

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Azione dell'ozono sulla santonina* (1). Nota di G. BARGELLINI e C. GIALDINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Per invito del prof. Cannizzaro abbiamo da lungo tempo intrapreso lo studio dell'azione dell'ozono sulla santonina allo scopo di ottenere nuovi dati per chiarire la sua costituzione.

Facendo agire l'ossigeno ozonizzato sulla santonina in diverse condizioni abbiamo ottenuto sempre lo stesso prodotto.

In una soluzione di gr. 10 di santonina nel cloroformio secco abbiamo fatto passare per circa 40 ore una corrente di ossigeno ozonizzato (2) aggiungendo di tanto in tanto un po' di cloroformio in sostituzione di quello che si svapora. Abbiamo fatto infine svaporare tutto il cloroformio con una corrente di aria secca e abbiamo mantenuto il residuo nel vuoto per molti giorni. Questo residuo costituito da cristallini bianchi impastati da una sostanza resinosa giallognola (che forse è l'ozonide) l'abbiamo trattato con acqua fredda ed etere agitando a lungo in un imbuto a rubinetto (se si fa bollire con acqua si ha identico risultato). Dopo aver separata la santonina inalterata che rimane indisciolta nello strato di separazione fra acqua ed etere, la soluzione acquosa fu concentrata nel vuoto sull'acido solforico. Questa soluzione

- 1) ha forte reazione acida;
- 2) scolora subito una goccia di permanganato;
- 3) riduce a caldo il liquido di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale;
- 4) con potassa e iodio dà iodoformio;
- 5) con acetato di fenilidrazina dà un precipitato giallo che dopo qualche tempo diventa cristallino.

Questo precipitato ben lavato e seccato nel vuoto sull'acido solforico, comincia a rammollirsi verso 70° e si fonde intorno a 100° in un liquido rosso cupo.

gr. 0,2280 di sostanza dettero gr. 0,5514 di CO₂ e gr. 0,1320 di H₂O
gr. 0,1972 di sostanza dettero c. c. 18 di N misurati a 7° e 759 mm.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per C ₁₅ H ₂₀ O ₅ (N ₂ H.C ₆ H ₅) ² |
|---|---------|---|
| C | 65,95 | 65,85 |
| H | 6,43 | 6,50 |
| N | 11,06 | 11,38 |

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

(2) L'ozonizzatore che abbiamo a disposizione non dà che un debole rendimento in ozono.

Facendo agire l'ossigeno ozonizzato sulla santonina sciolta in cloroformio nelle condizioni sopra descritte si ottiene dunque (insieme a notevoli quantità di santonina inalterata) una sostanza acida che nell'insieme dei suoi caratteri sembra identica all'acido chetonico $C_{15}H_{20}O_7$ che Angeli e Marino (¹) avevano ottenuto per ossidazione moderata della santonina con permanganato.

Il medesimo prodotto si ottiene ancora facendo agire l'ossigeno ozonizzato sopra una soluzione leggermente alcalina di santoninato sodico. Si va depositando poco a poco una sostanza cristallina bianca (che è santonina inalterata), mentre il liquido acquista reazione acida. Anche ora si ha una soluzione che riduce a caldo il liquido di Fehling e dà un fenilidrazone cogli stessi caratteri del precedente. Aggiungendo acetato neutro di piombo si ha un precipitato (solubile in eccesso di reattivo) dal quale con H_2S si può ottenere un liquido che presenta le medesime reazioni.

Avendo noi fatte tutte le esperienze ora rammentate alla luce diffusa ed essendo nota la sensibilità della santonina alla luce, poteva restare il dubbio che avessimo fatto agire l'ozono non sulla santonina, ma sul prodotto dell'azione della luce sulla santonina (cromosantonina?!). Perciò abbiamo ripetuto l'esperimento dell'azione dell'ozono sulla santonina sciolta in cloroformio prendendo tutte le precauzioni per evitare qualunque azione della luce: a questo scopo abbiamo fatta la reazione nella camera oscura, tenendo inoltre il recipiente in una scatola a pareti nere. Dopo aver scacciato tutto l'ozono e svaporato il cloroformio sempre all'oscurità, restò un residuo resinoso scolorato. Per decomposizione di questo con acqua, anche in questo caso, abbiamo ottenuto lo stesso prodotto: anzi, siccome abbiamo impiegato soltanto due grammi di santonina e abbiamo fatto passare l'ossigeno ozonizzato per circa 50 ore, abbiamo avuta una rendita quasi quantitativa in prodotto di ossidazione riottenendo una quantità insignificante di santonina inalterata.

L'azione dell'ossigeno ozonizzato sulla santonina conduce dunque ad un acido che sembra identico all'acido $C_{15}H_{20}O_7$ di Angeli e Marino. Questo risultato acquista maggiore importanza ora che Harries e Neresheimer (²) per azione dell'ozono sul pinene hanno ottenuto quello stesso acido pinonico che era stato ottenuto per ossidazione moderata del pinene con permanganato.

Noi continuiamo intanto a raccogliere dati sperimentali per poter con maggiore maturità discutere la formula della santonina e l'origine dei suoi numerosi derivati.

(¹) Angeli e Marino, Rend. della R. Accademia dei Lincei, 1907.

(²) Harries e Neresheimer, B. 41,38.