

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Le analisi dell'etere α -nitro butirrico hanno dato i seguenti numeri:
gr. 0.1640 di sostanza dettero cmc. 12.3 d'azoto alla temperatura di 18° e
alla pressione di mm. 756.3.

N % 8.67

gr. 0.2942 di sostanza dettero gr. 0.5179 di CO² e gr. 0.1747 di acqua.

C % = 44.90

H % = 6.56

gr. 0.2024 di sostanza dettero gr. 0.3318 di CO² e gr. 0.1225 di acqua.

C % = 44.66

H % = 6.71

	Trovato			Calcolato p. $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \\ \text{HCNO}^2 \\ \text{COO Et} \end{matrix}$
	I	II	III	
N	8.67			8.69
C		44.90	44.66	44.72
H		6.56	6.71	6.83

Seguendo questo medesimo metodo della nitrizzazione diretta, il dott. Mastrocinque ha ottenuto in questo laboratorio (e fra breve comunicherà i suoi risultati) l'etere propil-nitro-malonico, da cui per decarbossilazione con alcoolato sodico si ha l'etere α -nitro-valerianico, olio che distilla verso i 130° a 20 mm. di pressione.

Chimica. — *Studi sulla racemia.* Nota di G. BRUNI e F. FINZI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Alcuni anni or sono uno di noi propose un metodo, consistente nell'esame delle curve eutectiche o croidratiche, atto a riconoscere se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo od infine una serie di cristalli misti pseudoracemici (2).

Tale metodo si fonda sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due isomeri ottici in un terzo corpo che funzioni

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Univ. di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, 8, I, 332 (1899).

da solvente, le curve criodratriche constano di tre rami, di due o di uno solo secondochè si ha un composto, un conglomerato od i cristalli misti.

Il metodo fu poi applicato da vari autori che lo impiegarono con buon esito a risolvere alcune interessanti questioni. Così Adriani ⁽¹⁾ sciogliendo le due canforossime destro- e levogira in vari solventi fondenti a diversa temperatura, trovò che esse formano al di sotto di 103° un composto racemico ed al di sopra di questa temperatura dei cristalli misti; il metodo si presta così anche ad una determinazione approssimata dei punti di transizione.

Più tardi Smits ⁽²⁾ riuscì collo stesso metodo a provare che l'acido usnico inattivo è veramente racemico.

Questi due autori però applicarono il metodo limitandosi ad osservare il rapporto in cui i due isomeri destro- e levogiro si trovano fra loro nella miscela, senza curarsi affatto del rapporto in cui essi stanno col solvente. Inoltre essi, disponendo di scarsa quantità di materiale, operarono le loro osservazioni col metodo della fusione, scaldando cioè in tubetti la miscela solida e determinando il punto in cui scompaiono le ultime particelle cristalline. Anche operando in tal modo si possono avere risultati attendibili, ma il metodo presenta nella pratica alcuni pericoli di ingannarsi, come fu giustamente osservato dallo stesso Smits.

Il modo di operare di Smits e Adriani sta in relazione col metodo di rappresentazione grafica adottata da Bruni nella Memoria originale (l. cit., figg. 1 e 2); in esso si portano appunto sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le composizioni, riferendosi alla quantità di *destro* o di *levo* presenti in 100 parti di *destro levo*, senza preoccuparsi cioè del rapporto con cui tali quantità stanno col solvente.

Noi vogliamo considerare qui le cose in modo più completo, e nello stesso tempo, invece di usare il metodo della fusione, adoperare quello del congelamento col termometro immerso nella massa fusa, metodo che fornisce anzitutto letture senza paragone più esatte e sicure dell'altro ed evita anche totalmente la possibilità degli errori accennati da Smits.

Il determinare le temperature di congelamento dei criodrati (coll'apparecchio di Beckmann) richiede certamente in generale quantità di sostanza maggiore che il metodo per fusione; ma quando si riesca a trovare un solvente opportuno il quale sciolga solamente piccole quantità degli isomeri, pochi decimi di grammo possono bastare.

Useremo qui il metodo grafico adoperato da Schreinemakers nei suoi studi sui criodrati dei sistemi di due sali ⁽³⁾. Dato cioè un sistema di

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 36, 168 (1901).

⁽²⁾ Lieb. Ann., 325, 344 (1902).

⁽³⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 12, 73 (1893); vedi anche Bruni, Gazz. chim. ital., 27, I, 549 (1897).

due assi ortogonali sul piano del disegno, porteremo sull'uno di essi le quantità di uno dei due isomeri contenute in 100 parti di solvente e sull'altro le quantità dell'altro pure su 100 parti di solvente; la bisettrice dell'angolo retto fra i due assi rappresenta quindi le soluzioni del corpo inattivo. Immagineremo poi portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno, le temperature.

La forma delle curve nei tre singoli casi del composto racemico, del conglomerato e dei cristalli misti, corrisponde naturalmente in tutto alle regole ed alle rappresentazioni date da Schreinemakers (l. cit., pagg. 74 e 87, figg. 1 e 3) pei primi due, e da uno di noi (l. cit., pag. 561; fig. 7) pel terzo, e ad esse noi rimandiamo senz'altro per la teoria generale. In conseguenza però delle proprietà identiche dei due antipodi ottici, le figure diventano ora completamente simmetriche rispetto alla bisettrice.

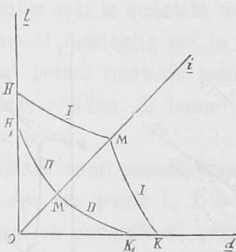


FIG. 1.

Nella fig. 1 le curve I e II corrispondono rispettivamente ai casi del conglomerato e dei cristalli misti e non hanno bisogno di ulteriore schiarimento.

Le figure 2 e 3 corrispondono alla formazione di un vero composto racemico, e precisamente la fig. 2 alla formazione di un composto più solubile dei due componenti, la fig. 3 al caso inverso. Nella fig. 2 il punto M criodratato del composto si trova ad una temperatura più bassa di H e di K criodrati dei due isomeri levo- e destrogiro; nella fig. 3 è l'inverso; in entrambe le figure I e L punti criodratati di $l+i$ e di $d+i$ ⁽¹⁾ rappresentano le temperature più basse di tutto il campo. Le curve IR e LS rappresentano le soluzioni sature rispettivamente di $l+i$ e di $d+i$. Le regioni $\angle HIR$, $\angle KLS$ e $\angle RIMLS$ sono le superficie di saturazione rispetto a l , d e i . La regione OHIMLK è la superficie di congelamento (Eisfläche).

Per rendere più evidenti i rapporti di temperatura abbiamo indicate con

(1) Indicheremo per brevità con d , l e i i due isomeri destro- e levogiro ed il corpo inattivo.

curve punteggiate le isoterme le quali riuniscono i punti rappresentativi di soluzioni sature o congelanti alla stessa temperatura.

Sulla forma vera delle isoterme delle superficie di congelamento e per conseguenza della superficie stessa, e sul significato che tale forma ha per lo stato molecolare del composto racemico disciolto diremo in una successiva comunicazione sullo stesso argomento.

Data la completa identità delle proprietà fisiche dei due enantiomorfi, non è necessario avere nelle mani entrambi gli isomeri, ma basta operare su uno di essi e sul composto inattivo. Si costruisce così sperimentalmente una metà della figura e per conseguenza si conosce anche l'altra metà che è perfettamente simmetrica alla prima rispetto alla bisettrice Oz .

Il procedimento generale seguito e da impiegarsi in tutti i casi analoghi è il seguente. Si determinano anzitutto i punti criodratice di uno dei

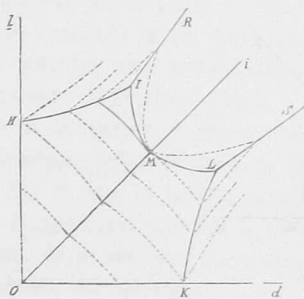


Fig. 2.

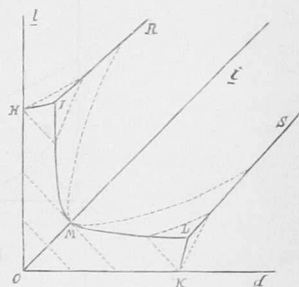


Fig. 3.

composti attivi e dell'inattivo puri. Per far ciò si sciolgono quantità crescenti di ognuno di essi nel solvente e si determinano le temperature di congelamento delle soluzioni di concentrazione nota così formate. Aggiungendo poi un eccesso del corpo sciolto ed avendo cura che ne resti sempre dell'indisciolto al fondo, si determina ripetutamente la temperatura di congelamento che è ora quella del criodrato. La concentrazione criodratice può facilmente e con grande approssimazione essere ottenuta per estrapolazione grafica, talvolta anche per interpolazione essendo spesso possibile di determinare i punti di congelamento di soluzioni soprasature. Si conoscono così i punti K (e per simmetria anche H) e M .

Partendo ora dalla soluzione M che deve sempre avere al fondo un eccesso del corpo inattivo, si vanno aggiungendo quantità crescenti di d (o di l). Se si tratta di isomeri che forniscono un semplice conglomerato (fig. 1, I), il punto di congelamento della soluzione M resterà inalterato, la soluzione soprastante (che deve esser prelevata mentre è ancora presente ghiaccio) resta

inattiva anche in presenza di un eccesso di uno dei componenti. Se invece si tratta di un vero composto racemico (figg. 2 e 3), la temperatura di congelamento verrà abbassata; aggiungendo un eccesso di d (o di l) si arriverà al punto L (od I) e solo allora la temperatura resterà costante anche per ulteriori aggiunte. La soluzione sovrastante è attiva, ma il suo potere rotatorio non deve cambiare per aggiunta successiva di d (o di l). Naturalmente lo stesso punto L (od I) può essere raggiunto anche partendo da K (o da H).

Per la diagnosi di un composto racemico basta la semplice constatazione di un simile punto, anche senza la determinazione quantitativa della composizione della soluzione corrispondente. Volendo invece individuare completamente il sistema e cioè conoscere le concentrazioni corrispondenti al punto L (ed I), si può procedere nel modo seguente che fu quello seguito da noi. Si preleva una porzione della soluzione, avendo cura che sia sempre presente, mentre questo si fa, una parte del solvente gelato (¹). La soluzione si porta a secco e si determina così la quantità totale di $d + l$ (o di $l + d$) contenuta in essa; il residuo si discioglie poi in un volume noto dello stesso o di un altro solvente e dal potere rotatorio osservato si calcola la quantità di d (o di l) presente in tale residuo. Si hanno così tutte le coordinate del punto L (od I).

Quando si formino cristalli misti pseudoracemici (fig. 1, II), si potranno ottenere partendo da uno dei tre punti I, L o M tanto innalzamenti che abbassamenti di temperatura (in generale si avranno piccole variazioni) ma non si giungerà ad alcun punto invariante. Il punto di congelamento e soprattutto il potere rotatorio andranno continuamente alterandosi per aggiunta di uno o dell'altro dei componenti.

Noi abbiamo sperimentato su due coppie di isomeri che riproducono i due casi delle figg. 2 e 3, e cioè sugli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrici fra i quali l'etere racemico è più solubile di quelli attivi e sui sali monoammonici degli acidi tartrici fra i quali al contrario il racemato è assai meno solubile dei tartrati. Abbiamo operato per la prima coppia su soluzioni in bromuro d'etilene ed in p-xilolo e per la seconda su soluzioni acquose.

I. — *Etere diacetiltartrico ed etere diacetilracemico
in bromuro d'etilene.*

Gli eteri dimetilici degli acidi diacetil-d-tartrico e diacetilracemico furono preparati facendo agire il cloruro d'acetile sugli eteri corrispondenti degli acidi tartrico e racemico. Cristallizzati dall'etere fondevano rispettiva-

(¹) Noi adoperavamo a tal uopo le pipette con filtro di cotone proposte da Meyerhoffer e Saunders (Zeitschr. f. physik. Ch., 28, 466, fig. 6 (1899)).

mente a 104° e 84°. Adriani (1) ha già dimostrato che l'etere diacetiltarceomico, quantunque fonda più basso dei corrispondenti corpi attivi, è racemico alla temperatura di fusione.

Ecco ora le determinazioni dei criodrati singoli dei due corpi attivo ed inattivo:

Etere diacetiltartrico				Etere diacetiltarceomico			
N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	Osservazioni	N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	Osservazioni
1	0,00	10,10	—	8	0,00	10,10	—
2	2,08	9,20	—	9	2,01	9,25	—
3	3,40	8,69	—	10	3,24	8,77	—
4	4,17	8,43	—	11	4,79	8,20	—
5	4,72	8,20	—	12	6,21	7,73	—
6	5,96	7,74	soluz. soprasatura	13	7,34	7,34	—
7	(5,1)	8,01	criodrato	14	8,49	6,98	—
				15	(8,9)	6,86	criodrato

Partendo ora dalla soluzione N. 15 ed aggiungendo un eccesso dell'etere tartrico si arrivò al punto criodratico misto; la temperatura raggiunta fu di 6°,44 che non si alterò più per aggiunte successive. Alla stessa temperatura si arrivò partendo dalla soluzione N. 7 ed aggiungendo un eccesso dell'etere racemico.

Dalla soluzione criodratica così ottenuta si pipettarono gr. 19,8022 di liquido, che tirato a secco lasciò un residuo di gr. 1,9210 di etere tartrico + etere racemico. Questo residuo fu ridisciolto in 25 cm. di bromuro di etilene e si osservò il potere rotatorio in un tubo di un decimetro di lunghezza. Si ebbe una rotazione: $\alpha_D = 0,39$. Il potere rotatorio specifico in questo solvente fu determinato da noi (2) ed è: $[\alpha]_D = 13,8$. Si deduce così la concentrazione della soluzione polarizzata = 2,16; cioè nel residuo si trovavano gr. 0,54 di etere destrogiro.

Si ha quindi per la composizione del liquido criodratico:

liquido prelevato	gr. 19,80
residuo	" 1,92
bromuro d'etilene	" 17,88
etere destrogiro	" 0,54
etere inattivo	" 1,38

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., 33, 467 (1900).

(2) Per le determinazioni polarimetriche servì un ottimo polarimetro a penombra, a campo tripartito, di Schmidt e Haensch, di proprietà del Laboratorio di Chimica agraria.

Quindi su 100 parti di solvente:

3,02 di etere destrogiro + 7,72 di etere inattivo;
 ossia: 6,88 " " + 3,86 " levogiro.

Si hanno quindi le seguenti coordinate dei punti fondamentali K, M e L:

	K	M	L
$d =$	5,10	4,45	6,88
$l =$	0,00	4,45	3,86
$t =$	8°,01	6°,86	6°,44

Dalle coordinate di K e di L si deducono quelle perfettamente simmetriche di H e di I.

Il composto studiato è quindi racemico anche nella zona di temperatura osservata; la figura che si ottiene corrisponde al tipo della fig. 2.

II. — *Etere diacetiltartrico e diacetilracemico in p-xilolo.*

Si operò esattamente come nel caso precedente. Il p-xilolo impiegato fondeva a 15°,3. I particolari numerici delle esperienze verranno pubblicati distesamente nella Gazzetta chimica. Si deducono da essi le seguenti coordinate pei punti fondamentali:

	K	M	L
$d =$	3,35	2,55	3,54
$l =$	0,00	2,55	2,13
$t =$	14°,80	14°,56	14°,50

Anche qui si ha dunque racemia corrispondente al tipo della fig. 2.

III. — *Racemato monoammonico e tartrato monoammonico in acqua.*

Anche i particolari di queste esperienze verranno pubblicate nella Gazzetta chimica.

Le coordinate dei punti fondamentali hanno i valori seguenti:

	K	M	L
$d =$	1,24	0,23	1,37
$l =$	0,00	0,23	0,18
$t =$	-0°,36	-0°,12	-0°,39

Il racemato monoammonico esiste dunque indecomposto alle temperature sotto 0°; la figura che si ottiene dai numeri soprascritti corrisponde al tipo della fig. 3.