

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. FIO BEFANI

1919

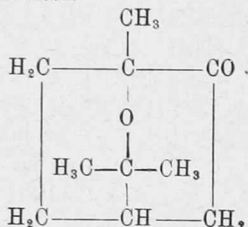
La media di tutti i valori è 5,603, e diventa 5,609 se si apporta la correzione del 0,1 % per il potere riflettente del ricevitore integrale; quindi il valore più probabile che segue dalle mie esperienze è 5,61.

Riassumendo, sarei indotta a concludere che il valore 5,61 da me ottenuto in un intervallo di temperature (256°-1075°) a cui finora non è stata estesa nessuna determinazione e con distanze diverse fra le aree raggianti, può essere considerato come una assai soddisfacente verifica sperimentale della legge in esame, verifica la quale in fondo dimostra che il modello del forno da me posto in opera funziona veramente da corpo nero.

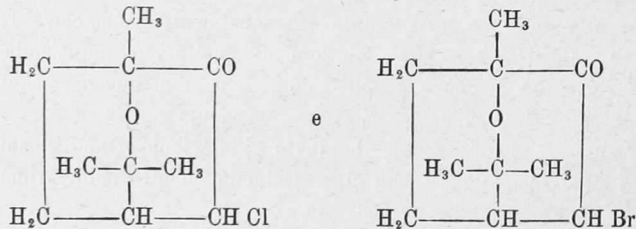
Rendo sincere grazie al prof. Cantone per i mezzi sperimentali posti a mia disposizione.

Chimica. — *Composti alogenati del cheto-cineolo* (1). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

In una Nota precedente (2) si pose in rilievo l'analogia fra il comportamento chimico del chetocineolo



e quello della canfora e del pinocanfene; ma si faceva notare che l'analogia doveva trovare un limite nella stabilità relativa del ponte ossigenato. Per illustrare questo concetto si è studiata l'alogenazione del chetocineolo e si è trovato, come verrà esposto nella presente Nota, che si può introdurre in esso, con gli ordinari metodi, un atomo di cloro o di bromo senza che la sua struttura si alteri; ma che un'ulteriore alogenazione conduce a derivati del carvomentone (tetraidrocarvone). I detti prodotti monoalogenati corrispondono alle formole

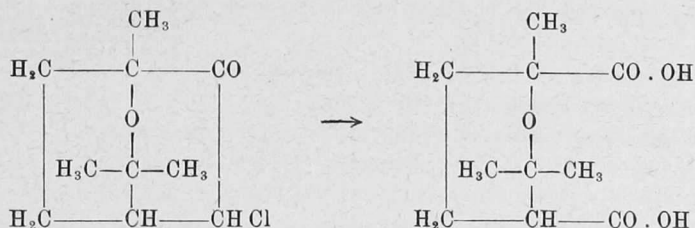


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) In corso di stampa nella Gazzetta Chimica italiana.

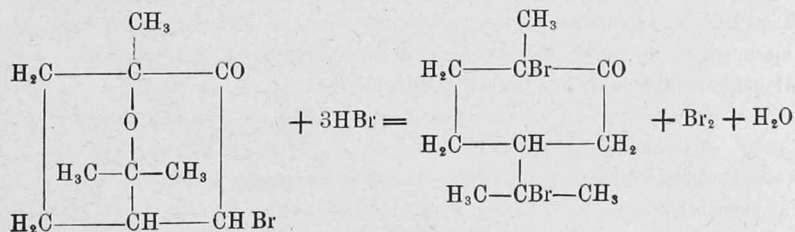
il cloro e il bromo entrano nel metilene accanto al carbonile, come avviene per la canfora, ossia la sostituzione subisce l'azione dirigente di quest'ultimo gruppo, senza essere influenzata (come poteva presumersi) dalla presenza dell'ossigeno etero.

La struttura dei due composti si è determinata in base alla loro trasformazione in acido cineolico



che ricorda quella degli analoghi derivati della canfora in acido canforico, e si è ottenuta mediante ossidazione con soluzioni diluite di permanganato, o d'idrato potassico.

Per stabilire la struttura del monobromochetocineolo avevo tentato anche un'altra via. Riferendomi, cioè, al fatto che il chetocineolo si trasforma⁽¹⁾ con acido bromidrico in bibromo 1-8-carvomentone, impiegando lo stesso mezzo pensavo di poter passare dal monobromochetocineolo al tribromo 1-3-8-carvomentone, di cui tempo addietro⁽²⁾ dimostrai la formola. Ma una tale reazione mi ha dato per risultato ancora il bibromo 1-8-carvomentone; in essa, quindi, non solamente si trasforma il ponte cineolico, ma si elimina, per riduzione, l'atomo di bromo dal metilene prossimo al carbonile e perciò può rappresentarsi con lo schema:



Come qui sopra ho accennato, i tentativi per introdurre un secondo atomo di bromo nel monobromochetocineolo non sono riusciti. Questo composto resiste all'alogenazione — e ciò si riscontra anche per l' α -monobromocanfora — e se si procura di determinare la reazione con l'intervento della luce o del calore, viene attaccato il ponte cineolico e si forma un tetrabromocarvomentone.

(1) Loc. cit.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXIV, serie 5^a, 2° sem., pag. 520 [1915].

MONOCLOROCHECOCINEOLO.

Ho preparato questo composto sia per azione diretta del cloro, sia per azione del cloruro di solforile sul chetocineolo.

1) In una soluzione di gr. 1 di chetocineolo in cc. 30 d'etere di petrolio (p. e. 38-50°) si fa sciogliere, a temperatura ordinaria e alla luce diffusa, lentamente del cloro. Il liquido assume il colore di quest'ultimo e dopo circa mezz'ora comincia a riscaldarsi e a sviluppare acido cloridrico. Fatta passare la quantità necessaria dell'alogeno, si lava la soluzione con acqua e poi si distilla il solvente. Il residuo si tratta con corrente di vapore: con l'acqua passa il monoclorochetocineolo, che cristallizza, e passa anche qualche po' di chetone inalterato, che rimane disciolto.

2) Se si vuole impiegare come clorurante il cloruro di solforile è bene agire con piccole quantità di questo e del chetone e riscaldare moderatamente il miscuglio in un palloncino per scacciare l'eccesso di cloruro di solforile. Il residuo si purifica con la solita distillazione al vapor d'acqua, mediante la quale si separa il prodotto clorurato da una piccola quantità di resina.

Il clorochetocineolo si può avere ben cristallizzato in prismi allungati splendenti, sciogliendolo a caldo nell'alcool. È solubile assai nel cloroformio, moderatamente nell'alcool, nell'etere etilico, nell'etere di petrolio, e un poco, anche nell'acqua. Fonde a 78° ed è molto stabile al calore, per cui volatilizza senza alterarsi, quando si riscalda sulla lamina di platino. Cosicché il dosaggio dell'alogeno non riesce con il metodo di Piria: operando secondo Carius ho trovato:

Sost. gr. 0.0988: Cl Ag 0,0702; Cl %, trovato 17,56, calcolato per $C_{10}H_{15}ClO_2$ 17,48.

Mentre il chetocineolo favorisce, come la canfora, la formazione del cloruro di solforile da cloro e anidride solforosa, senza alterarsi, a -10° , il derivato alogenico ora descritto rimane inattivo ⁽¹⁾.

STRUTTURA DEL MONOCLORO-CHECOCINEOLO.

Per determinare la posizione del cloro in questo composto son ricorso ai seguenti processi:

1°) *Ossidazione con permanganato.* — Gr. 0,25 (1 mol.) di sostanza si riscaldano a bagno-maria, in una boccia ben chiusa, con una soluzione di gr. 0,39 (3 at. di O) di permanganato di potassio in cc. 78 di acqua. Quando, nel giro di due-tre ore la soluzione si è decolorata, si filtra e si porta a secco a bagno-maria. Il residuo si umetta con qualche goccia di acido solforico diluito; si stende su una striscia di carta da filtro; si fa es-

⁽¹⁾ Cusmano, questi Rendiconti, vol. XXVII, serie 5^a, 2° sem. pag. 201.

siccare e, infine, si estrae con etere. L'estratto è costituito, quasi in totalità, da una sostanza cristallina, la quale fonde, con sviluppo di gas, a circa 200°; sciolta nell'acqua bollente, dà per raffreddamento della soluzione bei cristalli incolori trasparenti, e si riconosce per *acido cineolico* per le proprietà e per diretto confronto con un campione di questo composto.

2°) *Ossidazione con alcali diluiti.* — Gr. 1 (1 mol.) di clorochetocineolo e gr. 0,6 (2 mol.) di idrato di potassio si sciolgono in un miscuglio di cc. 10 di alcool a 92 % e cc. 10 di acqua e si riscalda la soluzione a circa 70° sino a che scompare la reazione alcalina. Allora si distilla al vapor d'acqua per eliminare qualche po' di clorochetocineolo rimasto inalterato e si concentra a bagno-maria fino a secchezza. Infine, operando come è stato descritto sotto 1) si constata che anche per mezzo degli alcali diluiti il nucleo del composto che c'interessa si apre fra il carbonile e il metilene adiacente alogenato e si arriva all'acido cineolico. Questo si forma in quantità notevole: nel saggio qui descritto se ne sono raccolti circa gr. 0,5. La sua formazione non si può spiegare con una semplice idrolisi e per il momento mi è mancato il destro di verificare se ad essa concorra l'ossigeno dell'aria o corrisponda un prodotto di riduzione.

MONOBROMOCHETOCINEOLO.

Ad una soluzione in cc. 150 d'etere di petrolio (p. e. 38-50°) di gr. 8 (1 mol.) di chetocineolo si aggiungono cc. 2,4 (2 at.) di bromo. Si forma subito un composto oleoso di color rosso vivo, ma dopo brevi istanti, se la temperatura è di circa 20°, si ha un rapido sviluppo di acido bromidrico, gran parte del composto oleoso si discioglie e sparisce il colore. Allora si decanta la soluzione in un imbuto a rubinetto, si aggiunge ad essa il residuo oleoso disciolto in etere etilico e si lava subito con acqua per asportare l'acido bromidrico (che può reagire con il composto cercato) e, infine, si fa concentrare. Si formano bellissimi cristalli prismatici del bromochetocineolo e di essi se ne raccoglie circa lo stesso peso del chetone impiegato. Dopo l'evaporazione di tutto il solvente si ha un residuo liquido, da cui, per trattamento con il vapor d'acqua, si può asportare un altro poco di chetone bromurato. Questo si scioglie moltissimo nel cloroformio, discretamente nell'etere etilico, poco nell'etere di petrolio. Si può avere ben cristallizzato dall'alcool in cui si scioglie molto a caldo e poco a freddo. Forma cristalli prismatici incolori trasparenti; fonde a circa 90°; volatilizza per forte riscaldamento, spandendo odore di chetocineolo. Il contenuto in alogeno fu determinato con il metodo di Carius: gr. 0,1176 di sostanza dettero gr. 0,0903 di Ag Br, quindi Br % trovato 32,68, calcolato per $C_{10}H_{15}BrO_2$. 32,35.

Il monobromochetocineolo non favorisce la formazione del cloruro di solforile da cloro e anidride solforosa.

Per stabilire la sua parentela con il chetocineolo, se ne sciolse una piccola quantità in alcool e si trattò con polvere di zinco e una goccia di acido acetico, scaldando qualche minuto: si filtrò, si aggiunse idrossilamina e in breve tempo si ottenne l'ossima del chetocineolo già fatta conoscere da Cusmano e Linari (¹).

La *posizione dell'atomo di bromo* fu determinata facendo agire gli alcali diluiti sul bromo-chetocineolo, come si è descritto per l'analogo derivato clorurato. Si è ottenuto anche in questo caso acido cineolico in notevole quantità; ma insieme anche un altro acido con il p. f. a circa 102°, che cristallizza bene dall'etere etilico, in cui è meno solubile dell'acido cineolico. Non contiene alogeni e non è identico con l'acido cinogenico, prodotto di decomposizione con il calore dell'acido cineolico, che possiede circa lo stesso p. f. Studierò il nuovo prodotto se potrò disporne in quantità sufficiente.

TRASFORMAZIONE DEL MONOBROMO-CHETOCINEOLO
IN BIBROMO-1-8-CARVOMENTONE.

Gr. 3 di bromochetocineolo si sciolgono in cc. 10 circa d'etere anidro e la soluzione si satura, a temperatura ordinaria, con acido bromidrico secco. Si lascia per circa 48 ore, in capo alle quali essa è assunto un color bruno, poi si lava con acqua e si fa concentrare in una capsula. Il residuo è costituito da una massa cristallina imbevuta da una sostanza oleosa. Lavando con alcool freddo si possono isolare i cristalli nella quantità di circa gr. 1.25: essi rappresentano il prodotto della reazione. Nell'alcool di lavaggio si riscontra del bromochetocineolo rimasto inalterato. Il nuovo composto cristallizza dall'alcool, in cui si scioglie a caldo, in laminette bianche splendenti con il p. f. a 96° e dà all'analisi (eseguita decomponendo la sostanza con Na₂CO₃ secondo Piria):

sostanza gr. 0,0860; Br 0,0437; trovato % Br. 50,86, calcolato per
C₁₀H₁₆Br₂O, Br % 51,27.

Guidato da questi risultati confrontai il composto con un campione di dibromo-1-8-carvomentone e ne rilevai la identità.

TRASFORMAZIONE DEL MONOBROMOCHETOCINEOLO
IN TETRABROMOCARVOMENTONE.

Son pervenuto a questo risultato in un tentativo di preparazione di un bibromochetocineolo.

Gr. 1 (1 mol.) di monobromochetocineolo si sciolsero in cc. 2,5 di cloroformio e si aggiunsero alla soluzione cc. 3.25 (2 at.) di bromo. Il liquido rimase colorato e non si ebbe nessun accenno di reazione; perciò si espose

(¹) Gazzetta Chimica Italiana, vol. XLII, parte I, pag. 1 (1912).

alla luce solare diretta, e allora, dopo qualche tempo, s'iniziò lo sviluppo dell'acido bromidrico. Cessato questo, si aggiunse etere etilico; si lavò con acqua per asportare l'idracido; e infine si mise a svaporare la soluzione in etere e cloroformio in una capsula: si ebbe un residuo cristallino con tutte le apparenze d'un miscuglio.

Con etere di petrolio (p. e. 38-70°) bollente se ne asportò la maggior parte, che risultò essere monobromochetocineolo inalterato. Il residuo si sciolse a caldo nell'alcool e, dopo il raffreddamento della soluzione, si ebbe in cristalli laminari madreperlacei un nuovo prodotto con il p. f. 143°.

Esso fu decomposto con Na_2CO_3 , secondo il metodo di Piria, per determinarne il contenuto in bromo: gr. 0,0859 di sostanza dettero gr. 0,0584 di bromo, ossia 67,98 %, mentre per un tetrabromotetraidrocavone $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}$ si calcola Br % 68,03. Il composto è stabile alla prova del doppio legame. Mi riservo di compiere intorno ad esso altre ricerche, per controllare questi primi risultati.

Vulcanologia. — *Esplosioni vulcaniche. III: Esplosivi vulcanici oltre l'idrogeno. Possibile modo d'azione degli esplosivi vulcanici.* Nota di VENTURINO SABATINI, presentata dal Socio C. VIOLA.

Fenomeni analoghi a quelli dovuti alla produzione del vapor d'acqua dall'idrogeno, ma con importanza assai minore, si hanno nella produzione di altri gas, come l'ossido di carbonio dal carbonio, l'acido carbonico dall'ossido, l'acido cloridrico, il solforoso, l'idrogeno solforato, ecc. Secondo Arrhenius ⁽¹⁾ e Doelter ⁽²⁾ l'acido silicico ad alta temperatura può aver parte ne' fenomeni esplosivi. Pare sicuro però che un'azione importante possano averla gl'idrocarburi al momento della loro formazione e anche taluni composti azotati. Gl'idrocarburi sono accertati ne' prodotti vulcanici, e, ritenendo l'origine interna del carbonio, la sua combinazione coll'idrogeno deve essere anche causa di esplosioni. Si sa che l'etilene, un volume con tre d'ossigeno; l'acetilene, uno con nove d'aria; il gas illuminante, uno con cinque d'aria; il formeno e il metano, uno di ognuno di essi con nove e mezzo d'aria, ecc. sono esplosivi potenti in condizioni normali. Basti ricordare che la pressione da essi sviluppata arriva a 13,7 e 13,8 at, mentre è di 9,2 per la miscela di due volumi d'idrogeno con uno d'ossigeno, e che nei primi la combinazione non determina la contrazione che avviene nella seconda ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Kosmische Physik und zur Physik der Vulkanismus.*

⁽²⁾ *Sitz. Akad. Wiss. Wien, CXII, 1903, 689.*

⁽³⁾ Per l'acetilene la contrazione c'è, ma è piccola poichè il volume passa da 740 a 730 l. normali.