

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



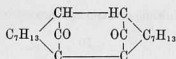
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

$\beta\beta$ -dicanfanessan-1,4-dione



oltre il miscuglio degli acidi che ho chiamati canfanoncanfanico e dicanfandioidici.

Studiando ora l'azione del sodio sia sulla dicanfora che sul dicanfanessandione, assieme a ciò che aveva previsto per la formazione graduale di queste sostanze, sono riuscito a dimostrare la scissione della dicanfora in due molecole di canfora e la presenza in questa sostanza del gruppo



Infatti sia la dicanfora che il dicanfanessandione reagiscono col sodio in soluzione nel toluene anidro. Trattando con acqua i prodotti delle reazioni si ottengono dalla dicanfora:

1° se durante la reazione non si è impedito l'accesso dell'aria; canfora e borneolo, oltre a dicanfora, dicanfanessandione e il miscuglio degli acidi;

2° se si è evitato l'accesso dell'aria, facendo compiere la reazione in corrente d'idrogeno: canfora, borneolo e dicanfora senza nessuna traccia di dicanfanessandione e di acidi.

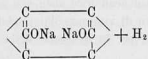
Dal dicanfanessandione si ottengono dicanfora e dicanfanessandione in quantità quasi uguale e il miscuglio degli acidi.

I risultati di queste esperienze dimostrano quanto ho detto sopra.

Difatti la riduzione del dicanfanessandione in dicanfora sotto l'azione del sodio in solvente indifferente, come il toluene, non si può spiegare se non si ammette nella molecola di questo composto l'aggruppamento:

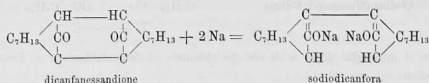


che per l'azione del sodio, perdendo idrogeno, possa diventare:

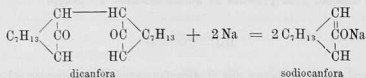


L'idrogeno che viene sostituito dal sodio però non si elimina ma si addiziona alla medesima molecola, rompendo il legame del nucleo chinonico che

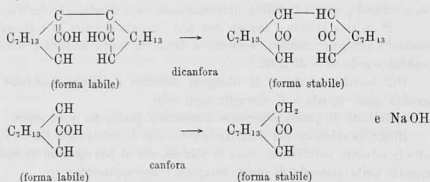
si era ultimo formato nel processo di condensazione, secondo l'equazione:



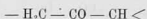
La scissione poi della dicanfora in canfora sotto l'azione del sodio in solvente indifferente si può rappresentare analogamente con l'equazione:



Questi due sodiocompsti, come è noto, per l'azione dell'acqua si decompongono dando:



Questa è la prima dimostrazione che si dà della presenza del gruppo



nella molecola della canfora, che io avevo supposto nel 1891 (1) e intrapreso a dimostrare fin dal 1893 (2); e che in seguito Tiemann (3) per interpretare le sue importanti ricerche sulla serie canfolenica e Wagner (4) per spiegare la formazione dell'acido canfencanforico anch'essi ammisero, sebbene nessuno di loro abbia potuto tentare di ritornare dai prodotti ottenuti alla canfora. Questo fatto nuovo scoperto per la molecola della canfora, è senza dubbio

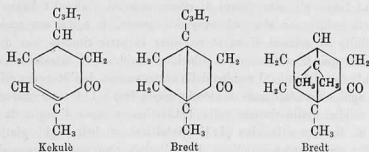
(1) Gazz. chim. ital. XXI, vol. II, 549.

(2) Ibid. XXIII, vol. I, 70.

(3) Ber. 1895, 1079 e 2151; 1896, 127, 3006.

(4) Bull. Soc. chim. 1896, 1719 e 1833.

importante, perchè per esso la formola proposta da Kekulé (1) e le due di Bredt (2) per la canfora :



e che sono quelle che hanno incontrato finora il maggior favore fra i cultori di questo campo e i trattatisti, vengono dimostrate erronee. Queste formole difatti al CO oltre il CH₂ finora conosciuto portano attaccato per la 4^a valenza un carbonio quaternario.

Azione del sodio sulla dicanfora in presenza di aria.

Gr. 10 di dicanfora (1 mol.) gr. 1,50 di sodio (2 at.) tagliato in fili sottili e cc. 60 di toluene assoluto furono messi a ricadere in apparecchio asciutto e chiuso con valvola ad acido solforico, a bagno d'olio. Anche a freddo i pezzettini di sodio incominciarono a ricoprirsi di uno strato bruno; all'ebollizione avvenne una reazione alquanto energica, che durò pochi secondi. Dopo aver fatto ricadere per 5 ore rimasero soltanto due globuletti di sodio. Il prodotto, freddo, fu decantato in un imbuto a rubinetto e lavato con acqua. Le due soluzioni furono distillate in corrente di vapore acqueo.

Dalla toluica, dopo eliminato il toluene, distillò una sostanza bianca, molto volatile, che solidificava nella canna del refrigerante. Scacciata questa completamente, nel pallone rimase una massa gialla.

La sostanza bianca, della quale ne raccolsi un'altra porzione dal toluene, disseccandolo con cloruro di calcio e distillandolo con tubo a bolle, era canfora assieme a borneolo. Essa difatti aveva l'odore della canfora, ruotava celermente nell'acqua, e purificata con due sublimazioni fondeva a 174-176° e bolliva a 204-206°. Per ulteriore conferma ne preparai la bromocanfora e la canferossima.

La prima trattando gr. 4 di sostanza con gr. 2 di bromo e poco cloroformio. Dopo parecchie ore di riposo scacciai il solvente distillando a bagno di acqua salata e poi svaporando in una capsula a bagno maria. Il residuo, dopo

(1) Ber. 1873, 929.

(2) Ann. d. Ch., 226, 249 e Ber. 1893, 3047.

averlo spremuto tra carta e cristallizzato ripetutamente da ligroina e da etere, fuse a 76° ed era bromocanfora.

Preparai la canferossima col metodo di Nägeli⁽¹⁾, impiegando gr. 4 di sostanza. Dopo gli otto giorni di riposo, scacciai l'alcool a bagno maria, estrarri il residuo con etere ed, evaporato questo, lo agitai con acido cloridrico diluito ed estrarri di nuovo con etere la parte rimasta non disciolta, neutralizzai quindi esattamente la soluzione cloridrica ed estrarri con etere il precipitato che si formò: il residuo dello svaporamento dell'etere era cristallizzato in aghi, e ricristallizzato da alcool e acqua, fuse a 114°: era canferossima.

Il residuo giallo rimasto nella distillazione a vapor d'acqua da un miscuglio di ligroina e benzina (4:1) cristallizzò in belli aghi gialli p. f. 191-192°: era dicanfanessandione. Per ulteriore conferma ne preparai la dicanfanessanazina, che fuse a 200-201°. Il residuo delle acque portate a secco cristallizzato una volta da acido acetico e una volta da ligroina, formò una sostanza bianca in prismi p. f. 165-166°: era dicanfora.

Le acque di lavaggio del prodotto della reazione, dopo averle distillate per circa mezz'ora in corrente di vapore, filtrate e acidificate diedero un precipitato bianco voluminoso. Sul prodotto di diverse preparazioni ho fatto le seguenti ricerche:

Lo cristallizzai da alcool e acqua 2:1½ frazionatamente e ottenni diverse frazioni che fondevano tra 200° e 250°. La porzione meno solubile fuse a 142-143°. Disciolsi di nuovo tutto in soda diluita: rimasero nel filtro delle scagliette bianche, splendenti, p. f. 142-143°, solubili negli alcali soltanto a caldo: era l'anidride dell'acido dicanfandioico.

Nel miscuglio solubile nella soda separai l'acido canfanonecanfanico aggiungendo soluzione concentrata di soda: si formò un precipitato cristallino, che disciolto in acqua, precipitato con acido cloridrico e cristallizzato da alcool e acqua 2:1½ fuse a circa 220°.

La porzione rimasta disciolta nella soda concentrata riprecipitata con gli acidi e cristallizzata dal solito solvente, fuse a circa 250° e diede un sale di calcio insolubile, caratteristico dell'acido β-transdicanfandioico.

Da gr. 10 di dicanfora ottenni circa gr. 3 di canfora, gr. 2 di dicanfanessandione, altrettanti di dicanfora e gr. 0,80 del miscuglio degli acidi.

Se invece di trattare con acqua il miscuglio dei sodiocomposti, si satura con CO₂, si ottiene canfora (e borneol), dicanfora e il miscuglio degli acidi; ma invece del dicanfanessandione il miscuglio dei suoi isomeri non saturi a punto di fusione irregolare.

Azione del sodio sulla dicanfora in corrente d'idrogeno.

Volli provare se nella formazione del dicanfanessandione oltre il tetra-sodiocanfandiol instabile vi concorra l'ossigeno dell'aria. Nella memoria

(¹) Ber., 1883, pag. 497.

citata che ho pubblicata contemporaneamente nella Gazzetta chimica ho detto a questo proposito che con gr. 150 di bromocanfora anche in corrente d'idrogeno si forma il dicanfanessandione. Ora agii con gr. 10 di dicanfora. Versai prima il sodio nel toluene e feci gorgogliare la corrente d'idrogeno secco; aggiunsi poscia la dicanfora e soltanto quando tutta l'aria fu scacciata dall'idrogeno incominciai a riscaldare, continuando a far passare idrogeno sempre, sino a che non decomposi con acqua il miscuglio formatosi. La reazione si compì come nel caso precedente; tenni a ricadere soltanto per tre ore. Il processo di separazione e di identificazione delle sostanze ottenute fu identico del tutto a quello descritto precedentemente. Ottenni soltanto canfora, borneolo e dicanfora, senza alcuna traccia nè di dicanfanessandione nè di acidi.

Azione del sodio sul dicanfanessandione.

Operai come nella 1^a esperienza e con le stesse quantità di reagenti (2 at. di sodio per 1 mol. di dicanfanessandione), lasciando libero l'accesso dell'aria. Del sodio usato non rimase che qualche globuletto. Usando il solito metodo di separazione e identificazione, ricavai da gr. 10 di dicanfanessandione gr. 4 di dicanfora, gr. 3 di dicanfanessandione inalterato e gr. 1,50 del miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare la formazione di canfora.

Azione del sodio sul dicanfanessadienperossido.

La reazione si compie come nel caso precedente, trattando con acqua i prodotti dell'azione del sodio si ottengono ugualmente dicanfora, dicanfanessandione e il miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare tracce di dicanfanessadienperossido inalterato.

Chimica fisica. — *Azione sullo zinco dell'acido cloridrico sciolto nei solventi organici.* Nota di F. ZECCHINI presentata dal Corrispondente NASINI (1).

L'argomento che io ho cominciato a studiare non è stato sin qui trattato da nessuno, che io sappia, e mi sembra che offra molto interesse in riguardo alla teoria della dissociazione elettrolitica in generale e alla questione della tensione di dissoluzione in modo speciale.

Il mio lavoro non è completo, ma avendo dovuto lasciare l'Istituto Chimico dell'Università di Padova in cui ho eseguito le esperienze, che qui trovansi descritte, ho creduto opportuno di pubblicarle, riservandomi di con-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Padova. — Presentato nella seduta del 7 gennaio 1897.