

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Sopra l'acido santoninico* (1). Nota del Corrispondente ANGELO ANGELI e di LUIGI MARINO.

La presente ricerca preliminare, che noi pubblichiamo nell'interesse di coloro che si occupano di questo argomento, ebbe origine da una discussione che uno di noi ebbe tre mesi addietro col prof. Cannizzaro sopra la costituzione della santonina e sulle probabili relazioni che esistono fra la struttura di questa sostanza e quella di alcuni sesquiterpeni che si riscontrano in natura.

Gli interessanti studi finora eseguiti in questo campo, hanno mirato soprattutto a chiarire la struttura di alcuni prodotti di trasformazione della santonina, quali p. es. l'acido fotosantonico, l'iposantonina, la desmotroposantonina e l'acido santonico; noi invece abbiamo cercato di applicare a questa sostanza il metodo di demolizione graduale della molecola, che con tanto successo è stato applicato ai terpeni soprattutto per opera di A. Baeyer, G. Wagner e F. Tiemann.

Le notizie che finora si hanno riguardo al comportamento della santonina rispetto agli ossidanti sono alquanto contraddittorie; così p. es. secondo alcuni essa resiste all'azione del permanganato di potassio; secondo altri invece essa viene completamente abbruciata dallo stesso reattivo. Siccome la santonina è quasi insolubile nell'acqua, essa male si presta a queste esperienze e perciò noi abbiamo rivolta la nostra attenzione all'acido santoninico.

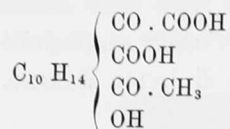
Impiegando opportuni mezzi di ossidazione e seguendo certe determinate cautele che descriveremo diffusamente a suo tempo, dopo aver superate grandi difficoltà sperimentali, noi abbiamo ottenuta una numerosa serie di prodotti, fra cui per ora ci limiteremo ad accennare all'acido formico, ossalico, ed un acido oleoso, colorato in giallognolo e facilmente alterabile (2); esso reagisce facilmente con le idrazine e con l'idrossilammina, non è aldeidico, ma a caldo riduce egualmente il nitrato d'argento ammoniacale ed il liquido di Fehling; la sua soluzione acquosa per ebollizione con biossido di piombo sviluppa in modo tumultuoso anidride carbonica; per trattamento con iodio e potassa fornisce facilmente iodoformio. Riuscimmo a caratterizzarlo sotto forma del fenildiidrazone, che si comporta come un acido bibasico, e la sua composizione molto probabilmente corrisponde alla formula:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Solo dopo qualche settimana accenna a cristallizzare.

che si potrà anche sviluppare nel seguente modo:



Come si vede, esso differirebbe dall'acido santoninico per tre atomi di ossigeno in più:



La sua formazione è dovuta con grande probabilità all'ossidazione di un gruppo della forma:



L'acido ossalico, cui abbiamo prima accennato, proviene senza dubbio dal residuo

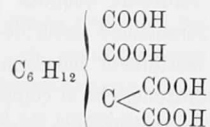


contenuto nella molecola di questo composto.

Ottenemmo pure un acido tetracarbonico:



che fonde verso 165°; a questa temperatura perde anidride carbonica per dare un prodotto che descriveremo più tardi. Con tutta probabilità esso contiene dunque due carbossili uniti ad uno stesso atomo di carbonio e perciò la sua struttura si potrà esprimere per mezzo della formola:

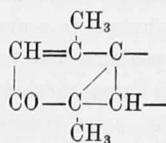


L'acido santoninico è un composto non saturo perchè non è stabile al permanganato (reazione di Baeyer); ma ciò non dimostra che nella sua molecola siano contenuti due doppi legami. Anzi, per ragioni che esporremo più tardi, noi riteniamo molto probabile che nello stesso anello che contiene

il gruppo chetonico, vi sia anche un ponte costituito da un metilene, forse nel seguente modo <sup>(1)</sup>:



Meno probabile ci sembra l'esistenza di un legame diagonale:



La formazione di derivati della dimetilnaftalina avverrebbe per rottura del ponte; la trasformazione invece dell'acido santoninico nell'isomero acido santonico sarebbe dovuta alla migrazione del doppio legame verso il carbossile.

**Paletnologia.** — *Analisi chimiche e raffronti cronologici delle armi più antiche di rame e di bronzo nei paesi del Mediterraneo.* Memoria del Socio A. Mosso.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

<sup>(1)</sup> L'acido santoninico si colora in rosso violetto con potassa alcoolica; è degno di menzione il fatto che l'eucarvone, scoperto da Baeyer, e che è un chetone ciclico che contiene un doppio legame ed un ponte, per lo stesso trattamento si colora in azzurro.