

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

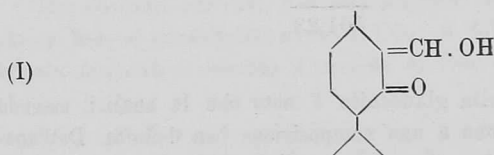
possibile identificare i generi seguenti: *Triloculina*, *Biloculina*, *Globigerina*, *Testilaria*, *Nummulites*, *Ortofragmina* ed inoltre frammenti di alga *Nullipora*.

La presenza contemporanea dei due generi *Nummulites* ed *Ortofragmina* autorizzano a collocare questa roccia nel terziario inferiore e precisamente nell'eocene.

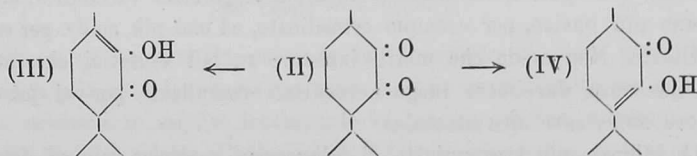
Come è stato riscontrato diverse volte, anche in questo caso nell'interno delle piccole conchiglie di foraminifere si osservano delle piccole concentrazioni di glauconia.

Chimica. — *Sopra la tautomeria della buccocanfora e una trasformazione del mentone in tetraidrocarbone* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Nel 1906 Semmler e Mc Kenzie ⁽³⁾, facendo agire l'ozono in presenza d'acqua sull'ossimetilenmentone (I)



ottennero artificialmente, per la prima volta, la buccocanfora o diosfenol, componente dell'essenza di *Diosma cretata*. Poichè essa dà una monossima, è solubile negli alcali caustici acquosi e forma monoeteri alchilici e acidilici, quegli autori ritennero che, invece della struttura di *p*-mentandione 2-3 (II) prevedibile dalla reazione, convenisse alla sostanza una delle forme enoliche (III o IV) del chetone stesso:



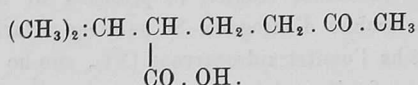
E scelsero la formola (III) perchè la buccocanfora, ossidata con ozono.

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

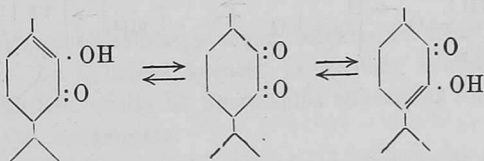
⁽²⁾ Presentata nella seduta del 19 giugno 1921.

⁽³⁾ B. 39, 1158.

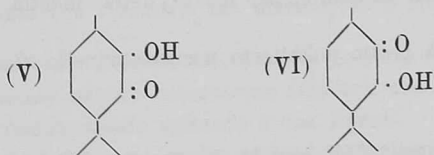
in presenza d'acqua, fornisce acido α -isopropil- γ -acetil-*n*-butirrico:



Non si può, tuttavia, escludere che la buccocanfora agisca anche secondo altre forme, ad esempio la IV, perchè di nessuno dei derivati sopradetti fu ripetuta l'ossidazione con ozono, per accertare se conservassero la struttura della sostanza primitiva (1). D'altra parte, si può rilevare che la buccocanfora, sebbene possieda la molecola asimmetrica si conosce solamente sotto la forma inattiva, mentre è evidente che dall'ossimetilenmentone (I), si dovrebbe, ove mantenesse sempre la struttura III, poter ottenere otticamente attiva; tutto, invece, si spiega ammettendo che si racemizzi in un passaggio tautomerico come il seguente:



Mi sono proposto di chiarire la questione, sperimentando sulla buccocanfora con processi di riduzione. Difatti, aggiungendo due atomi d'idrogeno a una molecola di questa sostanza si perverrà a un ossimentone (V), se essa conserva la formola attribuita da Semmler e Mc Kenzie; e invece a un ossitetraidrocarvone (VI) se agisce sotto l'altra forma enolica:

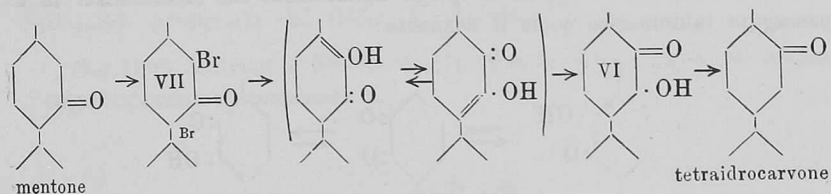


e all'uno o all'altro chetoalcol, se agisce come dichetone; naturalmente si potrà, anche, pervenire al miscuglio dei due prodotti di riduzione. È ovvio che la formazione dell'ossitetraidrocarvone (VI) — da solo o con l'isomero — è l'unica istruttiva e stabilirebbe la proprietà della buccocanfora d'agire tautomericamente: con la formola III rispetto a l'ozono, e con le altre, II e IV, o una di esse, rispetto all'idrogeno.

(1) Ultimamente O. Wallach e M. Gerhardt (Liebig's Ann. 414 346 [1917]) hanno segnalato una forma di buccocanfora che fonde a 38° e che con facilità si muta nell'altra generalmente descritta che fonde a 82°.

Ho eseguito la riduzione parziale della buccocanfora, valendomi del metodo catalitico, cioè facendola reagire, in presenza di nero di platino, con la quantità equimolecolare d'idrogeno. Si perviene a vari prodotti; ma fra di essi, appunto, si ha l'ossitetraidrocarvone (VI), che ho identificato trasformandolo nel chetone fondamentale.

Poichè la buccocanfora si può ottenere dal mentone, il sudetto risultato costituisce un passaggio da questo chetone al tetraidrocarvone, ciò che, per quanto so, non si era ancora osservato. Ora, come ho dimostrato già dal 1913⁽¹⁾, la buccocanfora si può avere dal mentone, oltre che per il tramite del derivato ossimetilenico (I) anche per il tramite del derivato $\alpha\alpha'$ bibromurato (VII): con le mie nuove esperienze risulta quindi realizzata questa serie di passaggi:



D'altra parte, omologhi della buccocanfora, o diidropirocatechine⁽²⁾, si possono preparare, sempre a traverso gli $\alpha\alpha'$ bibromoderivati, da vari cicloesani omologhi del mentone. Si vede subito che, riducendo parzialmente tali diidropirocatechine, sarà poi possibile passare a cicloesani isomeri con quelli da cui esse presero origine e, a ogni modo, stabilire se esse, o quali fra esse, possono reagire tautomicamente, come la buccocanfora, e prestarsi allo spostamento del carbonile, per mezzo della sudetta serie di passaggi.

Il lavoro sarà presto pubblicato per esteso nella *Gazzetta chimica*.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti XXII, serie 5^a, 2^o sem., pag. 569.

⁽²⁾ Questi Rendiconti XXVIII, serie 5^a, 2^o sem., pag. 30.