

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

164°-165° (immergendola in bagno di ac. solforico a 140°) e finalmente l'azina, che, purificata da benzolo e rapidamente scaldata, fuse fra 169° e 170° con lieve decomposizione: le altre proprietà di tutti questi prodotti coincidevano con quelle descritte per i derivati dell' α -pirrolaldeide⁽¹⁾.

Avendo operato su piccole quantità di prodotti, in questa esperienza non ho determinato il rendimento in aldeide, ma posso ugualmente affermare che essa si forma in notevole quantità: di maniera che il metodo, convenientemente perfezionato per quel che riguarda l'estrazione dell'aldeide servirà bene a prepararla in modo facile e spedito.

Accennerò infine che il prof. A. Angeli mi ha comunicato di aver fatto reagire anche il nitrato di etile sul medesimo joduro di pirrol-magnesio, e di aver ottenuto un prodotto che negli alcali si scioglie con colorazione gialla, probabilmente costituito da nitropirrolo.

Chimica. — *Sul prodotto di isomerizzazione del carbone alla luce. Carvoncanfora*⁽²⁾. Nota di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN⁽³⁾.

Ciamician e Silber⁽⁴⁾ trovarono che il carbone, esposto alla luce in soluzione idroalcolica, si isomerizza in un composto saturo, di proprietà organolettiche molto simili a quelle della canfora; e mi incaricarono di determinare la costituzione di questa nuova sostanza, di cui avevano già constatato la formula greggia, la natura chetonica e le principali proprietà fisiche e chimiche.

Espongo qui i risultati finora ottenuti.

L'elaborazione del prodotto, che chiamerò carvoncanfora, venne fatta col metodo indicato dai detti autori, salvo qualche variazione. Il carbone, proveniente dalla ditta Schimmel e Co., venne esposto alla luce, in tubi sottili, dal dicembre 1908 al novembre 1909, in soluzione della seguente composizione: carbone gr. 1926; alcool cc. 3852; acqua cc. 1925. Il liquido, privo di colore, ingiallisce e si fa più spesso in breve tempo. Per separare il prodotto canfoide, il contenuto dei tubi viene diluito con egual volume di acqua. Si separa così un liquido più denso dell'acqua, che si distilla col vapore; passa un olio, gr. 749, mentre nel pallone resta molta resina (gr. 1167). Per eliminare il carbone inalterato, lo si tratta col bisolfito, secondo Labbè, scaldando a ricadere per 2-3 ore, per ogni operazione, gr. 25 di olio, gr. 35

(1) Cfr. questa medesima Nota e luogo citato, Berl. Ber. 33 (1900), pag. 536.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale di Bologna.

(3) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.

(4) Questi Rendiconti, vol. XVII, 1° sem., (1908) pag. 581; e Berichte, vol. XXXXI, (1908) pag. 1931.

di bisolfito sodico e cc. 100 di acqua. Il prodotto di tutte le operazioni, estratto ripetutamente con etere, dà gr. 342 di olio, misto a cristalli, che viene raffreddato con ghiaccio e filtrato alla pompa. Si ebbe così una massa cristallina la quale, premuta fra carta, pesava gr. 59.6. Per isolare dal filtrato la canfora che ancora in esso si contiene disciolta, e che, a differenza dell'olio che l'accompagna, è stabile al permanganato, si tratta con questo ossidante, a freddo, tutta la massa. A questo scopo, si sospendono gr. 15 di olio in 500 cc. di acqua ghiacciata e, raffreddando continuamente, si fa gocciolare nel liquido, mantenuto in forte agitazione, una soluzione di permanganato potassico al 2 %, fino a che il liquido si colora stabilmente in roseo, indi, dopo aver sciolto con anidride solforosa il biossido di manganese formatosi, si distilla in corrente di vapore. Si ottiene così la canfora in massa bianca, cristallina, mista ad un poco di olio che si separa alla pompa e si tratta nuovamente con permanganato.

In complesso, da gr. 1926 di carvone si ebbero gr. 238 di canfora, gr. 1167 di resina e gr. 521 di carvone inalterato. La resa in prodotto canfoide fu del 12.3 %.

Come già trovarono Ciamician e Silber, questo isomero del carvone bolle a 206°.5 e fonde a 100°. È stabile al permanganato a freddo, e non assorbe idrogeno in presenza di nero di palladio; esposto ai vapori di bromo, dopo qualche minuto fonde, svolgendo grande quantità di acido bromidrico e dando un olio giallo che non cristallizza.

Prodotti di ossidazione.

I tentativi fatti per ottenere dalla carvoncanfora un acido bibasico, mediante l'ossidazione con acido nitrico, nelle condizioni in cui la canfora dà l'acido canforico, non dettero buon esito, perchè non si ottenne se non acido ossalico ed una piccola quantità di olio. Si ebbero migliori risultati ossidandola con permanganato. A tale scopo, si mettono a ricadere gr. 10 di carvoncanfora con gr. 28.5 di permanganato potassico e gr. 2 di idrato di potassa, sciolti in 1.5 litri di acqua, scaldando a b. m. fino a scomparsa del colore della soluzione; poi si distilla in corrente di vapore la canfora non ossidata (gr. 3), e si filtra.

Il residuo, concentrato a piccolo volume, viene acidificato con acido solforico ed esaurito con etere, ottenendo così gr. 7.5 di una massa cristallina. Questa viene estratta a caldo con etere di petrolio, in cui si scioglie parzialmente. Dalla soluzione petrolica si ottiene un prodotto cristallino, solubile nei solventi ordinari, da cui cristallizza in laminette triangolari. Purificato dall'acqua, fonde, senza scomporsi, a 174°.

È un *acido bibasico* della formula $C_{10}H_{14}O_4$, che dà un sale argenteo microcristallino.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$
C	60.53	60.6
H	7.04	7.1
	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_4Ag_2$
Ag	57.07	52.42

La parte non solubile nell'etere di petrolio, cristallizza dall'acqua in lunghi aghi, che si sfioriscono nell'essiccatore e fondono verso 100° nell'acqua di cristallizzazione: eliminata la quale, risolidificano, fondendo a 196° . Si può avere dal benzolo in prismi anidri, fondenti pure a 196° .

Il prof. Giovanni Boeris, che li misurò e che mi comunicò gentilmente i risultati, trova :

Sistema cristallino: rombico; classe: bisfenoidale.

$$a:b:c = 0.5697:1:0.9030.$$

Forme osservate:

	(110) (101) (011) (021) (111) (010) (001)	
Angoli	Mis.	Calc.
(110):(010)	$60^\circ.20'$	—
(011):(001)	$42^\circ.5'$	—
(021):(010)	$28^\circ.56'$	$28^\circ.58'$

È un *acido chetonico*, monobasico, della formola $C_9H_{12}O_3$.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{12}O_3$
C	64.17	64.3
H	7.04	7.1

Esso dà un *fenilidrazone*, che cristallizza dal benzolo in lamine lucenti, della composizione $C_9H_{12}O_2 \cdot N_2H - C_6H_5$, e che fonde a 176° .

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{18}O_2N_2$
N	10.97	10.80

Dà inoltre un'ossima della formola $C_9H_{12}O_2NOH$, che cristallizza dall'acqua in aghi fusibili a 167° .

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{12}O_2N$
N	7.62	7.6

Il rapporto fra la composizione dell'acido bibasico e quella dell'acido chetonico è tale da far ritenere che il secondo sia un prodotto di ulteriore ossidazione del primo. Infatti si può ottenere l'acido chetonico dal bibasico per ossidazione col permanganato.

A tale scopo si sciolsero gr. 2 dell'acido bibasico in 50 cc. di acqua, resa alcalina con 2 gr. di idrato potassico, aggiungendo poi gr. 2.10 di

permanganato potassico (corrispondente a 2 atomi di ossigeno) in 50 cc. di acqua, scaldando a b. m. fino a scolorazione del permanganato. Dal liquido, filtrato a caldo dagli ossidi manganici ed acidificato con acido solforico, viene estratto con etere l'acido chetonico (gr. 1.7).

Ogni tentativo fatto per ottenere dall'acido chetonico un derivato di ulteriore ossidazione che ne chiarisse la struttura, fu finora vano, perchè l'acido resta in parte inalterato ed in parte si ossida completamente, dando solo piccole quantità di sostanze oleose, che non cristallizzano.

Isomerizzazione della carvoncanfora.

Non essendo i risultati ottenuti coll'ossidazione della carvoncanfora, sufficienti per chiarirne la costituzione, tentai di ottenerne un isomero non saturo, dal quale fosse possibile di derivare qualche prodotto conosciuto. Ricorsi alla azione dell'acido solforico in soluzione alcoolica, che compie, in casi analoghi, l'apertura dei nuclei secondarii nei chetoni policiclici e determina in questi la formazione di doppi legami, come, ad esempio, nel caso del carvone e del carvopinone, che si trasformano rispettivamente in carvenone ed in carvone.

A tale scopo, sciolsi gr. 5 di carvoncanfora in 15 cc. di alcool, aggiungendo alla soluzione 7 cc. di acido solforico concentrato, lasciando a sè il liquido per 15 giorni, trascorsi i quali, per distillazione col vapore, ottenni un olio, di odore differente dal prodotto primitivo, che non cristallizza neppure nell'anidride carbonica solida e che distilla fra 214° e 228°.

La frazione maggiore passa a 222°-224° ed è costituita da un *isomero della carvoncanfora*.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O$
C	79.88	80.00
H	9.22	9.33

Questo isomero più non è stabile al permanganato, ma conserva ancora proprietà chetoniche; infatti dà un'ossima della composizione $C_{10}H_{14}NOH$ e che, purificata dall'etere petrolico, fonde a 167°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{15}ON$
N	8.71	8.5

Esso dà pure un *semicarbazone*, della formula $C_{10}H_{14}N_2H.CO.NH_2$ che cristallizza dall'alcool metilico in lunghi aghi fondenti a 209°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{17}N_2O$
N	20.49	20.3

Questo interessante isomero, che chiamerò *isocarvoncanfora*, non corrisponde a nessuno dei chetoni conosciuti. Ho studiato anzitutto il suo contegno nell'ossidazione, trattando a freddo 5 gr. del composto con una solu-

zione di 15 gr. di permanganato di potassio in mezzo litro d'acqua. Il prodotto, liberato dal chetone inalterato, viene filtrato e, dopo acidificazione, distillato in corrente di vapore. La parte volatile odora di acido butirrico e contiene notevoli quantità di acido formico. Il residuo della distillazione si esaurisce con etere, il quale estrae un olio giallo misto ad acido ossalico che viene separato bollendolo con carbonato calcico, filtrando il liquido ed acidificandolo il filtrato, dal quale, con etere, si riprende la parte oleosa. Questa viene purificata distillandola a pressione ridotta; la frazione maggiore passa, a 16 mm., a 137°. Ne preparai il fenilidrazone, il quale cristallizza dall'acqua in aghi fondenti a 107°, ed ha la composizione del *fenilidrazone dell'acido levulinico*, per cui è dato il punto di fusione a 108°.

Analisi :		
	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$
N	13.65	13.59

Diidroisocarvoncanfora. Per determinare il numero dei doppi legami esistenti nell'isocarvoncanfora, ricorsi all'idrogenazione in presenza di nero di palladio. A tale scopo, 1 gr. del prodotto, sciolto in 15 cc. di alcool, venne sottoposto all'azione dell'idrogeno, a $\frac{1}{2}$ atmosfera, in presenza di gr. 0.5 di nero di palladio. In tali condizioni vennero assorbiti cc. 130 di idrogeno (calcolato, per un doppio legame, cc. 147). Per distillazione dell'alcool ottenni un olio giallognolo, di odore analogo a quello del fencone, che passa per la massima parte a 224°, ed ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi :		
	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78.90	79.0
H	10.62	10.4

Resiste bene al permanganato a freddo, ed ha proprietà chetoniche; infatti dà un'ossima liquida da cui preparai il benzoilderivato, della formola $C_{10}H_{16}ON - COC_6H_5$, che, purificato dall'alcool, fonde a 133°.

Analisi :		
	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{21}O_2N$
N	5.3	5.2

Ossidando a caldo gr. 5 della diidroisocarvoncanfora con 15 grammi di permanganato sciolti in 500 di acqua, si ottiene un olio che distilla in gran parte a 149° alla pressione di 22 mm. e dà il fenilidrazone dell'*acido levulinico*, fondente a 108°.

Analisi :		
	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$
N	13.73	13.59

Carvonborneolo. L'alcool della carvoncanfora.

Ho preparato l'alcool corrispondente alla carvoncanfora, riducendo questa con sodio in soluzione alcoolica.

Distillando il prodotto della reazione col vapore, ottenni un olio che solidifica in parte già nel refrigerante e che passa fra 210° e 220°. La frazione maggiore bolle a 214°; è solida e cristallizza dall'etere di petrolio in lunghi aghi che fondono a 135°. Esso ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78.79	79.0
H	10.68	10.4

L'alcool è stabile al permanganato; ha odore borneolico e dà il benzoato e l'etere metilico, che sono liquidi.

Per vedere se per ossidazione esso ridasse la carvoncanfora, ne trattai gr. 1.5 con la quantità di miscuglio di Beckmann corrispondente ad 1 atomo di ossigeno.

Il prodotto della reazione, distillato in corrente di vapore, è un olio che si rapprende parzialmente in massa cristallina.

La parte solida, separata alla pompa dall'olio che l'accompagna, dà un semicarbazone che fonde a 239°, identico a quello della carvoncanfora. Dalla parte oleosa si ha invece un semicarbazone, il cui punto di fusione, 209°, coincide con quello dell'analogo derivato della isocarvoncanfora.

Quest'ultima si origina evidentemente dalla carvoncanfora per azione dell'acido solforico adoperato nell'ossidazione dell'alcool.

I risultati ora esposti permetterebbero di trarre varie conclusioni relative alla costituzione della carvoncanfora; ma preferisco trattare del difficile argomento dopo aver completato le mie ricerche.

Petrografia. — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale: Andesite di Bosa* (1). Nota di AURELIO SERRA, presentata dal Socio STRÜVER.

Lungo le rive del Temo, a qualche chilometro dalla cittadina di Bosa, è dato seguire una roccia di colore grigio cupo, quasi nero, di aspetto doleritico, dura, di facile frattura, con evidenti cristalli di *feldspato* di colore bianchiccio e di *augite* di colore bruno ed opachi. Il monte Mele è costituito da una roccia di tal natura e lascia riconoscere sia alla base che alla sommità distinta la struttura prismatica. Evidentemente è questa la roccia per cui il La Marmora (2) si mostrò alquanto perplesso a classificare fra le trachiti antiche o a darle posto fra le lave feldspatiche posteriori al miocene. Per tale ragione riesce di particolare interesse e dopo un maturo esame sarà possibile darle il dovuto posto nella classificazione litologica. Al microscopio

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) *Voyage en Sardaigne par Albert La Marmora. Description géologique.*