

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

Storia della scienza. — Di Nicolò Tartaglia: frammenti di nuove ricerche. Nota dell'ing. V. TONNI-BAZZA, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica organica. — *Sopra l'acido veratroilformico ed il suo prodotto di riduzione* (1). Nota di L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER (2).

Nel corso di numerose ricerche, che, insieme al prof. Koerner, ho intrapreso da alcun tempo, intorno ai prodotti di scissione dell'olivile estratto dalla gomma di ulivo (3), s'è constatata la presenza di un acido appartenente alla serie protocatechica e fornito di carattere chetonico, il quale si forma, insieme ad acido veratrico ed ossalico, quando si ossidi in soluzione alcalina il dimetilolivile, prodotto di metilazione completa dell'olivile stesso. In vista del comportamento interessante di questa sostanza non ancor bene conosciuta ed avendone accumulata una certa quantità, dietro proposta del prof. Koerner stesso, io m'ero assunto l'incarico di studiare più da vicino i caratteri di essa e dei suoi sali, tentandone in pari tempo la riduzione.

Ora, in questa breve Nota, descriverò rapidamente il modo con cui l'acido fu separato ed identificato; seguirà poi la descrizione dei principali suoi caratteri, quelli dei suoi sali e del prodotto di riduzione; il quale, come era prevedibile, contiene nella molecola due atomi di idrogeno in più e risponde nella composizione e nel comportamento all'ossiacido corrispondente.

La ossidazione del dimetilolivile avveniva in un liquido alcalino per KOH in cui si versava goccia a goccia la soluzione diluita di KMnO_4 (2 % ca.). La reazione ha luogo indifferentemente a caldo ed a freddo ed è rapida abbastanza.

Dalla miscela contenente i prodotti della ossidazione, dopo aver separato l'ossido manganico ed evaporato a piccolo volume, si mettevano in libertà gli acidi organici aggiungendo la quantità calcolata di acido cloridrico diluito, a caldo; si otteneva così cristallizzato l'acido veratrico, che per la sua poca solubilità si separa quasi completamente col raffreddamento. Dopo aver concentrata la soluzione salina rimanente, da cui si separa in grosse gocce oleose

(1) Lavoro eseguito nella R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Presentata nella seduta del 6 dicembre 1903.

(3) Koerner e Vanzetti, Rendiconti della R. Accad. Lincei, vol. XII, serie 5^a, 1^o sem. 1903, fasc. 4^o.

una sostanza bruna solubilissima in etere, si estraeva ripetutamente con questo solvente e se ne ottenevano soluzioni che, evaporate a sciroppo, lasciavano presto cristallizzare in forme curiose, caratteristiche il nuovo composto; erano grossi mammelloni quasi bianchi, che talora assumevano la forma di ciambella, spaccandosi nel mezzo: alle prime prove risultò evidente il carattere acido e chetonico della sostanza.

Un metodo facile e comodo di purificazione, che separa anche le ultime tracce di acido veratrico e delle altre impurezze, consiste nella preparazione del composto bisolfiteo. Per ciò si tratta la soluzione eterea della sostanza, a più riprese, con soluzione concentratissima di solfito monosodico recente, in eccesso; si lava la soluzione solfitica più volte con etere fino a che questo per evaporazione non lascia residuo, e poi si decompone con acido solforico diluito (1 : 5), favorendo lo svolgimento della anidride solforosa col praticare il vuoto mediante una pompa idraulica sopra la soluzione messa in recipiente a pareti resistenti. Già nella soluzione acquosa si separa una gran parte dell'acido chetonico in fiocchi bianchi; un'estrazione con etere fornisce la sostanza pura, che ora cristallizza facilmente in piccoli mammelloni bianchi lanuginosi costituiti da aghetti finissimi flessibili. Nell'acqua è meno solubile. Nel benzolo freddo quasi non si discioglie e dalle soluzioni bollenti per raffreddamento si depone in piccoli mammelloni; per evaporazione da benzolo umido si ottengono spesso tavole rombiche od esagonali, e lunghi prismi a base di esagono regolare, che tolti dalla soluzione diventano rapidamente opachi, perdendo solvente di cristallizzazione (1). La luce agisce su questo acido, colorandolo lentamente in bruno.

La sua identificazione non presentò alcuna difficoltà: d'altra parte esso è già stato ottenuto altra volta ossidando a caldo con KMnO_4 il metilengenolo (2) e l'isometilengenolo (3). Gli spetta la formola 3 : 4 $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$: è un acido chetonico della serie dimetossilprotocatechica: *acido veratrolformico* ratroilformico, o 3 : 4 dimetossilbenzoilcarbonico.

	trovato	calcolato p. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$
C	57,00 %	57,14
H	5,07 "	4,76

Per fusione con alcali caustico, si converte in acido protocatechico. Per ossidazione con CrO_3 perde anidride carbonica e si trasforma in acido

(1) Non mi è mai accaduto, nonostante le numerosissime prove fatte, di ottenere questa forma di cristallizzazione adoperando benzolo perfettamente secco. Essendo, i cristalli in questione, sempre piccolissimi ed isolati, non fu possibile istituire un controllo per decidere in proposito; pare tuttavia, data la rapidità con cui i cristalli diventano opachi appena estratti dal liquido solvente, che si tratti di benzolo di cristallizzazione anziché di acqua.

(2) Tiemann e Matsumoto (Berl. Ber. XI. 142, 1878).

(3) Ciamician e Silber (Berl. Ber. XXIII. 1165, 1890).

veratrico. L'ossidazione fu eseguita su 5 gr. di acido veratroilformico disciolti in 150 gr. di acido acetico gl., impiegando CrO_3 in lieve eccesso (teor. gr. 1,59 per 1 atomo di ossigeno). La reazione procede nel modo più semplice, se nella soluzione acetica bollente si versa goccia a goccia il CrO_3 disciolto in acido acetico diluito (1:1).

Lo svolgimento di CO_2 è regolare. Terminata la reazione, dopo alcune ore si evapora la soluzione previamente diluita con 500 cc. di acqua: per aggiunta di acido solforico si separa il sale di cromo, il quale trattato a più riprese con acqua bollente le abbandona l'acido nuovo formatosi. Operando con debite cautele il rendimento è quantitativo. Il prodotto dell'ossidazione, purificato per cristallizzazioni dall'acqua e sottoposto ad analisi, mostrò tutti i caratteri dell'acido veratrico. La reazione si può rappresentare schematicamente così:



L'acido veratroilformico ottenuto dal bisolfito sodico ha il massimo grado di purezza. A $138-9^\circ$ fonde trasformandosi in un liquido denso bruno, che mantenuto per alcun tempo a temperature superiori ai 140° si fa sempre più scuro. Mentre il corrispondente composto monometilato (acido vanilloilformico), scaldato pochi gradi sopra il punto di fusione, si converte, secondo Tiemann (1), quasi completamente in vaniglina, mettendo in libertà CO_2 , non si verifica con altrettanta facilità il fatto analogo per il nostro acido. Sono necessarie condizioni speciali perchè la decomposizione avvenga in quel senso: in generale però essa è più profonda e complessa e dà luogo a formazione di parecchie sostanze differenti. D'altra parte una vera decomposizione con svolgimento di anidride carbonica, non incomincia che sopra 200° ed allora distilla in gran parte una sostanza oleosa chiara, che cristallizza immediatamente in bellissime tavole rombiche, mentre resta indietro una massa densa bruna di odore aromatico complesso. Anche eseguendo la distillazione nel vuoto si arriva press'a poco allo stesso risultato. Se, terminato lo sviluppo di CO_2 sottoponeva la sostanza decomposta a distillazione in corrente di vapor d'acqua, ottenevo solo piccole quantità di prodotto giallastro oleoso, dotato di odore che lontanamente ricorda la vaniglina; in seno a questo liquido denso cristallizzava, dopo alcuni giorni, in lunghi aghi bianchi, una sostanza, che purificata, facendone il composto bisolfitico, fonde a 42° circa ed ha deciso odore vanigliaco (*Metilvaniglina*, f.° $42-43^\circ$) (2).

Modificai a più riprese, in rapporto alla temperatura, la distillazione secca dell'acido chetonico; il risultato però rimase quasi sempre lo stesso. Solo potei verificare un miglior rendimento, quando la sostanza veniva portata rapidamente a temperatura elevata, in modo da provocare una immediata

(1) Berl. Ber. XXIV. 2578.

(2) Berl. Ber. XI. 663.

decomposizione; mi fu dato così di ottenere cristallizzata in aghetti bianchi una quantità maggiore di metilvaniglia.

La sostanza che distilla e cristallizza subito in tavole rombiche e costituisce una buona parte del prodotto di decomposizione, fonde a 181-2° e non è altro che acido veratrico.

L'acido veratroilformico dà dei *sali* stabili e facilmente cristallizzabili. Il sale di ammoniaca ed i sali alcalini sono molto solubili in acqua, dalla cui soluzione sciropposa si depongono, come l'acido, in mammelloni grandi contorti di forma caratteristica: dall'alcol si possono ottenere in lucenti scagliette madreperlacee, o in aghi appiattiti.

Il *sale potassico* ottenuto per decomposizione del carbonato ed essiccato diede all'analisi:

K %	calcolato per $C_{11}H_9O_7K$
15,65	15,72

È stabile alla luce. Da esso, per doppia decomposizione, fu preparato il

Sale d'argento: è bianco polveroso, appena precipitato; poi si colora in rosso sporco ed in bruno per azione della luce. È quasi insolubile nell'acqua fredda; meglio si discioglie a caldo e per raffreddamento si depone in lunghi aghi appiattiti, che a lungo andare imbruniscono alla luce. Anch'esso cristallizza dall'alcol in laminette lucenti.

Ag % trovato	calcolato per $C_{10}H_8O_7Ag$
34,02	34,07

Sale di bario. Se in una soluzione acquosa di sale potassico si versa del cloruro baritico, da principio non si forma precipitato, però in capo a pochi minuti, se la soluzione è sufficientemente concentrata, cristallizza in lunghi aghi setacei il veratroilformiato baritico, talora anzi la mescolanza si trasforma in un'unica massa costituita da sottilissimi aghi bianchi incrociati in tutti i sensi, e formanti una soffice trama nelle cui maglie resta trattenuto il liquido. La formazione degli aghetti è rapidissima e si può seguire il loro allungarsi osservando al microscopio. Molto più che a freddo questo sale si discioglie a caldo. È stabile alla luce.

Sale di piombo. L'acetato piombico provoca nelle soluzioni saline dell'acido veratroilformico, la formazione di un precipitato bianco, cristallino, non del tutto insolubile a freddo. Si discioglie nell'acqua bollente e da essa cristallizza in lunghi aghi, che alla luce ingialliscono un poco.

Sale di rame. Se si mescola, a freddo, la soluzione del sale potassico con una soluzione diluita di solfato ramico, il liquido rimane limpido ed assume una bella colorazione verde; solo dopo alcuni secondi incomincia a precipitare una pioggia di cristallini dicroici (giallo-verde), insolubili a freddo,

poco solubili a caldo. La forma predominante pare una bipiramide a base quadrata, cui spesso si unisce il prisma quadrangolare, specie se il cristallo si forma lentamente. Asciugati formano una polvere cristallina di un bel verde vellutato vivissimo. Messi in essiccatore, in cui si sia praticato il vuoto, perdono la loro lucentezza e diminuiscono di peso, perchè abbandonano l'acqua di cristallizzazione, che si trova nella quantità di cinque molecole per una di sale. L'essiccamento è completo in capo a tre giorni (I). Rapidamente avviene se si scalda in una stufa a 105° (II):

acqua trovata		calcolata per
I.	II.	$(C_{10}H_9O_2)_2 Cu + 5 H_2O$
15,22	15,74 %	15,78

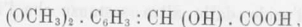
I due campioni diedero poi rispettivamente:

Cu %		calcolato per
I.	II.	$(C_{10}H_9O_2)_2 Cu + 5 H_2O$
11,05	10,99	11,03

Scaldato sott'acqua si disidrata, convertendosi in fiocchi verde-sporco, che si trasformano poi in una massa cristallina verde-seuro costituita da laminette rettangolari:

Cu % trovato	calcolato per $(C_{10}H_9O_2)_2 Cu$
13,16	13,10

Acido 3:4 bimettossilmandelico. L'acido veratroilformico sottoposto all'azione di idrogeno nascente, che si svolge da amalgama di sodio, addiziona due atomi di idrogeno. Si poteva prevedere *a priori* che l'idrogeno si sarebbe portato vicino all'ossigeno chetonico, dando luogo a formazione di un ossiacido. Il prodotto che ne risulta si può considerare come un acido glicolico, in cui un atomo di idrogeno vicino all'ossidrile è sostituito da un residuo aromatico che è due volte anisolo, sarebbe quindi, *acido biossimitilfenilglicolico*, o più semplicemente, considerandolo come derivato dall'acido fenilglicolico, potrà chiamarsi: *ac. 3:4 bimettossilmandelico*:



5 gr. di acido veratroilformico sciolti in poca acqua, vennero addizionati poco a poco con 100 gr. di amalgama di sodio recente (2 1/2 %); si ebbe riguardo di neutralizzare l'alcali man mano che si formava, aggiungendo H₂SO₄ diluito; durante tutta l'operazione è necessario tenere il liquido in agitazione. A reazione finita il liquido separato dal mercurio fu neutralizzato con Na₂CO₃; si concentrò, e dopo aver acidificato con la quantità calcolata

di HCl, si estrasse con etere. L'estratto eterico fu trattato con soluzione di bisolfito alcalino concentrata per separare quel po' di acido chetonico che poteva eventualmente essere rimasto inalterato. La soluzione eterica, unita all'etere di lavaggio del bisolfito, evaporata e ripresa con acqua si convertì in sale sodico, il quale cristallizza bene dall'alcool concentrato. Così si ottenne abbastanza facilmente il prodotto puro. Il sale sodico decomposto con HCl cede all'etere l'acido nuovo, che val meglio ricristallizzare dal benzolo.

Dal benzolo bollente si ottiene in laminette cristalline, bianche, lucenti, che fondono a 105°. Sottoposto all'analisi diede:

		calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
C	56,25 %	56,60
H	5,70 "	5,66

È solubilissimo in etere ed in acqua e tra questi due solventi si divide; di modo che riesce lungo estrarre con etere le soluzioni acquose, se non si ricorre ad una saturazione con sali inerti. Il prodotto avuto per cristallizzazione dal benzolo è solubilissimo in acqua, con la quale può dare delle soluzioni quasi sciroppose, che però, dopo alcuni istanti lasciano deporre cristallini aghiformi, meno solubili, appartenenti verosimilmente ad un acido contenente acqua di cristallizzazione.

L'acido bimetossilmandelico lasciato a sè lungo tempo subisce l'azione della luce ed imbrunisce: tende inoltre a resinificarsi manifestando deciso odore vanigliaco (metilvanigliina). È notevole il fatto che, mentre l'acido chetonico anche a temperatura elevata fornisce a mala pena piccole quantità del composto aldeidico, l'acido ridotto, che si può considerare come un acido lattico, subisce già a temperatura ordinaria una decomposizione, dando luogo a formazione di aldeide aromatica (1). La sua tendenza alla decomposizione è poi tanto più grande, quanto più elevata è la temperatura; e mentre i suoi sali sono stabili, l'acido per sè stesso, quando si tenta di purificarlo per successive dissoluzioni e cristallizzazione, va trasformandosi continuamente e dai prodotti di decomposizione si può anche ricavare della metilvanigliina.

I sali che questo acido fa coi metalli *alcalini*, sono solubilissimi nell'acqua e molto solubili anche in alcool diluito. Si possono invece ottenere ben cristallizzati da alcool molto concentrato: si è approfittato anzi di questo fatto per purificare l'acido dalle altre sostanze che l'inquinano; meglio si presta a questo scopo il sale sodico.

Anche il sale di *bario* è abbastanza solubile in acqua e si può ottenere cristallizzato in aghi sottili radialmente disposti.

(1) Anche l'acido parametossilmandelico, ottenuto saponificando la cianidrina dell'aldeide anisica, a lungo andare si resinifica, probabilmente perdendo acqua (vedi: Tiemann e Koehler, Berl. Ber. XIV. 1976).

Il sale di *argento*, ottenuto per doppia decomposizione, è pochissimo solubile in acqua fredda, più solubile in acqua calda, da cui si separa in cristallini bianchi aghiformi aggruppati a sfera. Alla luce imbrunisce dopo alcun tempo.

Gr. 0,1538 di sale d'Ag diedero gr. 0,0516 di Ag met.

corrisp.	calcolato per $C_{10}H_{11}AgO_5$
33,55 %	33,86

Anche da soluzioni diluite di sale potassico, si ottiene, per aggiunta di sale di rame, il *composto ramico*, in croste cristalline di colore verde-mela, che si depongono lentamente: è insolubile nell'acqua anche bollente.

Trattando la soluzione del sale alcalino con acetato di piombo, si ha subito un precipitato fioccoso, quasi gelatinoso, di *sale piombico*, il quale poco a poco si rapprende in croste, che sono affatto insolubili nell'acqua anche a caldo.

Si poteva prevedere che quest'acido, contenendo un atomo di carbonio asimmetrico, si potesse scindere, analogamente all'acido mandelico, nei due antipodi ottici. A parte la facilità con cui l'acido si decompone, la piccola quantità di sostanza ottenuta non mi permise di mettere in opera i mezzi opportuni per verificare questa proprietà.

Mi riservo di dare tra poco notizia intorno ad un *acido veratroilformico monobromurato*, ottenuto ossidando con $KMnO_4$ il dimetilolilvile bibromurato e di descrivere brevemente un omologo dell'acido veratroilformico, in cui al posto di un ossimetile si trova un ossietile e che fu ottenuto ossidando nelle identiche condizioni il dietilolilvile.

Chimica. — *Sull'acido platinico (esa-ossi-platinico)* (1). Nota di ITALO BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO (2).

È noto come, dopo le ricerche di Jørgensen (3), di Kohrausch (4), di Hittorf e Salkowski (5) e di Miolati (6), sia stato provato nel modo più ampio che il cloruro platinico $PtCl_4$, combinandosi con due molecole di acqua, forma l'acido bibasico $[PtCl_4(OH)_2]H_2$, offrendo così un primo esempio ben netto di una specie di anidride metallica alogenata.

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

(2) Presentata nella seduta del 6 dicembre 1903.

(3) Journ. prakt. Chemie [2]. 16. 345, 1877.

(4) Wied. Annal. 63. 423, 1897.

(5) Zeitschr. phys. Chemie 28. 546, 1899.

(6) Zeitschr. anorg. Chemie 22. 445, 1900.