

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

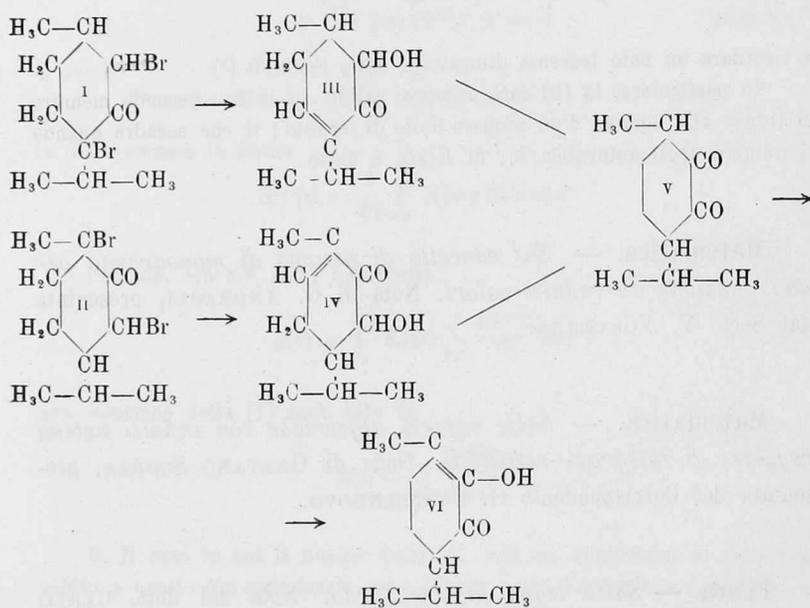
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Processi di riduzione e ossidazione nel gruppo dei terpeni.* Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

Altra volta ⁽¹⁾ è stato dimostrato che nella bromurazione diretta del mentone e del tetraidrocarvone si formano rispettivamente i composti I e II, e che questi, trattati con soluzioni diluite di idrati alcalini, forniscono ambedue il diosfenol (VI) o bucco-canfora, componente dell'essenza di *Diosma crestatata*. Per spiegare il risultato, si è proposto lo schema

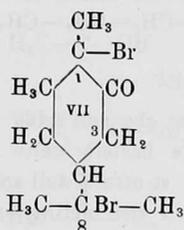


in cui si è ammesso che gli alcali, agendo, come in altri casi noti, sui gruppi alogenati, diano origine agli alcoli non saturi III e IV; che questi ultimi, per un processo di mutua riduzione e ossidazione fra il doppio legame e il carbinolo secondario, si trasformino nel chelone V, dal quale è ovvio il passaggio a bucco-canfora.

⁽¹⁾ G. Cusmano, questi Rendiconti, vol. XXII, ser., 5^a, 2° sem., pag. 569; G. Cusmano e P. Poccianti, ibid., vol. XXIII, ser. 5^a, 1° sem., pag. 347.

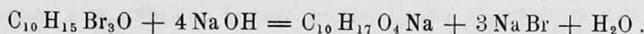
Mi son proposto di verificare se i risultati sopradetti siano stati interpretati in modo esatto, specialmente per quanto riguarda la trasposizione che conduce dagli alcoli non saturi III e IV al chetone saturo V. Perciò ho cercato di preparare, partendo da chetoni terpenici alogenati e per eliminazione degli alogeni mediante gli alcali, alcuni composti contenenti nel medesimo nucleo un carbinolo secondario e un doppio legame, per poi determinare se e in quali condizioni le due funzioni possono mutuamente modificarsi nel modo sopradetto.

Uno dei chetoni alogenati che ho impiegato è il tribromotetraidrocavone, preparato da O. Wallach (1) dal dibromo-1-8-tetraidrocavone (VII)



Per esso rimaneva da stabilire la posizione dell'atomo di bromo introdotto per ultimo; ma era presumibile (poichè è conosciuto che gli alogeni tendono ad attaccare gli atomi di carbonio adiacenti al carbonile) che la posizione stessa fosse la 3. Secondo tale ipotesi, confermata poi dall'esperienza, il tribromo- sarebbe stato un derivato del dibromo-1-3-tetraidrocavone (formola II); poteva quindi aspettarsi che l'eliminazione, mediante gli alcali, degli alogeni del nucleo, procedesse come in quest'ultimo chetone. Invece, per ora, si è trovato che non si forma nessun doppio legame nel nucleo, in cui entrano due ossidrili al posto dei due atomi di bromo. Come si vede, lo scopo dello studio è venuto, almeno per il momento, a mancare. Tuttavia, siccome l'azione degli alcali sul tribromotetraidrocavone non si limita all'entrata dei due ossidrili, ma trasforma la molecola del chetone in modo profondo, credo opportuno pubblicare i risultati di questa ricerca.

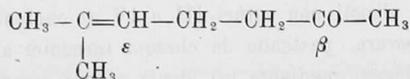
Il tribromotetraidrocavone, in contatto con gli idrati alcalini in soluzione acquosa al 2,5 %, reagisce a freddo quantitativamente secondo l'equazione



Il composto $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Na}$ è il sale di un acido monocarbossilico della serie grassa, che possiede un doppio legame e due ossidrili. Esso, trattato

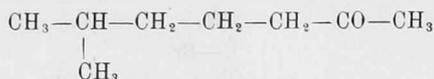
(1) Liebig's Annalen 286, 127.

in soluzione acetica diluita con perossido di piombo, sviluppa acido carbonico e fornisce metileptenone

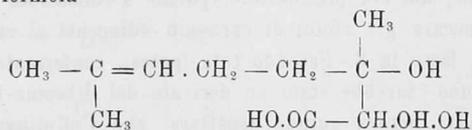


Egualemente fornisce detto chetone in quantità teorica, quando si riscalda a secco oltre i 250°.

In soluzione acquosa, in presenza di nero di platino, il sale $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Na}$ assorbe due atomi d'idrogeno; e il nuovo composto, riscaldato a secco, dà quantitativamente metileptanone o isoamilacetone:



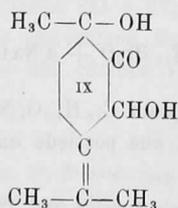
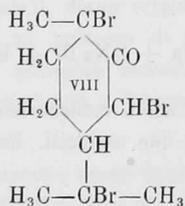
Questi risultati ci dicono che nell'acido $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ è inclusa la molecola del metileptenone, e che basterà unire a questa un gruppo alcoolico e un carbossile per avere la struttura dell'acido. L'unione è da ricercarsi negli atomi di carbonio β e ϵ del metileptenone, i quali corrispondono a quelli 1 e 4 del tribromotetraidrocavone. Ora, è da escludere che essa si faccia al carbonio ϵ , poichè nel trattamento con perossido di piombo dell'acido $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ l'atomo sarebbe stato ossidato. Per l'acido, allora, non rimane che la formola



quella di un acido α - β diossi-citronellico. L'ossidrile terziario e il doppio legame derivano dagli atomi di bromo in 1 e in 8 del tribromotetraidrocavone; gli altri gruppi ossigenati, dal carbonile e dalla sostituzione del terzo atomo di bromo. La posizione di quest'ultimo risulta, perciò, nel carbonio 3 e la formola del chetone, quella VIII.

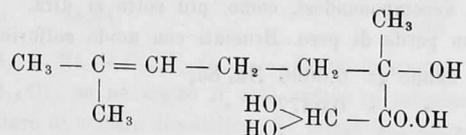
Stabilito ciò, il decorso della reazione fra il tribromo 1-3-8-tetraidrocavone e gli alcali potrà rappresentarsi come segue:

Da prima si forma il composto IX



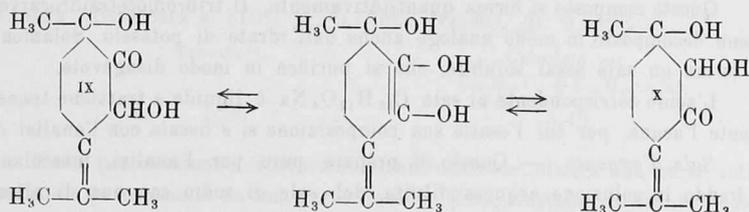
e poi

a) o esso subisce l'idrolisi fra gli atomi di carbonio 3 e 4, e dà luogo all'aldeide idrata



che si cambia nel suddetto acido diossicitronellico per reciproca riduzione e ossidazione dei gruppi carbonilico e aldeidico;

b) ovvero il composto IX genera per tautomeria il composto X



il quale, poi, subisce l'idrolisi fra gli atomi di carbonio 3 e 4, più rapidamente delle altre forme, fornendo l'acido. Questo secondo meccanismo sarebbe molto in accordo con la mobilità della molecola dei terpeni.

Parte sperimentale.

AZIONE DEGLI ALCALI DILUITI SOPRA IL TRIBROMOTETRAIDROCARVONE.

Acido α - β -diossicitronellico. — In un primo saggio si erano messi a reagire insieme il chetone alogenato e idrato sodico in soluzione acquosa al 2,5 %, nella proporzione di una mol. del primo e tre del secondo. Ma avendo osservato che dopo alcune ore la soluzione diveniva neutra, mentre ancora rimaneva inalterato $\frac{1}{4}$ del peso del tribromuro, si modificarono le condizioni come segue:

gr. 17,4 (1 mol.) di tribromotetraidrocarvone, ben polverizzati, si uniscono a una soluzione acquosa al 2,5 % di gr. 7,2 (4 mol.) d'idrato sodico, e il tutto si tiene in un agitatore per circa 30 ore. Il tribromuro si discioglie totalmente, e la soluzione diviene neutra. Questa si concentra a b. m. sino a che comincia a cristallizzare; allora con il raffreddamento si separa quasi tutto il prodotto della reazione; il rimanente si ricava da una nuova concentrazione delle madri, nelle quali rimane bromuro di sodio. Il prodotto, che ammonta a circa gr. 10, si presenta in lamelle bianche splendenti. Si

può far cristallizzare dall'acqua, in cui è solubile a freddo circa 8%; è solubite nell'alcool bollente. Scolora rapidamente il permanganato. Riscaldato a secco, intorno a 185° diviene quasi fluido; fonde a una temperatura assai superiore, decomponendosi, come più sotto si dirà.

A 100° non perde di peso. Bruciati con acido solforico:

I gr. 0,2172 danno gr. 0,0696 Na₂SO₄
 II gr. 0,1175 " " 0,0377 "

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₇ O ₄ Na |
|--------|-----------|---|
| I) Na | 10,38 | 10,27. |
| II) " | 10,40 | |

Questo composto si forma quantitativamente. Il tribromotetraidrocervone viene decomposto in modo analogo anche dall'idrato di potassio. Solamente, si forma un sale assai solubile, che si purifica in modo disagiata.

L'acido corrispondente al sale C₁₀H₁₇O₄Na è liquido e trattiene tenacemente l'acqua, per cui l'esatta sua composizione si è fissata con l'analisi del *Sale d'argento*. — Questo si prepara puro per l'analisi, mescolando a freddo la soluzione acquosa diluita del sale di sodio con una di nitrato d'argento. Se le soluzioni sono abbastanza diluite, il sale d'argento si depona lentamente in gruppi di foglioline incolori splendidi. Si raccoglie e si lava bene con acqua, in cui non è troppo solubile a freddo. Si scioglie a caldo nell'acqua, ma in parte si decompone. Seccato su acido solforico dà all'analisi:

I sostanza gr. 0,2324; CO₂ gr. 0,3324; H₂O gr. 0,1162; Ag gr. 0,0815;
 II " " 0,1872; " " 0,2673; " " 0,0935

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₇ O ₄ Ag |
|------|-----------|---|
| I C | 39,00 | 38,82 |
| H | 5,55 | 5,55 |
| Ag | 35,07 | 34,91 |
| II C | 38,94 | |
| H | 5,54 | |

Sale baritico. — Si può ottenere, oltre che dal sale sodico per doppia decomposizione, anche per azione dell'idrato di bario al 2,5% sul tribromotetraidrocervone. Cristallizza dall'acqua bollente, in foglioline lucenti. Contiene acqua di cristallizzazione; difatti, analizzato dopo essiccamento all'aria, si ha:

gr. 0,2272 danno gr. 0,0778 CO₃Ba

| | Trovato % | Calcolato per (C ₁₀ H ₁₇ O ₄) ₂ Ba + 2H ₂ O |
|----|-----------|--|
| Ba | 23,83 | 23,86 |

e dopo disseccamento a 100°:

g.r 0,2383 danno gr. 0,0873 di BaCO₃

| | Trovato % | Calcolato per (C ₁₀ H ₁₇ O ₄) ₂ Ba |
|----|-----------|---|
| Ba | 25,61 | 25,45 |

Sale C₁₀H₁₇O₄Na + C₁₀H₁₈O₄. — In un tentativo di eterificazione dell'acido C₁₀H₁₈O₄, se ne trattò il sale sodico in soluzione, con la quantità equimolecolare di solfato dimetilico. Si formò una sostanza in scagliette bianche lucenti, saponose al tatto, contenenti sodio e di reazione acida. Purificata per cristallizzazione dall'acqua bollente, fonde nettamente a 155°. Dal quantitativo di sodio sembra trattarsi dell'unione di una molecola del sale con una dell'acido libero:

sostanza (disseccata a 110°) gr. 0,1206: Na₂SO₄ gr. 0,0196

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ O ₄ + C ₁₀ H ₁₇ O ₄ Na |
|----|-----------|---|
| Na | 5,26 | 5,40 |

Nella preparazione del tribromotetraidrocarvone, oltre a una parte solida costituita da questo, si ha una parte liquida. Essa, trattata con idrato sodico, fornisce una notevole quantità del sale C₁₀H₁₇O₄Na e, insieme, altre sostanze. Fra queste se ne è isolata una che cristallizza dall'alcool diluito in lunghi aghi bianchi lucenti, p. f. 76°:

sostanza gr. 0,1125; CO₂ gr. 0,3814; H₂O gr. 0,1441

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₄ O ₂ |
|---|-----------|--|
| C | 72,18 | 72,22 |
| H | 8,67 | 8,51 |

Possiede odore fenolico; la sua soluzione acquosa si colora, con cloruro ferrico, in nero-violaceo; precipita con acido carbonico dalle soluzioni alcaline; volatile con il vapor d'acqua.

OSSIDAZIONE DELL'ACIDO C₁₀H₁₈O₄.

Metileptenone. — Per l'indagine della costituzione dell'acido si cominciò con l'ossidarlo. A tal uopo gr. 2 (1 mol.) del sale sodico si sciolsero in pochi cc. di acido acetico al 50 %; si aggiunsero gr. 2,5 (un at. di O) di biossido di piombo, riscaldando leggermente. Si notò sviluppo di acido carbonico. Facendo passare il vapor d'acqua nel miscuglio, distillò un olio incolore di grato odore di banana, alquanto solubile nell'acqua. Ciò che non passò con il vapor d'acqua conteneva ancora dell'acido C₁₀H₁₈O₄ rimasto inalterato. La parte volatile, sciolta in acqua e alcool, fu trattata con acetato di semicarbazide. Si formò subito un precipitato di foglioline incolore. Lo stesso fornì l'acqua distillata insieme con l'olio. Il semicarbazone cristal-

lizzato dall'acqua bollente o da un miscuglio di etere di petrolio e benzolo, fonde a circa 135°.

I gr. 0,1210; CO₂ gr. 0,2614; H₂O gr. 0,1020

II gr. 0,0654; N cc. 12,7 a 13°,2 ed a 761 mm.

| | Trovato % | Calcolato per C ₈ H ₁₄ O |
|---|-----------|--|
| C | 58,91 | 58,92 |
| H | 9,36 | 9,37 |
| N | 23,20 | 22,98 |

Da questi dati si dedusse per l'olio la composizione C₈H₁₄O; ed essa, insieme con i caratteri del semicarbazone, lo fece riconoscere come metileptenone. A ogni modo, si preparò un campione di quest'ultima sostanza dall'anidride cineolica, e il confronto levò ogni dubbio.

DECOMPOSIZIONE PER MEZZO DEL CALORE DEL SALE C₁₀H₁₇O₄Na.

Metileptenone. — Gr. 0,5 del sale perfettamente disseccato si riscaldano in un palloncino sulla fiamma nuda. Il sale fonde decomponendosi rapidamente. Fra altro si raccolgono gr. 0,27 di un olio fragrante, da cui si ottengono gr. 0,38 del semicarbazone del metileptenone. Il rendimento di questo chetone è, quindi, quantitativo.

RIDUZIONE DELL'ACIDO C₁₀H₁₈O₄.

Gr. 2 del sale C₁₀H₁₇O₄Na si sciolgono in circa cc. 50 di acqua; si aggiunge qualche centigr. di nero di platino, preparato di recente, e si agita tutto in presenza d'idrogeno. Questo viene assorbito per poco più di 220 cc. a 25° e 764 mm., cioè circa nella quantità di una molecola. Fatto deporre il nero di platino, si filtra e si concentra la soluzione sino a 1/3. Con il raffreddamento si depongono ciuffi di aghi appiattiti bianchi. Il composto, a differenza da quello donde deriva, è assai stabile al permanganato; è meno solubile nell'acqua a freddo; non rammollisce, anche se riscaldato alla temperatura 220°. Disseccato a 100°, dà all'analisi:

gr. 0,2394; SO₄Na₂ 0,0755

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Na |
|----|-----------|---|
| Na | 10,24 | 10,18 |

Il *sale d'argento* che si ottiene dal sale sodico, per doppia decomposizione, è in lamine bianco-splendenti; solubile nell'acqua bollente; abbastanza stabile alla luce.

Disseccato su acido solforico, fu analizzato:

gr. 0,1793; gr. 0,2552 CO₂; 0,0995 H₂O; 0,0620 Ag

| | Trovato % | Calcolato per C ₁₀ H ₁₀ O ₄ Ag |
|----|-----------|---|
| C | 38,81 | 38,57 |
| H | 6,16 | 6,15 |
| Ag | 34,57 | 34,69 |

DECOMPOSIZIONE PER MEZZO DEL CALORE DEL SALE C₁₀H₁₀O₄Na.

Metileptanone. — Questa decomposizione avviene come nel caso del sale C₁₀H₁₀O₄Na. Da gr. 0,5 del primo si hanno gr. 0,27 di un olio, il quale si riconosce per metileptanone o isoamilacetone, perchè fornisce un semicarbazone che cristallizza dall'alcool bollente in tavolette incolori e fonde a 158° circa (1).

Ringrazio il laureando in chimica sig. E. Gori per il valido aiuto datomi in questa ricerca.

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione di composti organici di addizione.* IV. *Picrati* (2). Nota di B. L. VANZETTI e V. GAZZABIN, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di esperienze, i cui risultati furono precedentemente comunicati, abbiamo determinato il calore di combinazione dell'acido picrico con sostanze di natura chimicamente neutra, come la naftalina, l'eugenolo, l'isosafrolo (3). Trovammo che i valori della tonalità termica di queste combinazioni sono piuttosto bassi, in ragione della poca stabilità loro, specialmente nel caso della naftalina, che non à altre valenze disponibili, oltre a quelle che si considerano come non saturate, o parzialmente saturate, del nucleo benzinico. Per il picrato di *naftalina* si trova, infatti, un calore di combinazione, tra i componenti solidi, di circa 1 grande caloria per grammo-molecola. La tonalità termica si rivela un po' maggiore quando la molecola del composto, che funziona da base verso l'acido picrico, contiene delle catene laterali e dei doppi legami di natura etilenica. Così per l'*eugenolo* e per l'*isosafrolo* trovammo un calore di combinazione di 5,9 e 4,4 circa grandi calorie per grammo-molecola.

Abbiamo messo inoltre in rilievo il fatto che nel caso dell'eugenolo si giunge ad un risultato inatteso: mentre si otteneva con una certa facilità

(1) Auden, Perkin e Rose, Journ. ch. soc. of London, 75, pag. 909 (1899).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 103 (1913).