₆H₅ si ottiene riscaldando per circa mezzora un miscuglio di una mol. di dibromomentone e due mol. di anilina alla temperatura di 100°. Se si riscalda a temperatura superiore, i due atomi dell'alogeno vengono sottratti come idracido, e si forma timolo.

L'anilide cristallizza dall'alcool, in cui si discioglie all'ebollizione, in prismetti di color giallo citrino. È insolubile negli acidi diluiti. Riscaldata in tubicino, verso 190° comincia a rammollire; a 195° forma un liquido denso, nel quale, continuando a riscaldare, si separa sostanza solida. Spezzando il tubicino, si sente nettamente l'odore del timolo: e, lavando con acqua il prodotto della decomposizione, si può dimostrare la presenza del bromo con nitrato d'argento e dell'anilina con cloruro di calce. Con il riscaldamento,

quindi, l'anilide, come molti composti alogenati, cede acido bromidrico, e questo distacca anilina. Invece di un chetone con due doppi legami, si forma il timolo, suo isomero.

p. Toluilde $C_{10}H_{16}BrO.NH.C_6H_4.CH_3$. — Aghi giallo-chiaro, dall'alcool. Bromo trovato % 23,5, calcolato 23,6. Per riscaldamento si decompone analogamente all'anilide.

Piperide $C_{10}H_{16}BrO.NC_5H_{10}$. — Si forma, con sviluppo di calore, mescolando il bibromomentone, polverizzato, con la quantità doppio molecolare di piperidina. Cristallizza dall'etere in grandi prismi incolori, trasparenti, fusibili a 127-129°. Bromo trovato % 25,06, calcolato 25,20. Mentre i due derivati aminici sopradescritti si conservano inalterati, la piperide si altera in breve tempo.

β . Idrossilamina $C_{10}H_{16}BrO.NH.OH$. — L'azione dell'idrossilamina sul dibromomentone era già stata sperimentata da Beckman e Eickelberg (¹), però con risultato diverso da quello che esporremo. Gli autori hanno trovato che il carbonile reagisce con la base, e uno degli atomi di bromo viene sostituito dall'ossidrilile; si forma, cioè, un'ossima-alcool $C_{10}H_{16}Br(OH):N.OH$. Insieme con questo composto, noi abbiamo rinvenuto anche il derivato idrossilaminico isomerico.

Gr. 3 di dibromomentone, gr. 0,70 (1 mol.) di cloridrato d'idrossilamina e gr. 0,8 (1 mol.) di bicarbonato sodico si lasciano assieme per 12 ore in cc. 30 di alcool a 90°. Poi si filtra e si distilla la maggior parte del solvente. Il residuo si riprende con acqua ed etere. La soluzione eterea si dibatte più volte con acido cloridrico diluito; indi si concentra. Dal residuo, con il tempo, si separano bibromomentone inalterato e una sostanza in aghi bianchi lucenti, fusibili a 65°, che, per ora, non è stata studiata.

Dalle soluzioni cloridriche, neutralizzando con soda, precipita una sostanza solida bianca. Si scioglie nell'alcool bollente, e con il raffreddamento e la lenta concentrazione, si depone in cristalli incolori lucenti, a base di rombo o d'esagono, i quali fondono a 158°-160°. Bromo trovato % 30,2; calcolato per $C_{10}H_{16}O_2NBr$: 30,3.

Il composto è solubile negli acidi diluiti, insolubile negli idrati alcalini. Riduce a caldo il liquido di Fehling; reagisce con l'acido nitroso, fornendo un'isonitrammina. Si comporta, quindi, come una β -idrossilamina.

Le soluzioni alcooliche, da cui quest'ultima si è separata, a poco a poco abbandonano un olio rossastro, e da questo, assai lentamente, si depongono cristalli prismatici trasparenti, che fondono a 140°. Il nuovo composto contiene bromo e azoto. All'opposto di quello descritto innanzi, è solubile negli idrati alcalini, insolubile negli acidi diluiti, e riduce il liquido di Fehling solamente dopo idrolisi. Per tali proprietà si manifesta come l'ossima-alcool descritta da Beckmann e Eickelberg.

(¹) loc. cit.

Isonitramina $C_{10}H_{16}BrO.N_2O_2H$. — Gr. 1 della β -idrossilammina si disciogliono nell'acido cloridrico; si raffredda con ghiaccio la soluzione, facendovi gocciolare quella di gr. 0,26 (1 mol.) di nitrito sodico. Precipita una sostanza pastosa, colorata leggermente in azzurro, che in parte si scioglie in carbonato di sodio. Ciò che rimane indietro, con il tempo, fornisce cristalli incolore, che fondono a 95° , contengono bromo e azoto e sono insolubili sia negli acidi, sia negli idrati alcalini diluiti. Data la loro esigua quantità, non ne abbiamo continuato lo studio.

Dalla soluzione sodica rammentata, per mezzo degli acidi, precipita un composto in lunghi aghi bianchi. Esso è l'isonitrammina, e, come altre congeneri, è alquanto instabile. Tenuto sotto una campana, si cambia rapidamente in un olio, sviluppando gas; ciò che non avviene lasciandolo all'aperto. Probabilmente (¹) nel primo caso la decomposizione profonda è dovuta all'accumularsi di vapori nitrosi ceduti dall'isonitrammina, i quali, nel secondo caso, si disperdono. Il composto, riscaldato, verso 35° si decompone esplosivamente, sviluppando vapori rossi e lasciando un liquido azzurro, che ben tosto si decolora. A motivo di tale decomponibilità, una combustione dette C % 41,9 e H 6,7, invece di 40,8 e 5,8 calcolati per $C_{10}H_{17}N_2O_3Br$.

L'isonitrammina, riscaldata leggermente in soluzione d'idrato potassico, si trasforma in buccocanfora.

Ringrazio il laureando sig. G. Ogier che in queste ricerche mi ha validamente coadiuvato.

In una prossima Nota si descriverà il comportamento del dibromotetraidrocervone.

Chimica. — *Sulla riduzione delle aldeidi ad α -glicoli.* Nota di R. CIUSA e A. MILANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico.* Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica fisica. — *La cianamide quale solvente crioscopico.* Nota di M. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

(¹) Cfr. il comportamento dell'isonitrammina del pulegone. Cusmano, Gazz. ch., 39, II, 453 [1909].