ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

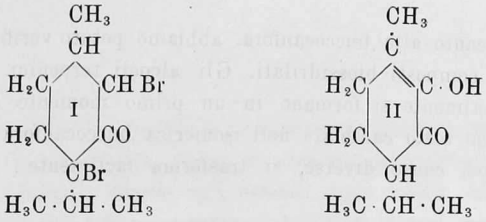
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

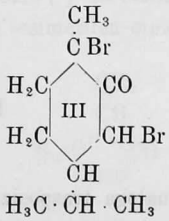
1914

Chimica. — *Bibromotetraidrocarvone e sua trasformazione in buccocanfora* [1]. Nota di G. Cusmano e P. Poccianti, presentata dal Socio E. Paternò.

Di recente uno di noi [2] ha stabilito la formola I per il bibromomentone, descritto fin dal 1896 da E. Beckmann e H. Eickelberg [3], e inoltre ha fatto conoscere che il composto medesimo, sotto l'azione degli alcali, fornisce buccocanfora (II)



In questa Nota diremo di un bibromotetraidrocarvone, da noi ottenuto per la prima volta e per il quale abbiamo dimostrata la formola III, analoga a quella del bibromomentone



Anche il nuovo composto, trattato con idrato potassico in soluzione acquosa al 2,5 %, alla temperatura di 40-50°, si trasforma in buccocanfora. Ora, stando a casi noti [4], nelle condizioni riferite gli atomi di alogeno legati ad atomi di carbonio secondarî vengono sostituiti dall'ossidrile, mentre gli atomi di alogeno uniti ad atomi di carbonio terziarî o vengono sostituiti con l'ossidrile, o sottratti come idracidi. Perciò, dal bibromomentone e dal

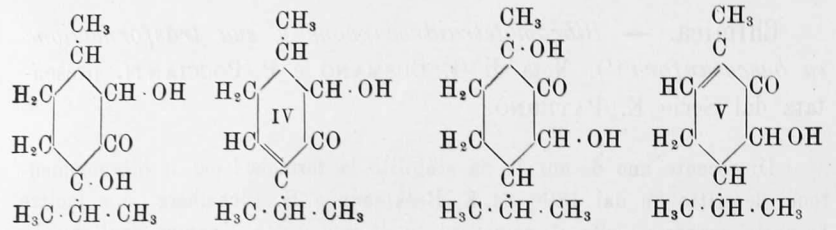
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) G. Cusmano, questi Rendiconti, vol. XXII, V, 2°, 569.

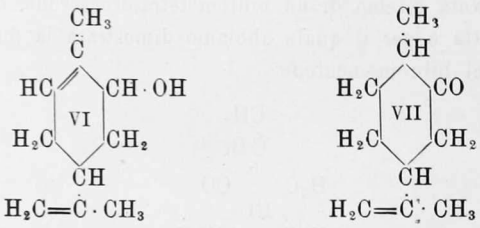
(3) Ber., *29*, 418 [1896].

(4) O. Wallach, Ann., *281*, 128-131 [1894]; *324*, 86-87 [1902].

bibromotetraidrocarvone potevamo attendere rispettivamente le due coppie di composti:



Ma noi, accanto alla buccocanfora, abbiamo potuto verificare solamente la presenza dei composti biossidrilati. Gli alcooli terpenici non saturi IV e V, seppure realmente si formano in un primo momento della reazione riferita, si devono tosto cambiare nell'isomerica buccocanfora. È noto che il carveolo (VI), per cause diverse, si trasforma facilmente [1] in diidrocarvone (VII)



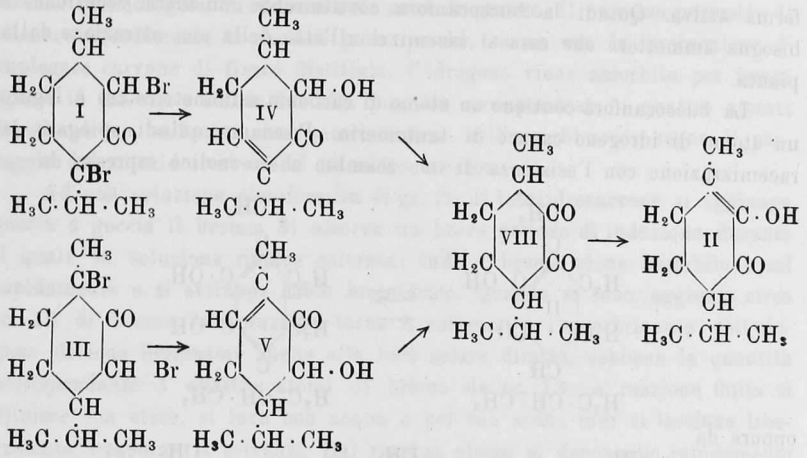
Se si ammette che una analoga trasposizione intramolecolare subiscano gli alcooli IV e V, allora essi forniranno ambedue il dichetone VIII.

Quest'ultimo fu descritto da Martine [2] e secondo Semmler e Mc. Kenzie [3] passa facilmente a buccocanfora. Quindi, la formazione di tale sostanza dai derivati bromurati del mentone e del tetraidrocarvone si potrebbe così riassumere:

[1] O. Wallach, Ann. *281*, 128 [1894]; *306*, 273 [1899]; *324* 86 [1902] e *Terpene und Campher*, pag. 366 (Lipsia, 1909).

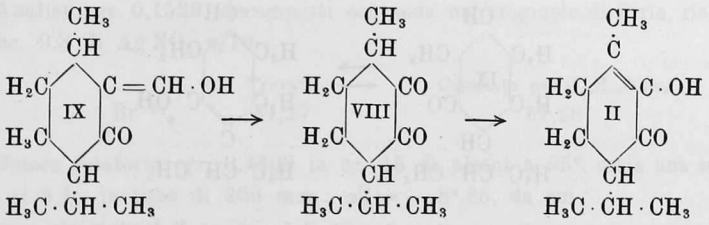
[2] Ann. de Chim. et Phys. [8], 3, 49 [1904].

[3] Berichte, *39*, 1158 [1906].



La buccocanfora da noi ottenuta, nonostante provenga da materiale otticamente attivo e conservi un atomo di carbonio asimmetrico, non manifesta nessun potere rotatorio. Stando agli schemi sopra scritti, ciò poteva prevedersi nella sintesi dal bibromomentone; dall'altra sintesi, invece, non risulta se l'atomo di idrogeno legato al carbonio asimmetrico in 4 prenda parte alla trasposizione che conduce dall'alcool V al dichetone VIII.

Parimente inattiva è la buccocanfora ottenuta (attraverso il dichetone VIII) da Semmler e Mc. Kenzie [1] ossidando, o in ambiente acido o con ozono in presenza di acqua, l'ossimetilen-mentone attivo (IX)



e in questo caso è evidente che si poteva ottenere un composto rotatorio.

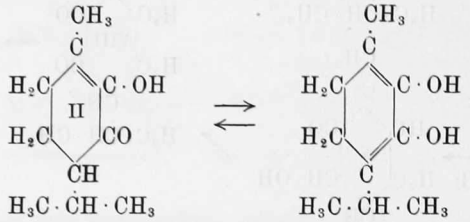
Ma il fatto più notevole è che anche la buccocanfora estratta dalle foglie di bucco (*Barosma* o *diosma crestata*) risulta inattiva e identica a quella sintetica.

Ora è conosciuta la regola (a cui sin oggi si citava come eccezione solamente il dipentene) che i composti con atomi di carbonio asimmetrico elaborati dalle cellule vegetali o animali si presentano costantemente in

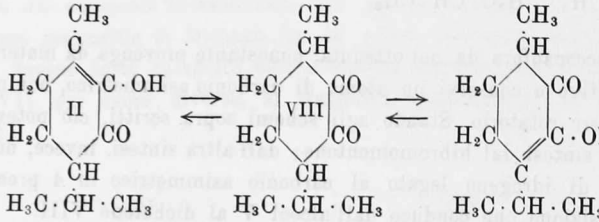
[1] Loc. cit.

forma attiva. Quindi la buccocanfora costituirebbe un'altra eccezione, e bisogna ammettere che essa si racemizzi all'atto della sua estrazione dalla pianta.

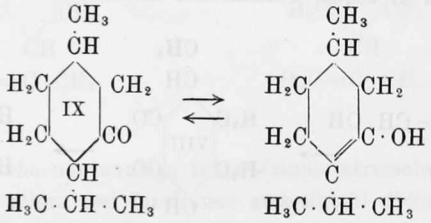
La buccocanfora contiene un atomo di carbonio asimmetrico cui è legato un atomo di idrogeno capace di tautomeria. Possiamo quindi spiegare la racemizzazione con l'esistenza di uno scambio cheto-enolico espresso da



oppure da



Un meccanismo analogo è stato ammesso, come è noto [1] per spiegare la racemizzazione del mentone (IX)



e di altri composti. In questi casi però il fenomeno di tautomeria e quindi la racemizzazione ha un decorso assai lento e si manifesta specialmente sotto l'influenza di agenti chimici o fisici, mentre per la buccocanfora si manifesterebbe assai rapidamente.

Bibromo-1-3-tetraidrocarvone.

Il tetraidrocarvone che ci ha servito per la preparazione del composto bromurato si è ottenuto secondo le indicazioni di Vavon [2], riducendo il

[1] Stewart, Stereochemistry, 36 (Londra, 1907).
[2] Bull. [4], 9, 256 (1911).

carvone con idrogeno in presenza di nero di platino. Il processo permette di ottenere agevolmente il chetone puro, poichè, se si usa la precauzione di impiegare carvone di fresco distillato, l'idrogeno viene assorbito per tempi eguali in misura costante fino alla quantità corrispondente a quattro atomi; dopodichè un rallentamento sensibilissimo nell'assorbimento segna il passaggio dal tetraidrocarvone al tetraidrocarveolo.

Ad una soluzione cloroformica di gr. 20 di tetraidrocarvone si aggiunge goccia a goccia il bromo. Si osserva un breve periodo di induzione, durante il quale la soluzione rimane colorata; indi il bromo viene assorbito assai rapidamente e si sviluppa acido bromidrico. Quando si sono aggiunti circa cc. 12 di bromo la soluzione torna a colorarsi e l'assorbimento dell'alogeno diviene lentissimo anche alla luce solare diretta, sebbene la quantità corrispondente a quattro atomi di bromo sia cc. 13. A reazione finita si diluisce con etere, si lava con acqua e poi con soda; indi si lasciano liberamente evaporare i solventi. Dal residuo oleoso si depongono rapidamento gr. 27 di grossi cristalli prismatici; aggiungendo a questi altri 4 gr. forniti dalle acque madri dopo alcuni giorni, si perviene a un rendimento del 75-76 %.

Rimane un olio che svolge fumi di acido bromidrico e che col tempo assume un colore violaceo.

Il bibromotetraidrocarvone, ottenuto nel modo descritto, si purifica con una sola cristallizzazione dall'alcool; allora si presenta in begli aghi lucenti, incolori, che fondono a 81°. Si scioglie nell'alcool a 95° nella proporzione del 5 % circa alla temperatura ordinaria, mentre è solubilissimo nell'alcool bollente. È pure molto solubile in etere, cloroformio, benzolo, ligroina, tetracloruro di carbonio, ed è insolubile in acqua.

Analisi: gr. 0,1529, decomposti con soda nel crogiuolo di Piria, richiesero cc. 9,8 di $AgNO_3$ $n/10$.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}OBr_2$
Br %	51,27	51,28

Potere rotatorio: gr. 0,4500 in cc. 15 di alcool a 95°, ossia una soluzione al 3 % in tubo di 200 mm.: $\alpha_D^{12} = -8°,85$, da cui:

$$[\alpha]_D^{12} = -147°,5$$

Il tetraidrocarvone impiegato nella bromurazione aveva

$$[\alpha]_D = -24°,1.$$

Nella nota già citata è stato dimostrato che un atomo di bromo del bibromomentone si può facilmente sostituire con i radicali dell'idrossilamina, dell'anilina e della piperidina e ottenere composti ben cristallizzati.

Queste reazioni e altre simili abbiamo ora tentate sul derivato bromurato del tetraidrocarvone, mettendoci nelle stesse condizioni dell'altro caso.

Per il momento non si sono ottenuti risultati positivi nè con le basi aminiche, nè con il cianuro di potassio e il nitrito d'argento. Una reazione nel senso da noi cercato si è avuta però con la piperidina.

Piperide $C_{10}H_{16}BrO \cdot NC_5H_{10}$.

Se si mescolano a freddo le quantità corrispondenti a due molecole della base e una del chetone, si ha una reazione violenta con notevole sviluppo di calore e di fumi: si ottiene un liquido bruno. La reazione si può mitigare usando le due sostanze disciolte nell'etere. Una soluzione di 3 grammi (1 molecola) di dibromotetraidrocarvone si aggiunge alla soluzione di gr. 1,65 (2 molecole) di piperidina. Precipita subito in minuti cristalli bianchi bromidrato di piperidina, in misura di gr. 1,7, cioè corrispondentemente alla equazione:

$$C_{10}H_{16}Br_2O + 2\,C_5H_{11}N = C_{10}H_{16}BrO \cdot NC_5H_{10} + C_5H_{11}N \cdot HBr.$$

Nel liquido rimane la piperide la quale, fatto evaporare il solvente, si separa come olio (gr. 2,25). Dopo qualche tempo parte di esso cristallizza: percui si spreme alla tromba e si scioglie la sostanza solida in alcool bollente. Per raffreddamento si depositano aghetti incolori, lucenti, che all'analisi risultano della composizione della piperide:

gr. 0,1219 richiesero cc. 3,86 di $AgNO_3$ $n/10$:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{26}BrON$
Br %	25,17	25,28

La piperide fonde a 117°; proseguendo a riscaldare, il liquido di fusione abbandona a 130° una sostanza solida.

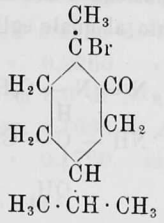
Trasformazione del bibromo 1-3 tetraidrocarvone in buccocanfora.

Grammi 1 del chetone bromurato si sbatte con soluzione acquosa di idrato potassico al 2,5 %, alla temperatura di 40-50°. Dopo due ore si ha una soluzione limpida, in cui si fa gorgogliare anidride carbonica. Precipita un composto in aghi lucenti, che si riscontra identico con la buccocanfora. Di esso se ne raccolgono gr. 0,45 invece di 0,55 calcolati.

Dai dati riferiti risulta che il bibromotetraidrocarvone si trasforma più rapidamente e più completamente in buccocanfora che non il bibromomentone.

Per ciò che riguarda la *posizione dei due atomi dell'alogeno nel bibromotetraidrocarvone*, la reazione ora descritta stabilisce che uno di essi è legato al carbonio 3 adiacente al carbonile. La posizione dell'altro risulta

dall'esistenza del monobromo-1-tetraidrocarvone



preparato, ora è qualche anno, da Kötz e Steinhorst (1) facendo reagire quantità equimolecolari di bromo e del chetone. Del resto la tendenza dell'alogeno a sostituire l'idrogeno in 1 si rileva anche dal fatto che un isomero del nostro composto, il bibromo-1-8-tetraidrocarvone, è stato ottenuto (2) introducendo un secondo atomo di bromo nel bromo-8-tetraidrocarvone, ottenuto a sua volta da diidrocarvone e acido bromidrico.

Chimica. — *Sull' incompatibilità fra salolo, sulfonal e β-naftolo.* Nota di Gino Bianchini, presentata dal Corrispondente A. Piutti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul cloral-p-aminoazobenzene* (3). Nota di Mario Mayer, presentata dal Socio E. Paternò.

Una grande quantità di composti appartenenti al gruppo degli azo-, ozo-amino-derivati ed affini, in seguito agli studî dell'Hantzsch (4) si sono mostrati capaci di esistere in due o più *forme* variamente colorate, e per lo più differenti anche per qualche altra proprietà fisica, come il punto di fusione, il vario potere assorbente delle loro soluzioni, e via dicendo. Ciò nondimeno, queste forme hanno identica composizione chimica ed uguale grandezza molecolare. Sono varie le spiegazioni, ancora lontane dall'esser del tutto soddisfacenti, che si invocano per questa nuove specie di isomeria; nè è mia intenzione di discuterle. Mi basti per ora di accennare ad un altro caso nuovo.

(1) Centralbl., 1911 (I), 731.
(2) Wallach, Ann., *279*, 389 e Bayer, Berichte, *31*, 3208.
(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studî superiori in Firenze.
(4) Ber. *40*, 330, 1533; *43*, 106, 1651, 1688, 2512 e seg.