

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

2° gli isomeri stereochimici nei quali esiste un doppio legame determinante una forma *cis* ed una forma *trans*, come appunto gli *acidi maleico* e *fumarico*, presentano invece un assorbimento spiccatamente *diverso*, ma dello stesso ordine di grandezza, dipendentemente dalla *diversa configurazione delle rispettive molecole*.

La *configurazione* della molecola ha quindi un'influenza decisiva sull'assorbimento dei composti, e l'assorbimento stesso non è una *proprietà additiva*. Se infatti così non fosse gli *isomeri di posizione* dovrebbero avere gli stessi spettri di assorbimento.

Chimica. — *Ricerche sulla parasantonide e sull'acido parasantonico* (1). Nota III di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'acido parasantonico si ottenne dalla parasantonide per breve riscaldamento con soluzione di un alcali caustico o con una soluzione concentrata di acido cloridrico (2).

Esso cristallizza facilmente da tutti i solventi, in grossi cristalli trimeatrici (3). È solubile nell'alcool, nell'etere acetico, nel cloroformio e cloruro di carbonio. Fonde a 170° previo rammollimento.

È otticamente attivo. In soluzione cloroformica (4).

$$\alpha_D = -98^{\circ},51.$$

Coll'anidride acetica, cloruro di acetile, pentacloruro di fosforo ridà la parasantonide.

È un acido energico; decompone i carbonati e si eterifica facilmente in soluzione alcoolica per mezzo dell'acido cloridrico gassoso. I suoi eteri a differenza dell'acido, hanno un punto di fusione netto e caratteristico.

L'etere metilico fonde a 183°,84°. $\alpha_D = -15^{\circ}$.

L'etere etilico fonde a 172°. $\alpha_D = -99^{\circ},89$.

Azione dell'idrossilammina sull'acido parasantonico. Comp. C¹²H¹²O⁴N. L'acido parasantonico ed i suoi eteri composti non reagiscono con l'idrossilammina in soluzione idroalcolica in presenza di carbonato di calcio, a differenza degli acidi santonico e metasantonico e dei loro eteri che danno le monoossime.

D'altra parte l'acido reagisce in soluzione alcalina in presenza di un forte eccesso di idrossilammina con una sola molecola di questa sostanza, per

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

(2) S. Cannizzaro e Valente, J. 1878.

(3) Stüver, Gazz. 8, pag. 340.

(4) Carnelutti e Nasini, Ber. 13, pag. 2210.

dare origine ad un composto della formola $C^{15}H^{21}O^4N$, a differenza degli acidi santonico e metasantonico, i quali in simili condizioni danno le diossime.

Per ottenere il composto suddetto si opera come segue: l'acido parasantonico si discioglie nella potassa caustica in modo da avere la soluzione fortemente alcalina ed a questa, riscaldata a b. m. si vanno aggiungendo a poco a poco soluzioni equivalenti di cloridrato di idrossilammina e di idrato potassico.

Per 10 grammi di acido parasantonico si aggiungono, in circa due giorni, grammi 15 di cloridrato di idrossilammina, quantità corrispondente a cinque molecole.

Si acidifica quindi la soluzione con acido cloridrico e si ottiene così il composto bianco, cristallino, puro ed in quantità teorica. Cristallizza facilmente da tutti i solventi comuni: dall'alcool in prismi allungati brillanti ed in poliedri cubiformi, dall'etere acetico per raffreddamento in cristalli tutti cubiformi. Fonde a $239^{\circ},40^{\circ}$, imbrunisce dapprima, poi svolge gas.

Analisi:

sost. gr. 0,2684 : CO^2 gr. 0,6363 : H^2O gr. 0,2030
 " " 0,3105 : N cc. 14 : H = 6449 : T = 17° .

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{21}O^4N$	Trovato
C %	64,51	64,69
H	7,52	8,40
N	5,02	5,15

Potere rotatorio. Gr. 0,1222 disciolti in 25 cc. di alcool alla $T = 28^{\circ}$, deviarono di $0^{\circ},99$ a sinistra, da cui $\alpha = -92^{\circ},7$. — Questo composto, benchè ne abbia la composizione, pur non può considerarsi come la vera ossima dell'acido parasantonico, del tipo della santoninossima e di quella dell'acido santonico, perchè riscaldata in seno all'acido cloridrico diluito ne cristallizza per raffreddamento inalterato, e nella soluzione non si rivelano tracce di idrossilammina. Per azione dell'anidride acetica, elimina gli elementi dell'acqua e dà una *andride* $C^{15}H^{19}O^3N$.

Per ottenere questa anidride si discioglie il precedente composto (gr. 1,5) nell'anidride acetica (cc. 25) e si riscalda per due ore circa a b. m.; poi si distilla a pressione ridotta sino a che rimangono 5 o 6 cc. di soluzione, alla quale poi si aggiungono circa 30 cc. di etere.

Dopo qualche tempo cristallizza il composto, il quale si raccoglie e poi si agita con soluzione di carbonato sodico ed etere al fine di liberarlo da un poco di acido non trasformato.

Dall'etere, nel quale rimane disciolto, cristallizza per svaporamento in prismi lunghi e sottili fusibili a $171^{\circ},72^{\circ}$.

È insolubile nei carbonati alcalini; difficilmente solubile negli alcali caustici; si discioglie nella potassa alcoolica trasformandosi nel composto precedentemente descritto fusibile a 239°.240.

Analisi:

sost. gr. 0.2035 : CO² gr. 0.5112 : H²O gr. 0.1396
 0.2730 : N cc. 11,3 H = 755 : T = 14

	Calcolato per C ¹² H ¹⁰ O ² N	Trovato
C %	68,96	68,51
H	7,27	7,62
N	5,36	5,02

Potere rotatorio gr. 0,3303 di sostanza disciolti in 50 cc. di alcool, deviarono a destra di 2°,93 in un tubo di 220 mm., da cui

$$\alpha_D = +201^{\circ},7.$$

Azione del bromo sull'acido parasantonico.

Acido bibromoparasantonico C¹²H⁸Br²O⁴. — Le condizioni migliori per ottenere questo prodotto sono le seguenti: Si disciogliono gr. 10 di acido parasantonico ben secco in 150 cc. di cloroformio puro ed anidro; si raffredda la soluzione con ghiaccio e vi si fa gocciolare lentamente (in due giorni circa) una soluzione di grammi 12,6 di bromo in 10 o 12 cc. di cloroformio. In principio l'assorbimento del bromo si fa spesso aspettare, ma dopo incominciato procede abbastanza rapidamente e torna a divenire stentato verso la fine, per quanto si smetta di raffreddare la soluzione col ghiaccio. (Dopo le ultime gocce di bromo la colorazione rossa rimane persistente anche per alcuni giorni alla temperatura ordinaria). Si distilla la soluzione cloroformica, che svolge abbondantissimo l'acido bromidrico, nel vuoto a b. m.; quindi il residuo vischioso si versa su larga capsula e si tiene nel vuoto sulla calce. Dopo qualche giorno incominciano a separarsi dei cristallini che si raggruppano a rose, e finalmente si ha tutta una massa cristallina, la quale si purifica disciogliendola due o tre volte nell'etere anidro e facendola cristallizzare per aggiunta di ligroina. Si ottiene così bianca, in piccoli prismi che spesso si raggruppano in mamelloncini; fonde a 176°77', decomponendosi. È poco solubile nell'etere, facilmente solubile nell'etere acetico, nell'alcool, insolubile nella ligroina. Con acqua bollente, con i carbonati ed idrati alcalini, perde facilmente il bromo; riscaldata lungamente a 125° non si altera, a 145°, 150° imbrunisce.

Analisi:

sost. gr. 0.4340 : CO² = 0.6829 : H²O = 0,1692
 0.5086 : BrAg = 0,4483 (1)

(1) La determinazione di C H si fece con cromato di piombo, e quella di Br facendo bollire il dibromuro con una soluzione di carbonato sodico per mezz'ora; acidificando con acido nitrico e precipitando con nitrato di argento.

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{10}Br^2O^4$	Trovato
C %.	42,65	42,91
H	4,26	4,33
Br	37,49	37,91

Potere rotatorio: sost. gr. 0,8480 disciolti in 25 cc. di alcool assoluto diedero una decorazione a destra di $2^{\circ},09$ da cui:

$$(\alpha)_D = + 28^{\circ},0.$$

Il bibromuro per riduzione si converte in acido parasantonico. — Grammi 5 di bibromuro si disciogliono in 100 cc. di alcool 50 %; si acidifica la soluzione con 50 cc. di HCl e si aggiunge zinco in polvere mentre si riscalda a b. m.

Dopo sette od otto ore la riduzione è completa. L'acido parasantonico si è identificato alle sue proprietà, e trasformandolo negli eteri metilico ed etilico e nelle parasantonide.

Eterificazione dell'acido bibromoparasantonico. — Questo acido si discioglie nell'alcool etilico al 95 %, si satura la soluzione di acido bromidrico gassoso e si lascia a sè a temperatura ordinaria per circa due giorni. Si distilla quindi la soluzione nel vuoto a b. m. ed il residuo si riprende con acqua e carbonato sodico.

Da questa reazione si ottiene un miscuglio di parecchie sostanze alcune solubili, altre insolubili nei carbonati alcalini; però la maggior parte del prodotto è costituito di due o tre sostanze insolubili, la di cui separazione è oltremodo difficile avendo pochissimo diversa la solubilità nei comuni solventi e non potendosi disporre di grandi quantità di sostanza.

Dopo un grande numero di cristallizzazioni frazionate, fatte per lentissimo svaporamento del solvente (miscuglio di etere e ligroina) e scelta meccanica dei cristalli, si è potuto isolare uno dei prodotti fusibile a $93^{\circ},95$ che sembra essere il principale nella reazione.

Esso si presenta in grosse tavole trasparenti, ed è accompagnato da altre sostanze non aventi forma cristallina ben determinata e che fondono a temperatura superiore ma dentro un grande numero di gradi.

La sostanza fusibile a $93^{\circ},95$ è facilmente solubile nell'etere, nell'etere acetico, nell'alcool, poco nella ligroina. È insolubile nei carbonati alcalini; e dalle analisi risulterebbe avere la seguente formula: $C^{15}H^{10}O^4Br$, cioè sarebbe un *etere monoetilico di un acido monobromurato*; e deriverebbe dall'acido bibromoparasantonico per eterificazione del carbossile e simultanea eliminazione di acido bromidrico.

1^a Analisi della distanza non ancor pura, fusibile a 85°.95° (1):

sost. gr. 0,3651 : CO² gr. 0,7283 : H²O gr. 0,2028

“ “ 0,3189 : NO²Ag $\frac{N}{10}$ cc. 8,4

2^a Analisi della sostanza più pura fus. 93°.95°:

sost. gr. 0,2992 : CO² gr. 0,6066 : H²O = 9,1676

“ “ 0,3133 : BrAg 0,1543

da cui:

	Calcolato per C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁴ Br	Trovato	
		I.	II.
C %	55,28	54,40	55,25
H	5,74	6,17	6,23
Br	21,65	20,94	20,95

Acido diossiparasantonico C¹⁵H¹⁸O⁶. — L'acido bibromoparasantonico riscaldato lungamente in seno all'acqua, a poco a poco si discioglie e trasforma nell'acido C¹⁵H¹⁸O⁶.

La trasformazione avviene rapida e completa riscaldandolo in una soluzione di carbonato alcalino. Si acidifica la soluzione con acido cloridrico diluito, e si estrae l'acido diossiparasantonico agitando ripetutamente con etere dal quale si separa dapprima vischioso e poi lentamente cristallizza. È facilmente solubile nell'alcool e nell'etere acetico, poco nell'etere; si presenta in cristallini cubiformi brillanti; purissimo fonde a 206°-207°.

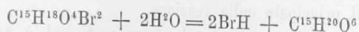
Analisi:

Sost. gr. 0,2523 CO² = 0,5603 HO² = 0,1551

da cui:

	Calcolato per C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁶	Trovato
C %	60,81	60,56
H	6,75	6,83

La reazione avviene secondo l'equazione seguente:



Potere rotatorio: gr. 0,3604 disciolti in 25 cc. di alcool alla T = 25°.4, deviarono di 3°.48 a sinistra, da cui

$$(\alpha)_D = -109°.7.$$

Sale di bario C¹⁵H¹⁸O⁶Ba + H²O. — Si ottiene disciogliendo l'acido (gr. 0,5904) nell'acqua bollente, aggiungendo barite titolata sino a reazione

(1) Le combustioni si fecero col cromato di piombo, e le determinazioni del bromo col metodo di Vohlard.

alcalina ed eliminando l'eccesso di questa con anidride carbonica. Il residuo portato a secco a 100°, pesa gr. 0,8962; mentre il calcolato per $C^{15}H^{18}O^2Ba + H^2O =$ gr. 0,8950. Questo sale è facilmente solubile nell'acqua.

Acido deidro-dirossiparasantonico $C^{15}H^{18}O^5$. — Si ottiene dal bibromoparasantonico con gli alcali caustici. Gr. 1,00 di bibromo si aggiungono ad una soluzione acquosa di soda caustica (gr. 2,5 di NaOH in 10 cc. di acqua), e si riscalda a b. m. per 10 minuti. Dalla soluzione leggermente giallognola saturata dapprima con anidride carbonica e filtrata, si mette in libertà l'acido con acido cloridrico diluito. La parte di esso che rimane disciolta nell'acqua si estrae con etere. L'acido si ottiene in tal modo puro cristallizzato e con rendimento teorico, mentre se si prepara con gli alcali in soluzione alcoolica si ha sempre mescolato con materia resinosa. Con gli alcali acquosi, anche partendo dal bibromoparasantonico impuro, si ha l'acido puro. Questo acido è facilmente solubile nell'alcool e nell'etere acetico dal quale cristallizza talvolta in aghi che si raggruppano a rosa; è discretamente solubile in etere, insolubile in ligroina. Cristallizza dall'acqua bollente per raffreddamento in prismi molto allungati microscopici; nell'acqua fredda si scioglie circa 1%. Il miglior solvente per purificarlo è un miscuglio di etere acetico ed etere di petrolio. Fonde a 187°-88°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2317 $CO^2 = 0,5505$ $H^2O = 0,1337$

da cui:

Calcolato per $C^{15}H^{18}O^5$

Trovato

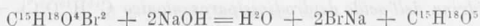
C % 64,74

64,79

H 6,47

6,41

La reazione avviene secondo l'equazione seguente



Potere rotatorio: sost. gr. 0,6559 disciolti in 25 cc. di alcool alla $T = 27,2$, deviarono di $1^{\circ},82$ a sinistra, da cui

$$(\alpha)_D = - 31^{\circ},55.$$

Sale di bario $C^{15}H^{16}O^5Ba + H^2O$. — Si discioglie l'acido (gr. 0,4157) nell'acqua bollente, si aggiunge una goccia di tintura di tornasole, poi una soluzione titolata di idrato baritico. La soluzione cambia di colore con una molecola di barite per una di acido. In seguito, operando come nella preparazione del sale di bario dell'acido diossiparasantonico, si ottennero gr. 0,6432, mentre il calcolato per $C^{15}H^{16}O^5Ba + H^2O =$ gr. 0,6444. Questo sale è cristallino e facilmente solubile nell'acqua.

Sale di argento $C^{15}H^{16}O^5Ag^2$. — Si ottiene dal precedente col nitrato di argento. È un precipitato bianco leggermente alterabile alla luce; alquanto

solubile nell'acqua, ne cristallizza in bellissimi aghi brillanti. Con l'acido nitrico ridà l'acido deidrodiossiparasantonico.

Analisi:

Sost. gr. 0,3909 : CO² = 0,5155 : H²O = 0,1195 : Ag = 0,1716

da cui:

	C%	H	Ag
Calcolato per C ¹² H ¹⁰ O ² Ag ² =	35,85	3,18	43,28
Trovato	35,96	3,39	43,64

Etere dietilico. — Dal sale di argento con joduro di etile. È una sostanza vischiosa.

L'acido deidro-diossiparasantonico non si combina con l'idrossilamina in presenza di carbonato di calcio a caldo; non si combina con l'anidride acetica; ossidato con permanganato potassico in soluzione alcalina non dà che acido ossalico. *Si trasforma nell'acido diossiparasantonico* (fus. 207°) con gli alcali caustici ad elevata temperatura. Si riscaldano gr. 5,5 di acido fusibile a 186°-87 con gr. 1,5 di NaOH alla temperatura di 250° per otto o dieci minuti. Il residuo si riprende con acqua, si satura con anidride carbonica, si filtra ed acidifica con acido cloridrico diluito. Si porta quindi a secco evaporando nel vuoto sull'acido solforico; nel residuo insieme col cloruro di sodio si ha una materia vischiosa la quale con acqua diviene dura cristallina, e che raccolta su filtro, lavata e cristallizzata dall'acqua e poi dall'etere acetico e ligroina, fonde a 206-207°. Anche nella forma cristallina corrisponde all'acido diossiparasantonico.

L'acido deidro-diossiparasantonico si combina con l'acido cloridrico e dà la

Cloridrina dell'acido deidrodiossiparasantonico C¹²H¹⁰O²Cl. — Questo composto non si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso sulla soluzione cloroformica dell'acido, si ha però facilmente disciogliendo questo nell'acido cloridrico concentrato e riscaldando a b. m. per due o tre ore in corrente di acido cloridrico gassoso. Dopo qualche tempo si deposita dalla soluzione cloridrica una polvere cristallina, la quale raccolta, lavata e cristallizzata dall'acqua a dall'alcool bollente si presenta in aghi lunghi sottili lucenti. Fonde a 204°-205°. È facilmente solubile nell'etere acetico, nell'alcool e nell'acqua bollente. Venne seccata a 100° ed analizzata.

Sost. gr. 0,2791 consumarono cc. 9,25 di NO³Ag $\frac{N}{10}$

da cui:

Calcolato per C ¹² H ¹⁰ O ² Cl	Cl = 11,28
Trovato	11,75

Potere rotatorio: sost. gr. 0,1548 disciolti in 25 cc. di alcool alla $T = 25^\circ$, deviarono di $0^\circ.32$ a sinistra; da cui:

$$(\alpha)_D = -23,5$$

Cloridrina dell'etere dietil-deidro diossiparasantonico $C^{12}H^{27}O^5$. Cl. — Si ottiene saturando con acido cloridrico gassoso la soluzione alcoolica dell'etere dietilico (ottenuto dal sale di argento con joduro di etile) o meglio la soluzione alcoolica etilica dell'acido deidrodiossiparasantonico. La soluzione satura si lascia a sè per venti ore circa, poi si distilla la maggior parte dell'alcool, e si versa il residuo in una soluzione diluita di carbonato sodico. Il precipitato solido cristallino, si purifica cristallizzandolo ancora dall'etere acetico. È poco solubile nell'alcool e nell'etere; si presenta in lamine di lucente grassa; fonde a $170-71^\circ$.

Analisi:

I.	Sost. gr. 0,2279	CO_2 0,5091	$H^2O = 0,1503$
II.	" " 0,2202	" 0,4961	" 0,1482
III.	" " 0,3126	consumarono cc. 8,50 di $NO^3Ag \frac{N}{10}$	

da cui:

		C	H	Cl
Calcolato per $C^{12}H^{27}O^5Cl$		61,54	7,28	9,58
Trovato:	I	60,92	7,33	
	II	61,44	7,38	
	III	.	.	9,64

Potere rotatorio: sost. gr. 0,4028 disciolti in 25 cc. di alcool alla $T = 26^\circ$, deviarono di $2^\circ.86$ a sinistra, da cui:

$$(\alpha)_D = -97^\circ.0$$

Questa cloridrina si saponifica facilmente con gli alcali caustici e dà la cloridrina dell'acido

Cloridrine degli eteri dimetilico e dibenzilico. — Si ottengono come la precedente, saturando con acido cloridrico gassoso le soluzioni dell'acido nell'alcool metilico e benzilico.

La cloridrina dell'etere dimetilico fonde a 146° , quella dell'etere dibenzilico a $129^\circ-30$.

Con una soluzione di carbonato sodico bollente danno la cloridrina dell'acido.