ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

Chimica. — *Sul prodotto di isomerizzazione del carvone alla luce. Carvoncanfora* [1]. Nota II di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN [2].

Proseguendo nelle indagini sulla costituzione della carvoncanfora [3] mi occupai del comportamento della sua ossima di fronte agli agenti capaci di produrre delle isomerizzazioni nei composti contenenti il gruppo ossimico.

Scartati gli acidi solforico e cloridrico concentrati ed il cloruro di acetile, che mi portarono a prodotti in gran parte resinificati, ottenni migliori risultati facendo reagire l'ossima della carvoncanfora con l'acido solforico diluito nelle condizioni indicate da Tiemann per la preparazione del nitrile canfolenico, partendo dalla canforossima, e dal pentacloruro di fosforo, in condizioni analoghe a quelle sperimentate per la mentonossima e simili [4].

Scaldando a bagno-maria l'ossima con acido solforico al 20 %, ottenni come prodotto di idrolisi, con resa quasi teorica, la isocarvoncanfora, identificata a mezzo del semicarbazone fondente a 209° che, analizzato, diede:

Trovato N % 20,52. Calcolato per $C_{11}H_{17}N_3O$, N % 20,30

Questo isomero non saturo si forma pure dalla carvoncanfora per azione dell'acido solforico concentrato in soluzione alcoolica [5].

Trattando invece l'ossima con pentacloruro di fosforo, in soluzione cloroformica, ebbi, come principale prodotto della reazione, il 2-clorocimolo, bollente a 175° sotto la pressione di 37 mm., e che, analizzato, diede:

Trovato	C % 71,09;	H % 8,16
Calcolato per $C_{10}H_{13}Cl$;	C % 71,17;	H % 7,77.

Come appare dai fatti suesposti, l'ossima della carvoncanfora si comporta di fronte agli agenti isomerizzanti in modo che trova riscontro in casi analoghi [6].

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Pervenuta all'Accademia il 29 ottobre 1917.

[3] Ciamician e Silber, R. A. L., vol. 17, 1° sem. (1908), pag. 581; Ber., vol. 41, pag. 1931; Sernagiotto, R. A. L., vol. 23, 2° sem., pag. 70.

[4] Bekmann e Mehrländer, A. 289, pag. 388; Ber. 20, pag. 1508 (1887); Wallach, A. 277, pag. 156; A. 278, pag. 304.

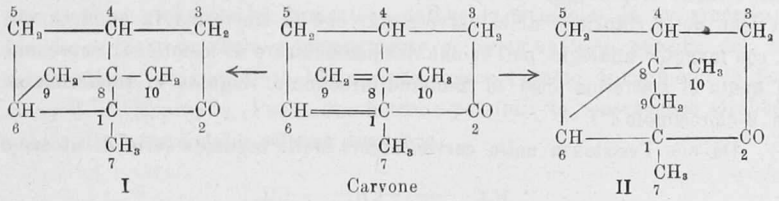
[5] Sernagiotto, loc. cit.

[6] Per la descrizione più dettagliata della parte sperimentale, vedasi nella Gazzetta chimica italiana.

Le osservazioni finora raccolte sul modo di comportarsi e di reagire della carvoncanfora e dei suoi derivati permettono di risalire con sufficiente sicurezza alla sua formola di costituzione.

Ciamician e Silber [1] hanno già fatto l'ipotesi che l'isomerizzazione del carvone alla luce si compiesse con un meccanismo analogo a quello per cui dall'acido cinnamico si passa all'acido trussilico e cioè per la formazione di un nucleo tetrametilenico derivante dalla reciproca saturazione delle valenze impegnate nei doppî legami.

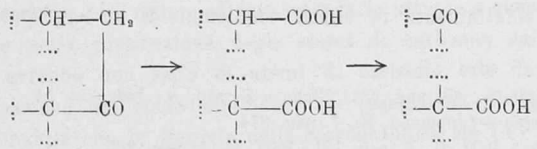
Invero la molecola del carvone contiene due doppî legami in posizione tale da poter dare luogo ad una isomerizzazione di questo tipo, portante ad un composto completamente saturo, come infatti si dimostrò essere la carvoncanfora, cui possono essere attribuite *a priori* una delle due seguenti formole:



I Carvone II

L'esistenza di un derivato ossimico e di un semicarbazone dell'isomero dimostrano che in questo si è mantenuto inalterato il gruppo carbonilico, ed il fatto che da esso si derivi, per ossidazione blanda con permanganato, un acido bibasico di formola $C_{10}H_{14}O_4$, attesta che il carbonile fa ancora parte dell'aggruppamento $\begin{matrix}-CH_2\\ |\\ -CO\end{matrix}$ già esistente nel carvone. Anche la canfora, la quale ha una simile disposizione nella propria molecola, dà con facilità l'acido canforico bibasico, con numero di atomi d'idrogeno eguale a quello del composto chetonico, e da cui, per ossidazione ulteriore, si deriva un acido monobasico e chetonico, avente un atomo in meno, l'acido canforonico.

Egualmente si comporta l'acido bibasico corrispondente alla carvoncanfora, il quale, ossidato, perde un carbonile, trasformandosi in un cheto-acido avente un atomo di carbonio in meno. Si può dedurre da ciò che nella sua molecola vi sia ancora, in posizione 3, l'atomo di carbonio terziario esistente nella molecola del carvone. La genesi dei due acidi è quindi conseguenza della seguente disposizione atomica:

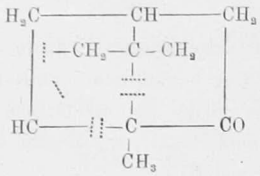


[1] Ciamician e Silber, loc. cit.

Anche il metile e l'isopropile esistenti nel carvone rimangono inalterati e conservano la loro posizione relativa 1-4 nel processo di isomerizzazione, quantunque la sparizione dei doppî legami e la formazione di nuovi nuclei leghino gli atomi di carbonio del secondo, cosa che non impedisce che esso riappaia col metile nel 2-clorocimolo prodotto dall'azione del pentacloruro di fosforo sull'ossima della carvoncanfora, genesi che trova riscontro in quella per cui, sotto l'azione dei disidratanti, la canfora si trasforma in cimolo.

Questa reazione si compie per azione del cloruro di zinco [1] del pentacloruro di fosforo [2] e del pentossido di fosforo [3]. La formazione del clorocimolo dev'essere preceduta dal ripristino dell'isopropile nella posizione in cui esisteva nel carvone e conseguentemente dei doppî legami, dopo di che è facile il passaggio dalla forma idroaromatica a quella aromatica, come avviene nella riduzione della carvossima, che si trasforma in amidotimolo; e, con maggior analogia, nell'azione del pentacloruro di fosforo sul carvenone, il quale si trasforma così in 2-clorodiidrocimolo, il quale si trasforma poi in 2-clorocimolo [4].

Da ciò, l'esistenza nella carvoncanfora della seguente serie di atomi di



carbonio, già facente parte della molecola del carvone.

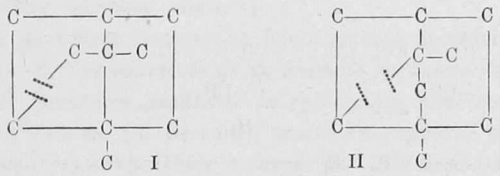
Altri fatti permettono di completare la visione dell'edificio molecolare di questo interessante isomero:

Per azione dell'acido solforico concentrato, in soluzione alcoolica e a freddo, sulla carvoncanfora, come pure nell'ossidazione con la miscela di Beckmann dell'alcool corrispondentele ed in fine per trattamento della ossima con acido solforico diluito a caldo, si origina in isomero di natura chetonica, non saturo, il quale ha un solo doppio legame, facilmente saturabile con idrogeno in presenza di palladio finamente suddiviso, e che, per ossidazione, origina notevoli quantità di acido levulinico. Questa nuova isomerizzazione, ottenibile in varî modi, dimostra l'esistenza, in una molecola capace di trasformarsi siffattamente in simili condizioni, di un aggruppamento piut-

(1) Gerhardt, A., 48, pag. 234; Riche e Berard, A., 133, pag. 54.
(2) Louginine e Lippmann, B., 7, pag. 374.
(3) Kekule e Pott, B., 2, pag. 121; Pott, B., 5, pag. 265.
(4) Klage e Kraith, B., 32, pag. 2550.

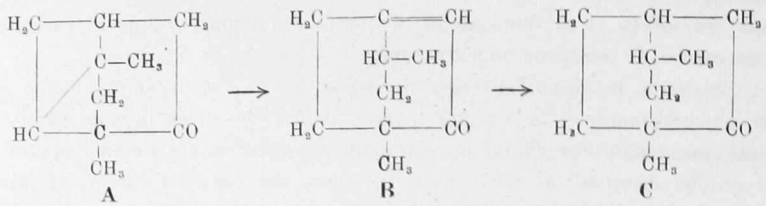
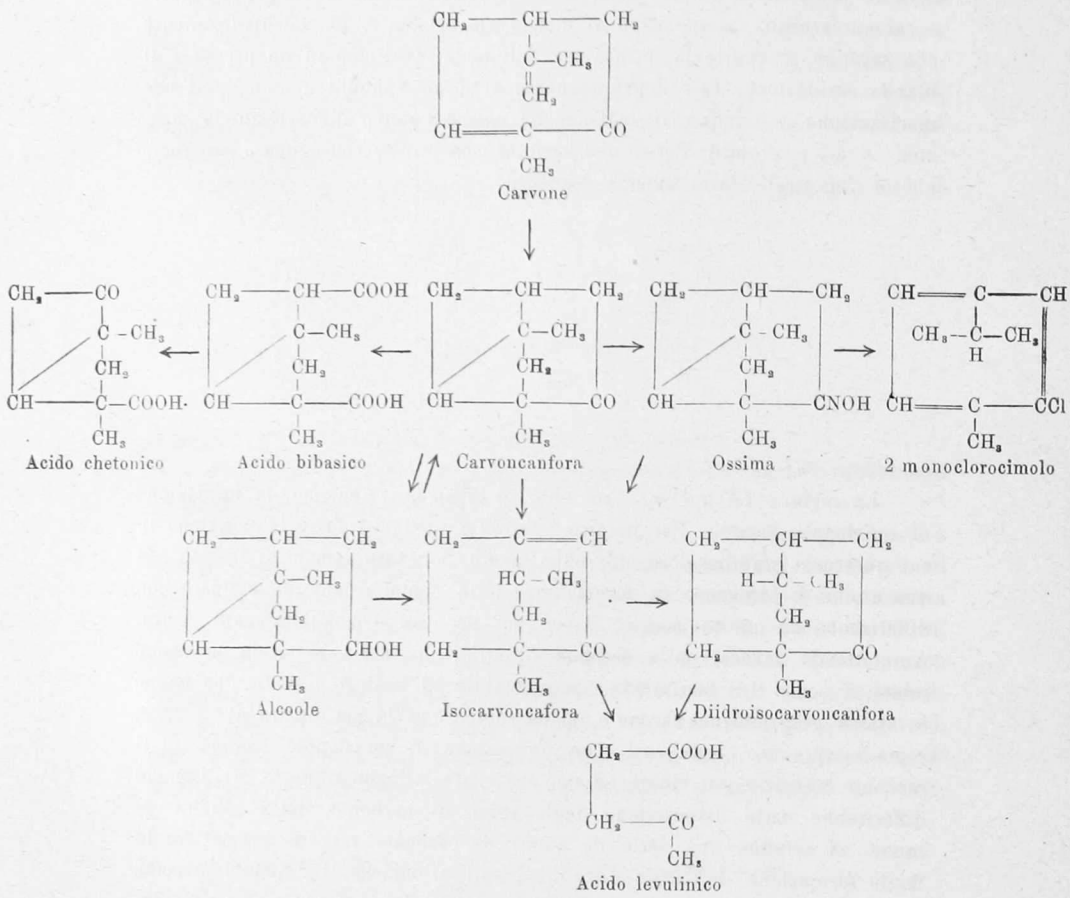
tosto instabile. È noto d'altra parte che molti composti idroaromatici, aventi anelli tri- o tetrametilenici, si isomerizzano facilmente sotto l'azione degli acidi; ed infatti il carvopinone dà in queste condizioni origine al carvone, ed il carone si trasforma in carvenone.

Entrambe le formole prevedibili ormai per la carvoncanfora hanno di tali aggruppamenti, e la seconda di esse, inoltre, ne presenta uno perfettamente paragonabile a quello del carvopinone, interessante l'atomo centrale del gruppo isopropilico, che è pure in gioco nel caso del carone. Il fatto che l'isomero non saturo dia per ossidazione acido levulinico in quantità notevole, mentre la carvoncanfora, nelle stesse condizioni, non ne produce affatto, porta a concludere che l'apertura dell'anello avvenga in modo da lasciare nella molecola una serie di 5 atomi di carbonio senza doppî legami o catene laterali, facente capo al metile già esistente, poichè diversamente non sarebbe probabile la formazione dell'acido levulinico in un processo di blanda ossidazione. Tale aggruppamento si forma appunto quando, nell'isomerizzazione, si rompa il legame che unisce l'atomo di carbonio in posizione 6 all'isopropile. Per le due formule possibili le conseguenze sarebbero quelle dimostrate dallo schema seguente:



La rottura del nucleo, come ebbi ad esporre, avviene con la formazione di un doppio legame. Per la prima formula, qualsiasi fosse la posizione in cui questo si stabilisse, si dovrebbe avere per saturazione di questo con due atomi di idrogeno, la formazione della comune canfora, la quale non differirebbe da questo isomero altro che per essere completamente satura. Ammettendo invece, colla seconda formula, che nella molecola in esame esista il ponte 6-8 facilmente isomerizzabile ed analogo a quelli che hanno la stessa proprietà nel carone e nel carvopinacone, la sua rottura avverrebbe, come sempre in questi casi, con formazione di un doppio legame fra il carbonio terziario più vicino ed uno secondario attiguo a questo, e l'isomero differirebbe nella disposizione degli atomi di carbonio, dalla canfora comune, ed avrebbe una serie di atomi di carbonio tale da permettere la facile formazione dell'acido levulinico nell'ossidazione. Da quanto precede, appare probabile che la formula della carvoncanfora sia (A) e conseguentemente quella dell'isomero (B), da cui per idrogenazione si ottiene un chetone

saturo di formula $C_{10}H_{16}O$ diverso dalla canfora, quantunque biciclico (C):



Riassumendo in uno specchio la genesi della carvoncanfora e dei suoi derivati, avremo: