

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

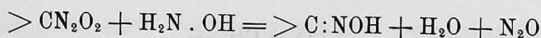
Chimica. — *Sopra le diossime della canfora.* Nota di FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Le ricerche di Angeli e Rimini hanno dimostrato che le ossime della serie della canfora e di altri chetoni terpenici, per azione dell'acido nitroso danno origine a quella classe di composti che vennero chiamati *pernitroso-derivati*. Queste sostanze contengono tutte il gruppo:

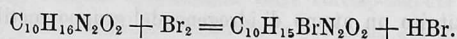


il quale è caratterizzato dalla grande facilità con cui può subire le più svariate trasformazioni.

Per trattamento con idrossilammina i pernitrosoderivati perdono protossido di azoto per dare le ossime dei chetoni primitivi:



ed in modo perfettamente analogo reagiscono con l'idrazina e con la semicarbazide. Allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza di queste sostanze interessanti, dietro invito del prof. Angeli, ho ripreso lo studio della bromopernitrosocanfora che facilmente si ottiene per azione del bromo sopra la pernitrosocanfora:

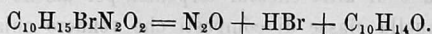


Secondo Angeli e Rimini in tal modo si arriva alla *bromopernitrosocanfora* che fonde a 114°; questa per azione dagli alcali si trasforma nella *isobromopernitrosocanfora* che fonde a 67°. Io ho però osservato che nell'azione del bromo sopra la pernitrosocanfora si ottiene un miscuglio dei due bromoderivati, che facilmente si possono separare per la loro diversa solubilità nell'alcool. L'identità delle due isobromopernitrosocanfore, di quella cioè ottenuta direttamente per azione del bromo, oppure di quella preparata per azione degli alcali sulla bromopernitrosocanfora, venne stabilita con tutto rigore. Anche l'esame cristallografico ne dimostra la perfetta identità, come risulta dalle misure eseguite dal ch. dott. G. Boeris. La bromopernitrosocanfora si può trasformare nel suo isomero anche per azione degli alcali in soluzione acquosa. Dalla soluzione limpida ed appena giallognola che in tal modo si ottiene, per trattamento con acido acetico o solforico diluito, oppure anche con anidride carbonica, si separa l'*isobromopernitrosocanfora* purissima.

Questo fatto conduce ad ammettere che questa sostanza possieda caratteri lievemente acidi, e perciò è necessario supporre che nella sua molecola sia contenuto un atomo d'idrogeno acido. Per trattamento con ioduro di etile,

in presenza di etilato sodico, dà un liquido pesante, insolubile negli alcali che probabilmente rappresenta il corrispondente etere etilico. La mancanza del materiale necessario non mi ha permesso di continuare lo studio di questo prodotto.

Come Angeli e Rimini hanno dimostrato, a suo tempo, tutti e due questi bromoderivati per azione dell'acido solforico concentrato perdono nettamente protossido d'azoto ed acido bromidrico per dare l'isocanfene:

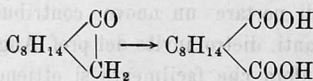


Allo scopo di meglio caratterizzare il quale, ne ho preparato il semicarbazone e l'ossima.

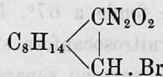
Per quanto però dirò in seguito a me soprattutto interessava di stabilire la posizione del bromo che senza dubbio è identica nelle due bromopernitrosocanfere. A questo scopo mi sono giovato del processo di ossidazione; in tal modo, impiegando il permanganato, viene trasformata nettamente in acido canforico. Ora siccome i due carbossili dell'acido canforico provengono dal gruppo:



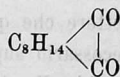
contenuto nella canfora



ne segue che nelle bromopernitrosocanfere come nella bromocanfora ordinaria, il bromo ha sostituito un atomo d'idrogeno del gruppo metilenico che nella canfora è prossimo al carbonile. La struttura della bromopernitrosocanfora sarà perciò da rappresentarsi per mezzo dello schema:



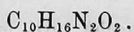
D'altra parte a questo stesso risultato sono pervenuto anche studiando l'azione dell'idrossilammina sopra le due bromopernitrosocanfere. Il modo di comportarsi di questo reattivo è diverso a seconda delle condizioni in cui si opera. Io mi limiterò ad accennare ai risultati che si ottengono in soluzione alcalina, oppure in presenza di acetato sodico. Impiegando tanto la bromopernitrosocanfora quanto il suo isomero, si ottengono sempre gli stessi prodotti che in gran parte sono costituiti da diossime corrispondenti al dichetone della canfora, il canfochinone:



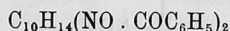
di Claisen e Manasse.

Bollendo la bromopernitrosocanfora con eccesso di cloridrato d'idrossilammina e soda caustica in soluzione acquosa, alcoolica e quindi trattando il liquido con una corrente di anidride carbonica, si ottiene una polvere bianchissima che fonde a 220° e che si dimostrò identica con la β -diossima della canfora che Manasse ottenne per azione dell'idrossilammina sopra l'isonitrosocanfora. Ad un altro risultato si perviene quando si faccia reagire l'idrossilammina in presenza di acetato sodico. In questo caso i prodotti principali della reazione sono altre diossime che facilmente si possono separare per la loro diversa solubilità nell'alcool.

La porzione solubile molto è identica all' α -diossima della canfora di Manasse, mentre la parte poco solubile fonde verso 245° ed all'analisi diede numeri che coincidono del pari con quelli delle diossime:



Fornisce un bellissimo dibenzoilderivato che fonde a 188°:

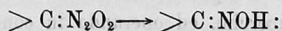


si tratta quindi di un nuovo isomero che chiamerò δ -diossima della canfora.

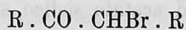
Assieme a queste poi si ottiene sempre un altro prodotto oleoso che non tarda a solidificare, e che con tutta probabilità è costituito dalla γ -diossima della canfora di Manasse. La sua piccola quantità non mi ha permesso di identificarla in modo sicuro.

In tal modo rimane stabilito che le bromopernitrosocanfore per azione dell'idrossilammina vengono trasformate nelle corrispondenti diossime della canfora, ed anche questa reazione conferma la posizione del bromo che prima ho potuto fissare per mezzo del processo di ossidazione. Tali reazioni non presentano nulla di anormale quando si ricordi il comportamento dei pernitrosoderivati e dei bromochetoni rispetto all'idrossilammina.

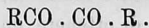
È noto infatti che la pernitrosocanfora per azione di questo reattivo fornisce con tutta facilità canforossima:



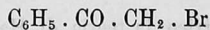
d'altra parte i bromochetoni:



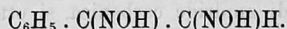
per azione dell'idrossilammina vengono trasformati nelle diossime corrispondenti ai dichetoni:



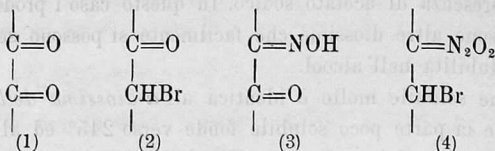
ed a questo riguardo basti ricordare il bromoacetofenone:



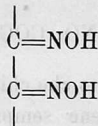
che per tale trattamento fornisce la fenilgliossima:



Rispetto all'idrossilammina quindi i gruppi:



si equivalgono perfettamente, giacchè tutti forniscono le diossime:



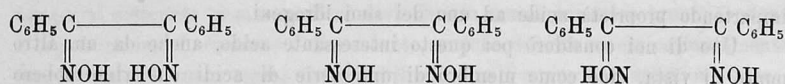
Era quindi prevedibile che anche la bromocanfora ordinaria che contiene l'aggruppamento (2) dovesse fornire le diossime della canfora. A questo riguardo nella letteratura si trovano citate le esperienze di Goldschmiedt e Koreff, secondo i quali la bromocanfora per azione del cloridrato d'idrossilammina rimane inalterata, mentre invece operando in soluzione alcalina fornisce canforossima. Questi risultati si spiegano facilmente: nel primo caso perchè l'idrossilammina difficilmente reagisce sotto forma di cloridrato; nel secondo perchè è un fatto ben noto che la bromocanfora ordinaria per azione degli alcali in soluzione alcalina rigenera canfora; la canforossima era quindi da aspettarsi.

Malgrado però i risultati poco confortanti ottenuti da questi sperimentatori, io ho ripreso le ricerche, ed operando in condizioni poco diverse ho potuto constatare che anche dalla bromocanfora ordinaria si possono ottenere le diossime della canfora. Bollendo infatti in soluzione acquosa alcoolica con cloridrato di idrossilammina ed acetato sodico, si forma l' α -diossima assieme a quella sostanza che prima ho chiamata δ -diossima. L'esperienza quindi, anche in questo caso, è in perfetto accordo con quanto si aveva previsto.

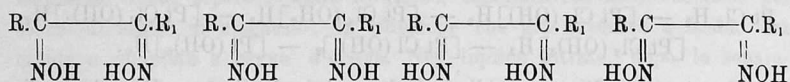
Quello però che maggiormente interessa, è il fatto che per mezzo di questa reazione è stato possibile di ottenere un quarto isomero della diossima della canfora. Come ho già accennato, gli altri tre isomeri erano stati ottenuti da Manasse.

Per un dichetone simmetrico, la teoria di Hantzsch e di Werner fa pre-

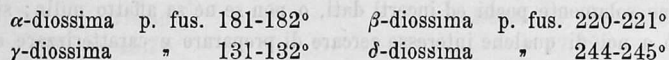
vedere la possibilità di tre stereoisomeri, che sono noti, come p. e. nel caso del benzile:



Per i dichetoni asimmetrici invece le possibilità diventano quattro, ed indicando con R e R₁ due radicali, avremo le seguenti configurazioni possibili:



Se ancora la struttura della canfora non è definitivamente stabilita, senza dubbio il canfochinone è un dichetone asimmetrico e ad esso corrispondono le quattro diossime:



di cui però ancora non è stata fissata la configurazione.

Questo fatto porta una notevole conferma alla teoria di Hantzsch e Werner, giacchè rappresenta il primo caso in cui si siano potute preparare tutte le diossime isomere corrispondenti ad un dichetone asimmetrico (1).

Nell'esecuzione di queste esperienze ho avuto per collaboratore il sig. Giuseppe Montalbano, assieme al quale più tardi pubblicherò per esteso i risultati delle mie ricerche.

Chimica. — *Sull'acido pentacloroplatinico.* Nota di A. MIOLATI, e I. BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nei suoi studi sul tetracloruro di platino (2) uno di noi ha cercato di provare con mezzi fisici e chimici la presenza di un acido nelle soluzioni acquose di tetracloruro di platino. I risultati delle sue ricerche dimostrarono concordemente che questo acido è bibasico e che uno soltanto dei suoi idrogeni sostituibili ha potere acido forte, mentrechè l'altro ha carattere acido debole. Questo acido, a cui corrisponde la formola [Pt Cl₄ (OH)₂] H₂, risulterebbe dall'unione di due molecole di acqua con una di tetracloruro di platino, il quale si comporterebbe da anidride precisamente come l'anidride solforosa o solforica. Il tetracloruro di platino è il primo esempio definito

(1) È poco probabile che questi isomeri sieno dovuti in parte agli atomi di carbonio asimmetrici. (A. Angeli).

(2) A. Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chemie, XXII, 445.