

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

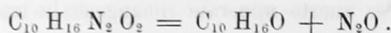
1900

Chimica. — *Azione del jodio sull'acido malonico in soluzione piridica.* Nota di GIOVANNI ORTOLEVA, presentata dal Socio PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra l'isocanfora* (1). Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio PATERNÒ.

In alcuni lavori precedenti Angeli ed io abbiamo dimostrato che la pernitrosocanfora per azione dell'acido solforico concentrato si scinde in protossido di azoto ed in un composto di natura chetonica, isomero della canfora, e che noi abbiamo chiamato *isocanfora*:



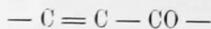
Questa trasformazione presenta uno speciale interesse anche pel fatto che il pernitrosocanfora e l'isopernitrosocanfora, isomeri della pernitrosocanfora, per analogo trattamento, si scindono del pari in protossido d'azoto ed in isocanfora.

Ancora non è stabilita la struttura del fenone; però la reazione da noi scoperta dimostra che fra questo e la canfora debbano esistere relazioni assai più strette di quel che esprimano le formule di struttura che finora vennero attribuite al fenone.

Come a suo tempo è stato dimostrato, l'isocanfora è un chetone perchè fornisce un semicarbazone e l'ossima corrispondenti.

A differenza però della canfora è un composto non saturo perchè scolora immediatamente il permanganato; questo viene inoltre confermato dal fatto che fornisce un bisnitrosocloruro.

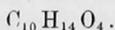
Contiene però un doppio legame soltanto, giacchè la *diidroisocanfora* $C_{10}H_{18}O$, composto chetonico che si ottiene per ossidazione della *tetraidroisocanfora*, è satura. Il potere rifrangente dell'isocanfora rende inoltre molto probabile che nella molecola di questa sostanza sia contenuto l'aggruppamento (2):



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo. Febbraio 1900.

(2) Angeli, Rend. Lincei.

Per ossidazione con permanganato l'isocanfora si scinde in acido acetico ed in un acido:

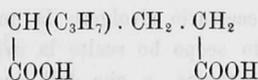


Quest'acido è bibasico; la sua conducibilità elettrica dimostra che è un acido glutarico; per azione del cloruro di acetile fornisce un'anidride:



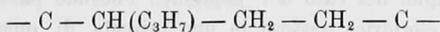
ed ossidato con acido cromico dà origine ad acido succinico.

Queste reazioni rendevano molto probabile che si fosse trattato di un acido glutarico α sostituito, e più tardi venne riconosciuto identico con l'acido α -isopropilglutarico di Perkin

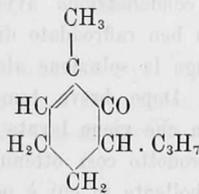
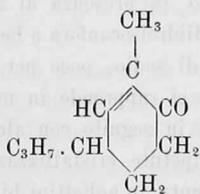


L'identità venne stabilita dall'esame cristallografico dei derivati anilici del nostro prodotto con l'acido di Perkin, un campione del quale venne messo a nostra disposizione dal prof. Balbiano.

La formazione di questo acido dimostra che nell'isocanfora è contenuta la catena:



In base a questi fatti vennero stabilite, come le più probabili per l'isocanfora, le due formule di struttura:



Entrambe infatti spiegano egualmente bene le reazioni descritte; restava quindi a fissarsi la posizione del residuo isopropilico.

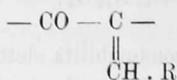
Come si vede, queste due formule differiscono l'una dall'altra perchè nella prima è contenuto il gruppo:



nella seconda invece:



È noto che le sostanze contenenti il gruppo $—CO—CH_2—$ reagiscono, in generale, facilmente colle aldeidi per dare prodotti di condensazione caratteristici



mentre invece questa proprietà manca ai composti contenenti la catena



Ancora a suo tempo vennero eseguite delle ricerche dirette a condensare l'isocanfora con l'aldeide benzoica; ma tutti i tentativi rimasero infruttuosi.

Questo risultato negativo parlava piuttosto in favore della seconda formula per l'isocanfora; in ogni caso la struttura rimaneva sempre indeterminata.

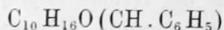
Ho reputato quindi necessario rivolgere la mia attenzione ai derivati dell'isocanfora, ed a questo scopo ho scelto la *diidroisocanfora*, composto, come ho detto, del pari chetonico, e che dall'isocanfora differisce per non contenere il doppio legame.

In questo caso le mie esperienze ebbero esito positivo, e la diidroisocanfora si condensa con grande facilità colla benzaldeide, come fanno la maggior parte dei chetoni terpenici contenenti l'aggruppamento $—CO—CH_2—$.

Non sono riuscito ad effettuare la condensazione in mezzo acido, come si fa, per esempio, nel caso del mentone. Facendo passare infatti una corrente di acido cloridrico gassoso in una miscela di quantità equimolecolari di diidroisocanfora e benzaldeide, si ottiene un liquido fortemente colorato in rosso bruno: però anche dopo ventiquattro ore le sostanze reagenti erano in gran parte inalterate.

La condensazione avviene invece operando in presenza di alcali. Al miscuglio ben raffreddato di molecole eguali di diidroisocanfora e benzaldeide si aggiunge la soluzione alcoolica di un atomo di sodio, poco per volta ed agitando. Dopo breve tempo il liquido denso si rapprende in una massa cristallina che viene lavata prima con acqua ed in seguito con alcool.

Il prodotto così ottenuto si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente in cui è poco solubile; si presenta in aghettini bianchi che fondono a 217°. All'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti per la *benzilidendiidroisocanfora*:

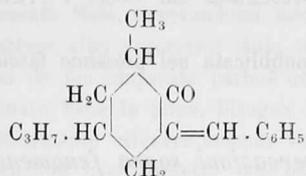


Gr. 0,1154 di sostanza diedero gr. 0,3556 di CO_2 e gr. 0,0966 di H_2O .

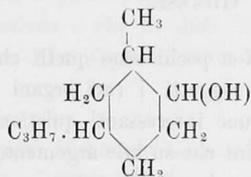
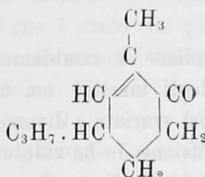
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{22}O$
C	84,04	84,29
H	9,30	9,09

Questo risultato dimostra quindi che nella diidroisocanfora è contenuto il gruppo —CO—CH₂— e perciò la formula del derivato benzilidenico molto probabilmente è da rappresentarsi collo schema:



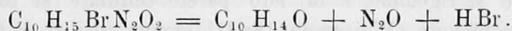
Per l'isocanfora e per la tetraidroisocanfora seguono perciò le formule:



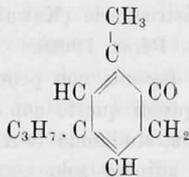
A suo tempo Angeli ed io abbiamo descritto l'*isocanfene*:



che si forma per azione dell'acido solforico sopra la bromopernitrosocanfora e sopra l'isobromopernitrosocanfora:



Anche questa sostanza dà un'ossima ed un semicarbazone e per riduzione si trasforma in tetraidroisocanfora. Molto probabilmente l'isocanfene contiene un doppio legame in più dell'isocanfora e perciò la sua struttura sarà da rappresentarsi con la formula:



Continuerò lo studio di queste sostanze.