ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

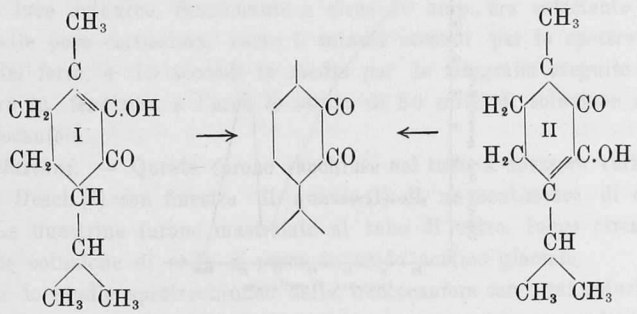
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica-fisica. — *Sullo spettro d'assorbimento ultravioletto della Buccocanfora* [1]. Nota di MARIO MAYER, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

La buccocanfora, chetone idroaromatico che si estrae dalle foglie del Bucco (*Barosma crestata*, fam. *Rutaceae*), ha la costituzione corrispondente alla formola I



ossia quella di un 6-ossimenten-5-one, com'è stato già dal 1906 dimostrato da Semmler e Mc Kenzie, e recentemente anche dal Cusmano [2]. Allo scopo di spiegare un comportamento anomalo di questa sostanza, e precisamente la sua inattività ottica, che non si accorda con la assimmetria molecolare di detto composto, è stata invocata da Cusmano e Poccianti [3] la possibilità della coesistenza, in soluzione, del composto corrispondente alla formola I con un altro isomero, la cui struttura sarebbe data dalla formola II.

L'investigazione spettrochimica delle soluzioni alcooliche della buccocanfora sintetica, che è racemica come lo è la naturale, ha reso anche probabile questa ipotesi, inquantochè la presenza di una banda di assorbimento nello spettro ultravioletto estremo, propria di questa sostanza, rende facile l'ammettere in questo caso, come in consimili conosciutissimi nella letteratura sull'argomento [4] un equilibrio in soluzione fra due forme isomere corrispondentemente a due composti di formole I e II.

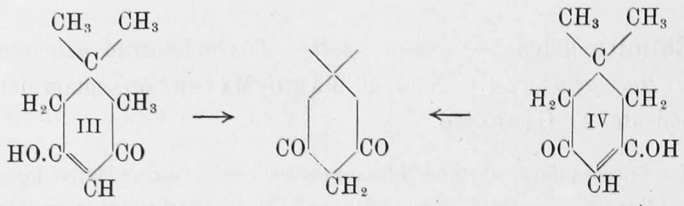
[1] Lavoro eseguito nello Stabilimento fotomeccanico e fotochimico dell'ing. A. Alinari di Firenze.

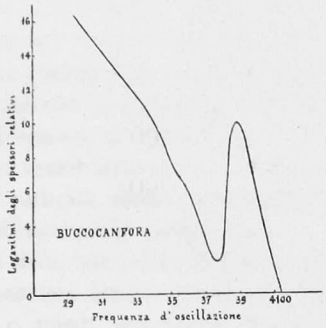
[2] Semmler e Mc Kenzie, Ber., *39*, 1158 (1906); Cusmano, questi Rendiconti, *22* (5) II, 569 (1913).

[3] Questi Rendiconti, *23* (5) I, 347 (1914).

[4] Smiles, *Relation between Chemic. constit. and. physic. properties.* London, 1910 pag. 339 e segg.

Recentemente anche Gilling [1], studiando la dimetiltetraidroresorcina ha ottenuto un chetoalcool III il cui comportamento spettrochimico fa am-





mettere, nelle soluzioni di questo composto, un equilibrio fra le forme isomere rappresentate in struttura dalle formole III e IV. Il Gilling non ha pubblicato però ancora i resultati numerici delle sue ricerche spettrochimiche. I nostri, che hanno servito alla costruzione della curva qui annessa alla presente Nota, potrebbero condurre anche ad un'altra interpretazione. La banda persistente situata fra 3700 e 3800 di ascissa corrisponde ad una delle curve del benzene (Smiles, loc. cit., pag. 391); quindi non si può *con sicurezza* affermare che essa sia *esclusivamente* dovuta all'equilibrio molecolare al quale è stato accennato più sopra.

Accennerò qui brevemente alla tecnica sperimentale seguìta in questa ricerca, tecnica che non differisce molto da quella comunemente usata con tanto successo dalla scuola inglese.

Spettrografo. — Lo spettrografo usato fu costruito dalla ditta Steinheil di Monaco; agisce mediante tre prismi di quarzo. L'immagine dello spettro viene fotografata in una camera fotografica del formato di cm. 13 × 18, e munita di dispositivo per eseguire quattro fotografie in serie sulla medesima lastra sensibile.

Sorgente luminosa. — Si adoperò una lampada ad arco alimentata dalla corrente stradale continua a 150 volt, convenientemente abbassata da

[1] Trans. Chem. Soc. London, *103*, 2030, dec. 1913.

una resistenza adatta. Il polo positivo era costituito da una bacchetta di carbone ordinario da lampada imbevuta di cloruro ferrico e poi arroventata alla soffieria come consiglia il Piutti [1]. Per polo negativo servì un cilindretto di ferro di diametro uguale alla bacchetta di carbone. I due poli formavano fra di loro un angolo di circa 100°.

Materiale fotografico. — Dovendo eseguire fotografie solamente per lo studio della regione violetta ed ultravioletta dello spettro, si usarono comuni lastre di media sensibilità, e precisamente quelle etichetta verde di M. Cappelli. Lo sviluppo fu eseguito con il metolo idrochinone in soluzione alcalina.

La luce dell'arco, funzionante a circa 10 amp., era sufficiente per eseguire delle pose cortissime, come 5 minuti secondi per lo spettro di confronto del ferro, e 15 secondi in media per le fotografie eseguite intercalando fra la fenditura e l'arco lo strato di 60 mill. di soluzione alcoolica di buccocanfora.

Soluzioni. — Queste furono racchiuse nel tubo a spessore variabile di Baly e Desch [2] con finestre di quarzo [1] di un centimetro di diametro circa. Le finestrine furono masticiate al tubo di vetro, lungo circa 8 cm., mediante soluzione di colla di pesce in acido acetico glaciale.

Per lo studio spettrochimico della buccocanfora servì una soluzione N/4 della sostanza (corrispondente alla soluzione satura del composto in alcool alla temperatura di 15°, ossia gr. 4,2 per 100), ed un'altra 10 volte più diluita, ossia N/40.

Furono fotografati gli assorbimenti corrispondenti ai seguenti spessori di strato di soluzione:

N/4 60 mill.—40—20—10
N/40 60—40—20—5.

I limiti della banda d'assorbimento e quelli dell'assorbimento generale nell'ultravioletto estremo furono stabiliti in base al confronto con un arco campione di emissione, preventivamente studiato, della sorgente luminosa impiegata.

Rappresentazione grafica. — Il grafico qui annesso è stato costruito prendendo come ascisse le inverse delle lunghezze d'onda, ossia le frequenze di oscillazione e come ordinate, non i logaritmi dei millimetri di strato di cui era stato fotografato l'assorbimento, ma i logaritmi degli *spessori relativi*. Questi si ottengono dividendo il numero dei millimetri degli strati fotografati per quello dell'ultimo strato — che non presenta più assorbi-

(1) Questi Rendiconti, (5), *22*, II, 195 (1913).

(2) Trans. Chem. Soc. London, *85*, 1039 (1904).

(3) Ringrazio qui la ditta Carl Zeiss di Jena che mi ha fornito le due laminette di quarzo necessarie.

mento — su cui si sperimenta: nel nostro caso quindi 5 mill. di soluzione N/40.

L'esame del grafico rivela appunto la presenza di una banda di assorbimento il cui massimo coincide colla frequenza 3750, ossia la lunghezza d'onda 268 $\mu\mu$, oltre al solito assorbimento dell'ultravioletto estremo che presentano una grandissima quantità di sostanze organiche incolore.

Se questa banda si deve attribuire *solamente* alla presenza del nucleo benzenico, il resultato sperimentale al quale si giunge non è meno interessante. La buccocanfora è ancora un fenolo: derivato quindi del benzene. Il suo comportamento chimico è quello di un fenolo: forse allora la banda notata ci esprime appunto la presenza di ancora un *frammento attivo* del nucleo benzenico nella molecola.

Ad ogni modo queste osservazioni intorno al comportarsi chimico-fisico di questo singolare composto, oggetto di questa Nota, sono, a parer mio, di una certa importanza. Infatti ci mettono, fra l'altro, in guardia contro possibili interpretazioni unilaterali [1], e ci avvertono che qualche volta non si può concludere, col solo esame spettroscopico, nulla di preciso intorno alla costituzione di certi composti.

Chimica-fisica. — *Sullo spettro d'assorbimento delle soluzioni alcooliche di santonina e di suoi derivati in presenza di alcali* [2]. Nota di M. Mayer, presentata dal Corrisp. A. Garbasso.

1. Oggetto della presente Nota è lo studio spettrochimico della colorazione rosso-violacea che dànno le soluzioni alcooliche di santonina in presenza di potassa caustica, nonchè di quella verde che dà la diidrosantonina nelle medesime condizioni [3] e di una simile presentata dalle ossisantonine [4] in soluzione alcoolica addizionata di etilato sodico.

La tecnica sperimentale seguìta per lo studio spettroscopico di tali reazioni è identica a quella descritta da me in un'altra Nota, pubblicata in questi Rendiconti [5], alla quale rimando per i particolari e per la interpretazione delle curve tracciate. Solamente, furono usate lastre sensibili Cappelli etichetta verde, ortocromatizzate in un bagno di pinacromo all' 1 $^0/_{00}$. Questa sensibilizzazione è più che sufficiente per poter fotografare tutto lo spettro

(1) Cfr. Knorr, Lieb. Ann., *306*, 85 (1898).

(2) Lavoro eseguito nello Stabilimento fotomeccanico e fotochimico dell'ingegnere A. Alinari in Firenze.

(3) Cusmano, questi Rendiconti (5), *22*, I, 507 (1903).

(4) Id., Rend. Soc. chim. ital., 1914, pag. 1.

(5) Anno 1914 (5), *23*, I, pag. 439.