

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

ed il quadrato della curvatura secondo u è c^2k . Il rapporto μ è allora

$$\mu = \sqrt{1 + r^2 c^2 k}.$$

In particolare, se $a^2 b^2 = h^2$, la C è una curva di Bertrand, essendo il primo membro della (8) un quadrato perfetto. In questo caso $k = (a^2 + b^2)^{-1}$ ed il vettore u è dato da

$$u \times t = a(a^2 + b^2)^{-1/2}, \quad u \times b = b(a^2 + b^2)^{-1/2}.$$

Si conclude:

Essendo C una curva storta, se e solo se soddisfa ad un'equazione intrinseca della forma (8), colla condizione (9), od, in particolare, è una curva di Bertrand, esiste un punto Q rigidamente connesso al triedro fondamentale di C che descrive una curva C_1 tale che archi corrispondenti su C e C_1 sono proporzionali; l'eguaglianza si ha solo se C è un'elica cilindrica e Q si trova sulla generatrice del cilindro.

Moltiplicando scalarmente la (7) per u si ha

$$t_1 \times u \frac{ds_1}{ds} = t \times u.$$

Se u appartiene al piano normale di C appartiene anche al piano normale della curva Q ; se u non appartiene al piano normale di C l'angolo che la tangente in Q forma con la retta PQ è costante se e solo se la curva C soddisfa ad una equazione della forma (8). Ma è impossibile che sia u rigidamente connesso al triedro fondamentale della curva Q ; infatti se così fosse il rapporto fra l'arco di P e l'arco corrispondente di Q sarebbe minore di 1 e ciò contraddice ad un risultato precedente.

Chimica. — *Trasformazione di cicloesanoni in pirocatechine* ⁽¹⁾.
Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

In una Nota ⁽³⁾ apparsa nel dicembre 1913 ho fatto conoscere che il composto di-bromurato risultante dall'alogenazione diretta del mentone non corrisponde alla struttura proposta per esso da Beckmann e Eickelberg ⁽⁴⁾, sì bene a quella espressa dalla formola I scritta qui sotto; e poco tempo dopo, nel marzo 1914, a guisa di riprova, ho dimostrato ⁽⁵⁾ che il bibro-

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

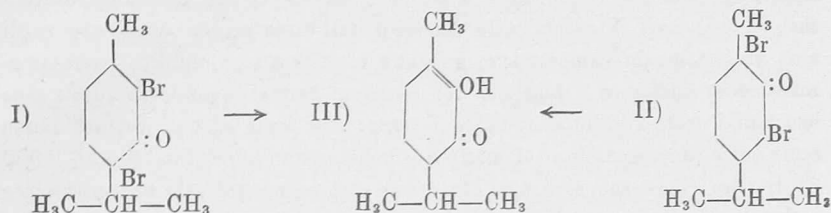
⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 21 giugno 1919.

⁽³⁾ Rendic. Acc. Lincei, vol. XXII, serie 5^a, 2^o sem., pag. 569.

⁽⁴⁾ Berichte, 29, 418 [1896].

⁽⁵⁾ Rendic. Acc. Lincei, vol. XXIII, serie 5^a, 1^o sem., pag. 347.

motetraidrocarbhone ha una struttura analoga (formola II). Le ricerche in proposito mi condussero all'interessante trasformazione di quei due composti alogenati nella buccocanfona (III):

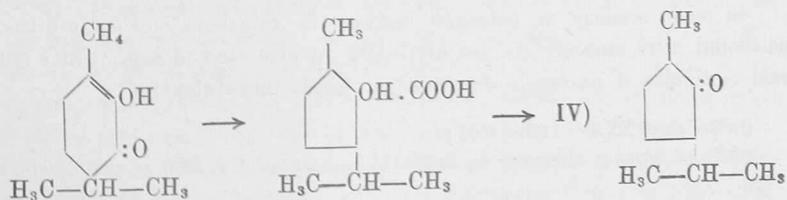


Mi ero proposto di delucidare un tale schema e anzi avevo già reso conto ⁽¹⁾ di alcuni fatti raccolti, allorchè la guerra mi distolse dal lavoro scientifico.

Intanto nel luglio 1915 O. Wallach ⁽²⁾ pubblicò uno studio in cui sono ripetute le stesse mie esperienze e conseguiti i medesimi risultati; però le ricerche sono estese anche al cicloesanone e a numerosi suoi omologhi mono-, bi- e trimetilici. Tutti questi chetoni, per trattamento con bromo, danno derivati bisostituiti nei quali l'A. ammette la presenza dell'aggruppamento



basandosi appunto su quanto avviene per il mentone e il tetraidrocarbhone. Tutti i composti bromurati, poi, reagendo a freddo con soluzione diluita acquosa d'idrato potassico forniscono chetoli non saturi che si comportano allo stesso modo de la buccocanfona. Questa sostanza, come trovarono Semmler e Mc. Kenzie ⁽³⁾ già parecchi anni addietro, si trasforma sotto l'azione degli alcali a caldo, in un α -ossiacido pentaciclico, dal quale è poi facile arrivare al diidrocanforone (IV):



Similmente si comportano i chetoli di O. Wallach; per cui quest'eminente chimico, nel complesso delle reazioni che son venute qui esponendo,

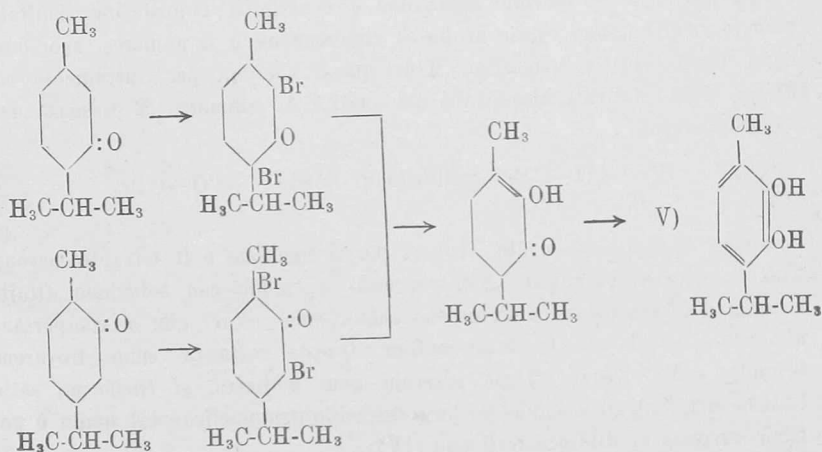
⁽¹⁾ Rendic. Accad. Lincei, vol. XXIV, serie 5^a, 2° sem., pag. 521.

⁽²⁾ Nachr. K. Ges. Wiss., Göttingen, 1915, 244-63 e Liebig's Ann., 414, 296-366 (1918). Io però ho letto i riassunti negli Abstracts del Journ. Chem. Society.

⁽³⁾ Berichte, 39, 1158 [1906].

ha segnalato un metodo per trasformare i chetoni esametilениci in quelli pentametilениci.

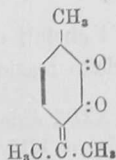
Oggetto della presente breve Nota è di porre in evidenza un'altra trasformazione che ho fatto subire alla buccocanfora e che potranno subire i chetoli congeneri. Vi sono stato condotto dall'osservazione che l'una e gli altri posseggono la composizione generale e il carattere chimico, contemporaneamente chetonico e fenolico, dei dichetoni esametilениci. Tra questi sono ben noti i *meta* (diidroresorcine) e i *para*; ma degli *orto* i trattati danno come unico rappresentante l'1-metil-2,3-dichetoesametilene descritto nel 1902 da Harries ⁽¹⁾, e con esso appunto credo si possano unire la buccocanfora e i chetoli di Wallach per formare il gruppo delle *di-idropirocatechine*. Da queste ai composti aromatici corrispondenti il passo è breve: e io per es. ho trasformato la buccocanfora in metil-isopropilpirocatechina (V), dando così compimento alla serie seguente di passaggi che si inizia dal mentone o dal tetraidrocarvone:



In modo analogo si potranno mettere in relazione con gli *o*-difenoli moltissimi altri monochetoni esametilениci, mentre sino ad oggi, com'è noto, erasi realizzato il passaggio da questi ai fenoli monovalenti ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Berichte, XXXV, 1178 [1902].

⁽²⁾ Se la formola attribuita da Bredt (Liebig's, Ann. 314, 389) al canfoisochinone è vera,



da questo composto si dovrebbe poter passare alla buccocanfora e alla metil-isopropilpirocatechina — e ciò mi propongo di verificare prossimamente.

Per generare nel nucleo della buccocanfora il nuovo doppio legame necessario per trasformarla in metil-isopropilpirocatechina, ho sottratto, in condizioni opportune, una molecola di acido bromidrico dalla monobromo-buccocanfora che ho descritto nel 1913 (l. c.). Avendo sin d'allora osservato che questo composto, per azione degli idrati di sodio o potassio si trasforma in un ossi-timochinone, ho determinato l'eliminazione dell'idracido alogenico col seguire queste due vie, in cui è evitato l'ambiente alcalino:

1°) In un palloncino da distillazione si riscalda qualche grammo della sostanza al di sopra del punto di fusione. A circa 130° si produce un rapido svolgimento di acido bromidrico che continua anche cessando di riscaldare dall'esterno; terminata la decomposizione se ne fa distillare il prodotto, che passa a circa 270°. Il distillato è un olio denso, ma per sfregamento con una bacchetta si rapprende in una massa cristallina, che tenuta qualche ora su piastra porosa, dà la metil-isopropilpirocatechina allo stato di purezza.

2°) Si riscalda a ricadere, per pochi minuti, la monobromo-buccocanfora con anidride acetica e acetato sodico anidro: in tal modo essa perde acido bromidrico e si trasforma nel derivato di-acetilico della pirocatechina. Il derivato si cambia nel fenolo saponificando con acqua a 150° in tubo chiuso; il prodotto ottenuto si lava bene con acqua, si fa essiccare su solfato sodico anidro, poi si distilla e si procede come nel caso descritto innanzi. Un campione del difenolo così preparato e senz'altro analizzato dette questi numeri:

Sostanza gr. 0,2107: CO₂ gr. 0,5553, H₂O gr. 0,1603: trovato % C 71,87, H 8,45; calcolato per C₁₀H₁₄O₂: C 72,22, H 8,51.

La metil-isopropilpirocatechina non era conosciuta e fra gli omologhi della pirocatechina diviene interessante per lo scheletro del paracimolo, che contiene, così comune fra i terpeni. Essa si scioglie poco nell'acqua fredda; molto nei comuni solventi organici, eccezion fatta per l'etere di petrolio che può servire per cristallizzarla in bei prismi incolori. Il suo p. f. è 48°. Sciolta in alcool dà con cloruro ferrico una bella colorazione verde. Il suo potere riducente si manifesta, fra l'altro, per la facilità con cui si trasforma in soluzione acquosa in un ossi-timochinone; l'ossidazione diviene rapidissima in presenza di alcali acquosi. Le soluzioni acquistano un colore rosso-violaceo e acidificate depongono un ossi-timochinone con il p. f. a 165° circa. Anche le basi organiche favoriscono l'ossidazione: p. es. l'anilina dà con la metil-isopropilpirocatechina e acqua soluzioni d'un bell'azzurro violaceo.

Feniluretano. — La metil-isopropilpirocatechina riscaldata a 75-80° con isocianato di fenile ne addiziona due molecole, formando una sostanza cristallina che fonde a 170°. Analisi: gr. 0,1370 dettero cc. 8,5 d'azoto a 22° e 745 mm., cioè 7,03 %, mentre per C₂₄H₂₄O₄N₂ si calcola N % 6,93.