

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

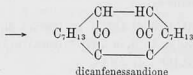
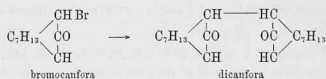
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

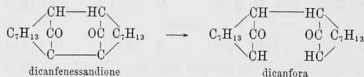
1897

Chimica. — *Azione del sodio sulla canfora*. Nota di G. ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcuni lavori precedenti ho dimostrato che per l'azione del sodio, usando come solvente il toluene, avvengono le seguenti trasformazioni:



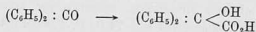
e viceversa



Per completare il ciclo di queste trasformazioni restava a dimostrare se anche la canfora, come ciascuno dei singoli termini sopra riportati, era suscettibile di fornire per l'azione del sodio la serie dei composti del gruppo della dicanfora da me scoperto.

Questa ipotesi veniva fondata sui seguenti due fatti:

Il sodio agisce su alcuni chetoni dando composti bisodici. Basta citare il benzofenone, che per l'azione successiva del sodio, dell'anidride carbonica e dell'acqua, fornisce acido benzilico:

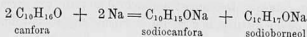


e il mentone, studiato da Brühl<sup>(1)</sup>, che dà un acido mentondicarbonico:

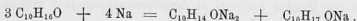


(1) Ber., 1891, 3396.

Per la canfora, mentre Baubigny (1), che fu il primo a studiarvi l'azione del sodio, credette che si formassero esclusivamente i composti monosodici della canfora e del borneolo, secondo l'equazione:

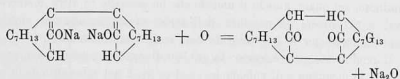


Brühl (2), avendo ottenuto nell'analisi della etilcanfora, preparata dalla sodiocanfora, un piccolo eccesso di carbonio e di idrogeno, ritenne che ciò dovesse attribuirsi alla presenza di piccola quantità di dietilcanfora, che contemporaneamente si era formata, e credette perciò molto probabile che la canfora in determinate condizioni potesse combinarsi anche con due atomi di sodio:

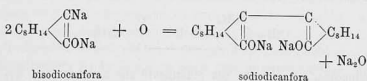


Nessuna prova diretta fornì però di questa sua ipotesi.

L'altro fatto che mi condusse a questa ricerca, è quello da me scoperto: che cioè il sodiocomposto della dicanfora si lascia facilmente ossidare dall'ossigeno dell'aria per dare dicanfenessandione



Se fosse stata esatta quindi l'ipotesi del Brühl della formazione di un composto bisodico della canfora, avrei dovuto ottenere, assieme alla sodiocanfora e al sodioborneolo, i composti del gruppo della dicanfora



L'esperienza ha confermato pienamente le mie previsioni. Operando nel modo descritto da Baubigny (3) ho ottenuto infatti tutti i composti del gruppo della dicanfora da me scoperti, e così si ha la prima prova sperimentale della formazione del composto bisodico della canfora.

Disciolsi gr. 100 di canfora in gr. 300 di toluene anidro, vi aggiunsi gr. 15 di sodio tagliato in fili sottili e riscaldai a bagno d'olio. La reazione appena incominciata diventa subito energica, e se la canna del refrigerante non è molto larga, si può aver perdita di solvente. Dura così per qualche

(1) Ann. chim. phys., [4] 19, 121, 1870.

(2) Ber., 1891, 3384 e segg.

(3) L. c.

minuto. Quando incominciò a ricadere lentamente aggiunsi altri gr. 10 di sodio tagliato in fili, e feci ricadere per otto ore circa. Dopo raffreddamento decantai per separare i sodiocomposti da un po' di sodio rimasto inalterato, che lavai con toluene. Decomposi agitando due volte con circa la metà di volume di acqua, e distillai in corrente di vapore acqueo la soluzione toluica e le due acque di lavaggio.

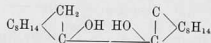
Dalla toluica, dopo avere scacciato il toluene e tutta la canfora e il borneolo, rimase nel pallone una massa gialla di aspetto cristallino. La cristallizzai dopo averla fatta asciugare dal miscuglio di ligroina e benzina 4:1. Le prime due porzioni fornirono una sostanza gialla citrina, cristallizzata in aghi, p. f. 192-93° ed era dicanfanessandione. Per ulteriore conferma la trattai con idrazina e ottenni la dicanfanessanzina p. f. 200-201°, e il suo iodometilato p. f. 197-200°.

Le acque madri della sostanza gialla furono evaporate a secco e il residuo cristallizzato una volta da acido acetico e una volta da ligroina, diede una sostanza bianca p. f. 165° che era dicanfora.

Le due acque di lavaggio filtrate e acidificate diedero precipitato bianco voluminoso, nel quale, usando il metodo che ho descritto in altra memoria (1), arrivai a riconoscere la presenza dell'acido canfanoncanfanico, dell'acido  $\beta$ -transdicanfandioico e dell'anidride dell'acido  $\alpha$ -dicanfandioico.

Il rendimento però è scarso: da gr. 100 di canfora ottenni circa gr. 4 di miscuglio di dicanfora e dicanfendione, e circa gr. 2 del miscuglio degli acidi.

Mentre, come ho dimostrato, in soluzione nel toluene si ottengono come prodotti secondari nell'azione del sodio sulla canfora i composti del gruppo della dicanfora, in soluzione nell'etere si ottiene invece l' $\alpha\alpha$ -dicanfandiol



o canfopinacone, e anch'esso con rendimento che non supera il 5-6 %.

La formazione di questo corpo fu constatata da Beckmann, che lo ha poi studiato (2). Anch'io l'ottenni parecchio tempo addietro preparando l'acido canfocarbonico col metodo di Brühl (3), facendo cioè agire la corrente di CO<sub>2</sub> sulla canfora disciolta in etere assoluto in presenza di sodio tagliato in fili sottilissimi.

Trattando poi con acqua la massa formatasi, il residuo della soluzione eterea distillato a vapor d'acqua fornisce prima canfora e resta in fine una sostanza bianca pochissimo volatile. Cristallizza bene dall'alcool e fonde, come il prodotto descritto da Beckmann, a 156°.

(1) Azione del sodio sulla dicanfora.

(2) Ber., 22, 912 e 27, 2348; Ann. d. ch., 292, 1.

(3) Gazz. ch. ital. 1893, 74, vol. I. Berich., 1891, 3384.

Di esso mi limito soltanto a notare che si lascia difficilmente intaccare dal sodio. Io ne sciolsi gr. 10 in cc. 70 di toluene, vi aggiunsi gr. 1,50 di sodio in fili sottili e lasciai bollire a ricadere per cinque ore, per cercare di ottenere la scissione in canfora, non ancora dimostrata da Beckmann.

Quasi tutto il sodio rimase inalterato, le acque di lavaggio acidificate diedero uno scarso intorbidamento, e dalla soluzione toluica, scacciato a vapor d'acqua il solvente, rimase una sostanza bianca che cristallizzata dall'alcool fuse a 156°. Questa grande inerzia segna una notevole differenza tra i composti in cui il legame tra due molecole di canfora si stabilisce nel posto  $\alpha\alpha$  e i due ossigeni stanno in posizione 1:2, e quelli della serie dicanforica in cui il legame è nel posto  $\beta\beta$  e i due ossigeni stanno in posizione 1:4.

**Patologia vegetale.** — *La Bacteriosi del Sedano* (\*). Nota del dott. UGO BRIZI presentata dal Corrispondente R. PIROTTA (†).

Nella primavera dello scorso anno, da diversi luoghi dell'Alta Italia, specialmente della bassa valle del Po (Ferrara-Rovigo), vennero spediti alla R. Stazione di Patologia vegetale molti campioni di piante del comune Sedano (*Apium graveolens*), affette da una singolare malattia.

La base dei larghi picciuoli delle foglie, e specialmente quella porzione la quale, essendo ricoperta per un certo tempo di terra rimane scolorata, ed anche la porzione verde fino ad una certa altezza presentavano delle macchioline di color giallo il quale ben presto assumeva una tinta rossastro-rugginosa. In corrispondenza delle macchioline i tessuti apparivano avvallati e sprofondati, e l'ulceretta così formatasi ingrandendo rapidamente e scavando per così dire i sottoposti tessuti, finiva col formare delle larghe chiazze rossastre, orlate da un'aureola livida jalina, le quali chiazze si estendevano per tutta la superficie, specialmente esterna, del picciuolo stesso.

I picciuoli così colpiti ed anche le stesse foglie, finivano ben presto col cadere in putrefazione assumendo, prima di trasformarsi in una massa putrida, un aspetto paragonabile a quello che prendono i tessuti molto ricchi di acqua (piante grasse), quando vengono fortemente contusi o scottati coll'acqua bollente.

Lasciando i picciuoli colle ulcerette in via di sviluppo in camera umida per 18-24 ore, la superficie delle ulcerette apparisce velata da uno straterello di liquido torbido giallastro e vischioso, il quale velo, dopo 36-48 ore, prende

(\*) Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma. Dicembre 1896.

(†) Presentata nella seduta del 7 marzo 1897.