

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



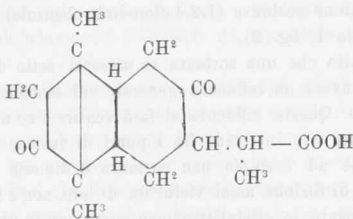
ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica. — *Ricerche sulla Parasantonide e sull'acido Parasantonico* (1). Nota I di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Dopo di aver dimostrato che l'acido Santonico ha la seguente formula di costituzione (2)



e che l'acido Metasantonico è un suo stereoisomero, mi parve interessante indagare quella della Parasantonide e dell'acido Parasantonico, per origine con entrambi strettamente legati. Queste due sostanze eransi ottenute dal Cannizzaro nel 1878 (3) ed egli ne aveva già stabilita la composizione e le reciproche relazioni, ma per ciò che riguarda il loro comportamento chimico e l'interpretazione della genesi della parasantonide dagli acidi santonico e metasantonico, poco o nulla ancora potevasi dire. Da molto tempo io mi sto occupando di esse e vi ho eseguite numerose esperienze (4) delle quali faranno oggetto di alcune Note le seguenti, che sole mi diedero positivi risultati.

Sulla *Parasantonide*. — 1° Azione dell'ammoniaca. 2° Azione dell'idrossilammina a freddo ed a caldo.

Sull'*Acido Parasantonico*. — 1° Azione dell'idrossilammina. 2° Azione del Bromo.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Gazz. Chim. It. XXIX, p. II, pag. 181.

(3) R. Acc. Lincei 1878, vol. II, serie III.

(4) La parasantonide e l'acido parasantonico ossidati con l'acido cromico bruciano totalmente. L'acido parasantonico col permangato in soluzione alcalina dà prodotti vischiosi ed acido ossalico. Con le amalgame di alluminio e di sodio e con polvere di zinco in soluzioni acide, rimangono inalterati. Col sodio metallico sulla soluzione dell'acido nell'alcool amilico, si ottengono prodotti vischiosi.

Parasantonide $C^{15}H^{18}O^2$.

La parasantonide necessaria per tutte le ricerche è stata sempre ottenuta col metodo di Cannizzaro e Valente⁽¹⁾, cioè per ebollizione prolungata dell'acido santonico (gr. 100) nell'acido acetico *glaciale* (cc. 500), distillazione di quest'ultimo e riscaldamento del residuo a 260°-300° (per 5 o 6 ore).

La parasantonide in parte distilla e si ricondensa in una massa vischiosa cristallizzabile per mezzo dell'etere; in parte rimane nel residuo dal quale si ottiene pure cristallizzata per mezzo dello stesso solvente.

Le soluzioni eternee debbono però agitarsi con soluzione di carbonato sodico al fine di separarla dalla parte acida non trasformata, che è un miscuglio di acido santonico ed *in quantità predominante di acido metasantonico*. Questo miscuglio può utilizzarsi per altra preparazione.

La resa varia col modo del riscaldamento e con la concentrazione dell'acido acetico; può essere inferiore al 10 %, ma può anche raggiungere il 30 %.

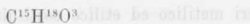
La Parasantonide si può anche ottenere col medesimo procedimento, più facilmente e con rendita maggiore dall'acido metasantonico; *essa deve considerarsi come un prodotto di trasformazione di questo acido stereoisomero del santonico* ⁽²⁾.

La parasantonide cristallizza facilmente dai comuni solventi in grossi cristalli rombici.

Fonde a 110°, è destrogira ⁽³⁾ ed in soluzione cloroformica

$$\alpha_D = + 891^{\circ}7.$$

Avendone determinato il peso molecolare l'ho trovato corrispondente alla formula semplice



1° Metodo crioscopico

solvente, <i>acido acetico</i>	gr.	17,293
sostanza	-	0,5834
abbassamento	0°,52	

da cui

$$M = 251 \quad \text{calcolato} = 246$$

(1) Loco citato.

(2) Francesconi, Gazz. Chim. 25, p. II, pag. 461.

(3) Nasini, Gazz. Chim. 13, pag. 145.

2° Metodo ebulliscopico

solvente, *alcool etilico* gr. 15,699
sostanza " " 0,9172

innalzamento 0°,287

da cui

M = 230 calcolato 246.

La parasantonide assumendo gli elementi dell'acqua tanto per mezzo degli alcali che per mezzo dell'acido cloridrico, si trasforma in acido parasantonico (fus. 170°) i di cui eteri metilico ed etilico cristallizzano in prismi trimetrici (1) e fondono a 183°,84 il primo, ad a 172° il secondo. Dall'acido parasantonico si può facilmente riottenere la parasantonide coll'anidride acetica. Per questi fatti la parasantonide è da considerarsi come il lattone dell'acido parasantonico.

È noto che pur conducendo l'operazione come sopra si è detto, se il riscaldamento del residuo si limita a 180°, allora si forma un altro isomero della santonina, cioè la santonide fusibile a 127° (2) la quale si presenta in cristalli trimetrici ed è pure fortemente destrogira (3).

$$\alpha_D = + 744,61$$

Il comportamento di questa sostanza, per quanto finora è noto, è però tanto simile a quello della parasantonide da essere autorizzati a ritenerla come un suo stereoisomero; come pure stereoisomero dell'acido parasantonico può ritenersi l'acido *isosantonico* (4) che da essa si ottiene tanto per mezzo degli alcali, che per mezzo dell'acido cloridrico.

L'acido isosantonico si presenta in cristalli lucenti fus. 152°, il suo potere rotatorio in soluzione cloroformica

$$\alpha_D = - 73°,92$$

ed i suoi eteri metilico ed etilico costituiscono grossi cristalli di apparenza porcellanica e fondono rispettivamente a 69-70° ed a 76°.

Per il primo

$$\alpha_D = - 50°,2.$$

Dall'acido isosantonico con anidride acetica si riottiene la santonide.

Nella preparazione di questa sostanza si ha piccola rendita, raramente superiore al 5% e l'acido che rimane inalterato è l'acido santonico puro.

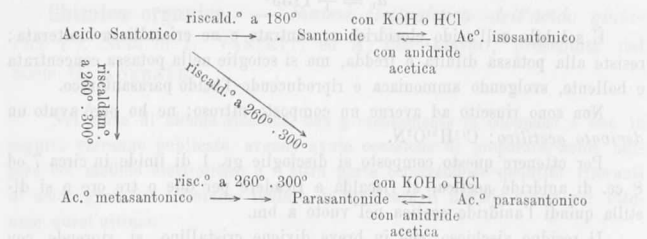
(1) Strüver, Gazz. Chim. 8, pag. 343.

(2) Cannizzaro e Valente, loco citato.

(3) Nasini, Gazz. Chim. 13, pag. 149.

(4) Francesconi, Gazz. Chim. 25, p. II, pag. 461.

Ciò sta a dimostrare che essa ne è il prodotto immediato di trasformazione; come la parasantonide è l'analogo derivato dell'acido metasantonico. I loro rapporti genetici sono espressi dal seguente quadro:



Conoscendosi la formola di struttura dei due primi termini, a me parve indifferente studiare l'una o l'altra serie e credei di dover scegliere la seconda per la sola ragione che la parasantonide si ottiene con una resa maggiore della santonide, ed avrei dovuto perciò compiere un lavoro meno penoso, alfine di prepararmi il necessario materiale di partenza.

Intendo però, dopo di avermi tracciata la via collo studio della parasantonide e dell'acido parasantonico, di intraprendere quello del suo isomero e del corrispondente acido, l'isosantonico.

Azione dell'ammoniaca sulla parasantonide.

Parasantonin-imide $C^{15}H^{10}O^2N$. — Questo composto il quale differisce dalla parasantonide per avere un *imide* al posto di un atomo di ossigeno, si ottiene saturando la soluzione alcoolica della parasantonide con ammoniaca gassosa. Dopo circa due giorni se ne separa la maggior parte in grossi cristalli duri lucenti. È una sostanza poco solubile nell'etere, facilmente nell'alcool e nell'etere acetico; fonde a $216^{\circ}-17^{\circ}$.

Analisi:

sost. gr. 0,2535 — CO^2 gr. 0,6827 — H^2O gr. 0,1829
 " " 0,3140 — N. cc. 18 — T = 14,5 — H = 767

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{10}O^2N$	Trovato
C %	73,47	73,44
H "	7,75	8,01
N "	5,71	6,79 (1).

(1) I derivati azotati della santonina, pur avendo tutti i caratteri che garantiscono la purezza di una sostanza, nelle determinazioni dell'azoto hanno dato spesso dei valori eccessivamente superiori al calcolato; non ostante che si siano fatte ripetutamente e con ogni

