

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

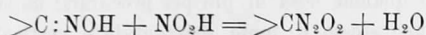
scopio che serva contemporaneamente per scosse ondulatorie e sussultorie. Si aggiunga infine, come in altra occasione ho già detto, il maneggio più difficile e complicato dei sismoscopi ad effetto multiplo, ed il compenso limitato che dai medesimi si ricava col disporre bensì d' un numero più grande di ritmi d'oscillazione, ma tutti compresi entro ristretti limiti, press' a poco quelli stessi che si utilizzano nei miei sismoscopi a doppio effetto.

**Chimica.** — *Nuove ricerche nel gruppo della canfora* (1). Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio PATERNÒ.

In continuazione agli studi che Angeli ed io abbiamo eseguiti intorno all'azione dell'acido nitroso sulle ossime della canfora (2) e del fencone (3), ho estese le ricerche all'ossima dell'altro isomero saturo della canfora, il tannacetone, ed ho studiato inoltre il comportamento dei pernitrosoderivati della serie della canfora colle basi sia inorganiche che organiche.

I risultati ottenuti sono abbastanza interessanti e credo opportuno di riferirne brevemente in questa Nota preliminare.

Come a suo tempo ho dimostrato, queste ossime reagiscono con l'acido nitroso secondo l'equazione:



per dare composti che ho chiamati *pernitrosoderivati*. Tali ossime si comportano quindi, rispetto a questo reattivo, in modo analogo alle idrossilammine:



Le nitrosoidrossilammine però che in tal modo si ottengono hanno un comportamento del tutto diverso da quello dei pernitrosoderivati.

Uno dei caratteri più notevoli dei pernitrosoderivati è la facilità con cui essi possono perdere una molecola di protossido d'azoto per dare origine a composti di natura chetonica:



Effettuando la scissione per mezzo di alcali in soluzione acquosa si originano i chetoni primitivi (canfora, fencone, mentone); impiegando invece acido solforico concentrato si ottiene il chetone primitivo p. es. nel caso del mentone, oppure si ottengono chetoni isomeri non saturi (con rottura di un

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica dell'Università di Palermo. Febbraio 1900.

(2) Gazz. chim. ital. 1895, vol. I, pag. 406.

(3) Ibidem 1896, vol. II, pag. 34, 45, 228.

anello) come dalla pernitrosocanfora, dal pernitrosofencone, dall'isopernitrosofencone, dalla bromopernitrosocanfora e dal suo isomero.

Il tannacetone necessario per queste ricerche proveniva dalla casa Schimmel di Lipsia. L'ossima fu preparata col metodo consigliato nei su citati lavori per la preparazione della canforossima e della fenconossima, avendo però l'avvertenza di partire da tannacetone purissimo, previamente trattato con soluzione diluita di permanganato potassico per eliminare le sostanze non sature ad esso commiste.

Le piccole quantità di acido tannacetochetocarbonico che contemporaneamente si formano per azione del camaleonte, vennero trattenute con ripetuti lavaggi della soluzione eterea del tannacetone con carbonato sodico.

L'ossima che si separa dopo l'eliminazione completa dell'alcool e l'aggiunta di acqua, venne solidificata per raffreddamento con miscela frigorifera ed il prodotto filtrato convenientemente purificato sciogliendolo in etere.

Per lenta evaporazione del solvente l'ossima si deposita in magnifiche squamme. Anche questa ossima, per trattamento con acido nitroso, dà un pernitrosoderivato.

La soluzione eterea trattata con nitrato d'amile si colora dapprima in giallognolo poscia in verde e dopo qualche minuto si separano magnifici cristallini i quali con tutta probabilità sono costituiti da *nitrato di tannacetilimmina*.

Come è noto, l'ossima della canfora e quella del fencone si comportano in modo perfettamente analogo.

Per azione di acido nitroso in soluzione acquosa l'ossima si converte del pari in un pernitrosoderivato. Il modo di operare è il seguente: Alla soluzione eterea dell'ossima, addizionata di una soluzione acquosa concentrata di nitrito sodico, raffreddata con ghiaccio, si versa goccia a goccia acido solforico diluito: man mano che si svolge acido nitroso, la soluzione eterea sovrastante da incolore assume un colore giallastro che si va facendo intenso e poi diviene bruno rossastro. Cessato lo sviluppo gassoso, si separa la soluzione eterea dal liquido restante, la si lava ripetutamente con carbonato sodico ed acqua, si asciuga con cloruro calcico, si elimina la maggior parte dell'etere a bagno maria e le ultime tracce nel vuoto.

Si può altresì modificare il metodo versando, colle dovute cautele, sulla soluzione acetica dell'ossima la soluzione acquosa di nitrito, estrarre con etere e trattare la soluzione eterea come precedentemente è detto.

Si ottiene così un liquido rossastro che all'odore ricorda assai quello del pernitrosomentone e che ha tutti i caratteri di un pernitrosoderivato. Infatti:

I. Per riscaldamento esso si decompone con sviluppo di vapori rossi.

II. Distillato in corrente di vapor acqueo, in presenza di potassa, svolge protossido d'azoto e nel distillato passa un olio che all'odore si rivela per *tannacetone*. Questo fu identificato trasformandolo nel semicarbazone.

III. Con acido solforico concentrato sviluppa protossido d'azoto e dà origine ad un prodotto oleoso volatile in corrente di vapore acqueo, che ha un odore particolare e del tutto diverso da quello dell'isotuzione di Wallach che si ottiene per azione diretta dell'acido solforico sul tannacetone.

IV. Come Angeli ed io avemmo occasione di far notare nelle nostre ricerche sulla canfora e sul fencone, la pernitrosocanfora, il pernitrosofencone ed il pernitrosomentone per azione dell'idrossilammina rigenerano le rispettive ossime.

Anche dal pernitrosotannacetone, per analogo trattamento, si perviene alla tannacetoneossima.

Ancora non è stato possibile di chiarire il meccanismo di questa trasformazione. Siccome la reazione avviene in mezzo alcalino e ricordando che i pernitrosoderivati per azione degli alcali perdono protossido d'azoto per dare origine ai chetoni; si potrebbe ammettere che la formazione dell'ossima avvenga in due fasi. Che dapprima l'alcali ponga in libertà il chetone, il quale in una fase successiva per azione dell'idrossilammina si converta in ossima.

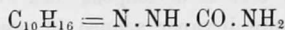
Peraltro i risultati da me ottenuti studiando l'azione della semicarbazide sopra i pernitrosoderivati rendono poco probabile questo modo di vedere.

Il pernitrosotannacetone trattato in soluzione alcoolica colle quantità calcolate di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico (acetato di semicarbazide) dà luogo ad un leggero svolgimento gassoso e dalla soluzione dopo poco tempo si separano aghettini che fondono a 178°.

Questo prodotto è il semicarbazone del tannacetone. Ho pure preparato del semicarbazone direttamente dal tannacetone ottenendo come punto di fusione 177°-178°: nella letteratura il punto di fusione dato è 171°.

Anche il pernitrosomentone per analogo trattamento si converte nel semicarbazone del mentone che purificato dall'alcool, in cui è poco solubile, si presenta in aghi bianchi che fondono a 192°-193°; lo stesso prodotto ottenuto direttamente dal mentone fonde a 185°.

Mentre dal tannacetone e dal mentone per azione dell'acetato di semicarbazide riesce molto agevole ottenere i rispettivi semicarbazoni, la reazione fra canfora e semicarbazide procede in modo assai lento tanto che occorre riscaldare per trasformarla in parte in semicarbazone. Si raggiunge invece bene lo scopo partendo anzichè dalla canfora dal suo pernitrosoderivato, dalla soluzione alcoolica del quale per azione della semicarbazide si separano dopo poco tempo aghi che fondono, come quelli ottenuti dalla canfora, a 245° e che all'analisi danno numeri i quali concordano con quelli richiesti dalla formula:



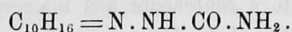
Dove peraltro il comportamento dei pernitrosoderivati colla semicarbazide acquista un maggiore interesse, è nel caso del pernitrosofencone.

In un lavoro precedente (1) feci notare come per azione dell'ammoniaca alcoolica si ottenga dal pernitrosufencone un prodotto isomero che denominai *isopernitrosufencone*. Ora se si tratta a freddo la soluzione alcoolica del pernitrosufencone colle quantità teoriche di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, si avverte un leggerissimo sviluppo gassoso e si separano tosto magnifiche squamette incolori, iridescenti, che purificate dal benzolo fondono a 88° e che sono costituite da *isopernitrosufencone*.

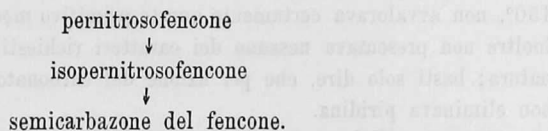
A freddo dunque la semicarbazide agisce in modo identico all'ammoniaca alcoolica generando l'isopernitrosoderivato.

Se invece di operare a freddo si riscalda leggermente a bagno maria, dopo breve tempo per aggiunta di acqua si separa una sostanza bianca che viene trattata con benzolo; in tal modo passa in soluzione una piccola quantità di isopernitrosufencone inalterato e rimane un prodotto che ricristallizzato dall'alcool fonde a 186°-187°.

All'analisi diede numeri che conducono alla formula:



La semicarbazide ha quindi effettuate, successivamente le trasformazioni:



Analogamente a quanto ho fatto per la canfora, pel tannacetone e pel mentone, ho cercato di preparare il semicarbazone anche partendo direttamente dal fencone. Ma tutti i tentativi fatti finora, sia operando a freddo che a caldo, ebbero esito negativo, non essendo riuscito ad ottenere quantità apprezzabili di prodotto: il fencone si mantenne sempre inalterato. Questo fatto è interessante giacchè esclude l'ipotesi che nella reazione fra le basi ed i pernitrosoderivati



in una prima fase si rigeneri il chetone primitivo.

Infatti, se così fosse, il semicarbazone del fencone dovrebbe anche formarsi per azione diretta della semicarbazide sopra il fencone con eguale facilità.

È molto probabile invece che la produzione dei semicarbazoni, delle ossime, ecc., per azione delle basi rispettive sopra i pernitrosoderivati, sia preceduta dalla formazione di prodotti di addizione delle basi al gruppo



caratteristico dei pernitrosocomposti.

(1) Gazz. chim. ital. 1896, vol. II, pag. 502.