

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



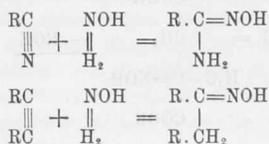
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

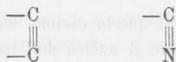
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili



reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti



messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochimica dei composti dell'azoto trivalente, e da Peratoner e allievi (1) nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

**Chimica.** — *Racemi parziali nei derivati della santonina* (2).

Nota di M. LEVI-MALVANO e A. MANNINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

A. Ladenburg (3), in una Memoria pubblicata alcuni mesi or sono e riassuntiva dei suoi lavori sui racemi parziali, dice che questo nome è stato proposto da E. Fischer per indicare composti di addizione ancora otticamente attivi, perchè il potere rotatorio dei loro atomi di carbonio asimmetrico è di valore diverso, e quindi solo parzialmente compensato.

Tale avrebbe dovuto essere un composto di acido d-mannonico e d-gluconico e uno di acido l-mannonico e d-gluconico che il Fischer però non riuscì ad ottenere.

I racemi parziali, studiati dal Ladenburg, sono invece sali di acidi organici, p. es. r-pirotartrato di stricnina. A questo proposito il Ladenburg dice che importa insistere sul fatto che i racemi parziali del Fischer non sono mai stati ottenuti, e che quand'anche fossero stati ottenuti non avrebbero avuto che scarsa importanza di fronte ai sali parzialmente racemici.

(1) Gazzetta 38, 76 (1908) e seg.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

(3) Lieb. Ann., 364, pag. 227, 1909.

Ci sia lecito rilevare anzitutto un errore di fatto in cui è incorso il Ladenburg: fin dal 1899 A. Andreocci<sup>(1)</sup> ottenne un racemo parziale e attivo per cristallizzazione dall'alcool della miscela dell'acetildesmotroposantonina e dell'acetil-levodesmotroposantonina. Questo racemo fu studiato cristallograficamente da A. Millosevich, il quale trovò che differisce dai suoi componenti e mostra emiedria emimorfa.

L'anno scorso noi ne stabilimmo i limiti di esistenza, tracciando il diagramma di fusione delle miscele dei suoi componenti puri e in soluzione nella naftalina<sup>(2)</sup>.

L'importanza di tali racemi parziali deriva dalla loro possibile esistenza stabilita dai fatti suaccennati, e di cui occorre tener conto nello studio di una serie di stereoisomeri per non accettare senz'altro un composto attivo, il quale può essere un racemo parziale, per un individuo semplice.

Il Fischer<sup>(3)</sup> dall'esperienze succitate conclude: « Quantunque i risultati negativi non siano completamente probatori, però le osservazioni fatte dimostrano in ogni modo che non c'è una grande tendenza alla formazione di racemi parziali ».

Noi allo scopo di esaminare l'estendersi del fenomeno nella serie dei derivati della santonina, abbiamo studiato i seguenti casi con lo stesso metodo adoperato nel nostro precedente lavoro, cioè stabilendo i punti eutectici di sistemi ternari formati dai due componenti attivi e da un solvente:

1. Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina in soluzione nella naftalina.
2. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso in soluzione nell'acetanilide e in soluzione in acido acetico.
3. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso negli stessi solventi.
4. Riferiamo qui anche i risultati ottenuti nello studio dell'acido santonoso racemico vero che non avevamo riferito nella Memoria precedente.

*Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina.*

Il metodo proposto dal Bruni per diagnosticare l'esistenza di un composto racemico, esaminando i punti di fusione delle soluzioni eutectiche dei suoi componenti in una terza sostanza si può applicare in pratica in diversi modi e più o meno completamente.

Adriani e Smitz applicarono questo metodo osservando i punti di fusione di miscele dei due componenti in proporzioni diverse e di una terza sostanza fino ad ottenere una serie di punti eutectici riuniti da una curva. Già lo

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. It. 29, pag. 513, 1899.

(<sup>2</sup>) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 484, 1908.

(<sup>3</sup>) Ber. d. D. Ch. Ges. 27, pag. 3225, 1894.

Smitz però aveva osservato che questo metodo può dare risultati poco netti quando non si riesca a distinguere i due componenti attivi e il racemo della terza sostanza; e in realtà noi procedendo in questa maniera col sistema in esame non riuscimmo ad avere risultati soddisfacenti. Quindi senza determinare intieramente le curve eutectiche osservammo solo i punti eutectici del composto racemico in soluzione nella naftalina e i due punti eutectici di una soluzione satura del composto racemico e contenente inoltre una certa quantità di uno dei due componenti attivi, e di una soluzione preparata nello stesso modo, ma contenente una certa quantità dell'altro componente. Questi tre punti eutectici furono determinati ciascuno a parecchie riprese e con miscele di composizione diversa esaminando la curva di fusione di ciascuna di queste, la quale mostrava ogni volta un arresto del termometro alla stessa temperatura e più o meno considerevole a seconda della quantità di eutectico esistente nel conglomerato solido. Lo svantaggio di questo metodo sta nella quantità di sostanza che occorre adoperare. Noi ne adoperavamo da tre a quattro grammi contenuti in una provetta immersa in un solito apparecchio per crioscopia. Il termometro immerso nella sostanza era un Golaz diviso in quinti di grado. Le varie miscele erano fuse e lasciate risolidificare lentamente col termometro immerso; quindi si riscaldava lentamente notando la temperatura di quindici secondi in quindici secondi. Tutte e tre le volte quando per successive aggiunte di sostanza al solvente arrivammo alla concentrazione eutectica osservammo una fusione brusca e un lungo arresto nel termometro.

Il composto racemico fu preparato per cristallizzazione dall'alcool di una miscela equimolecolare di acetil-desmotroposantonina e di acetil-sodesmotroposantonina. Questa soluzione fatta cristallizzare sotto il microscopio mostra dei prismi assolutamente differenti dagli aghi di cui sono formati i due componenti. Del composto racemico così preparato fu preso il potere rotatorio:

Sostanza gr. 0,4744  
Alcool cc. 25  
Lunghezza del tubo cm. 20  
Rotazione osservata  $\alpha_D = +4,00$   
Potere rotatorio specifico  $(\alpha)_D = +108$   
Potere rotatorio calcolato  $(\alpha)_D = +107,7$ .

L'esperienze fatte sono riassunte nel seguente specchietto che mostra i tre punti eutectici osservati:

Racemo . . . . .	55°,9
Racemo + acetil-desmotroposantonina . . . . .	55°
Racemo + acetil-sodesmotroposantonina . . . . .	54°,9

L'esistenza del racemo parziale è dunque dimostrata anche in questo caso. Ci riserviamo di far misurare i cristalli per vedere se presentano i fenomeni di emiedria caratteristici delle forme attive.

*Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.*

Tanto il punto di fusione della naftalina quanto quello del fenantrene sono notevolmente innalzati dall'aggiunta di una piccola quantità di uno dei tre acidi desmotroposantonosi; pare quindi che diano con questi soluzioni solide, e non possono perciò servire pel metodo del Bruni.

L'acetanilide di punto di fusione 112° si mostrò invece un buon solvente per questi acidi.

Lo studio di questo sistema fu fatto preparando miscele in proporzioni diverse dei due componenti attivi e a ciascuna di queste aggiungendo quantità crescenti di acetanilide. Di ciascuna di queste miscele contenute in una provetta con termometro immerso, si determinò col metodo già adoperato per la nostra precedente Memoria il punto di fusione, cioè il punto in cui spariscono gli ultimi cristallini dal liquido. Si trovò così un certo numero di punti eutectici che permettono di stabilire la posizione della curva.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella in cui si riportano solo le proporzioni dei due componenti senza tener conto della quantità del solvente.

La lettera *d* indica l'acido desmotroposantonoso, *i* l'acido isodesmotroposantonoso.

Num.	<i>d</i>	<i>i</i>	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	90
4	50	50	92
5	45	55	93,6
6	20	80	98
7	0	100	101,4

I risultati ottenuti mostrarono la non esistenza del racemo parziale, il quale però poteva esistere a temperature inferiori.

Per estendere la nostra ricerca in questo senso esaminammo il comportamento dei due acidi in soluzione nell'acido acetico.

In questo caso adoperammo un comune apparecchio di crioscopia e un termometro Baudin diviso in cinquantesimi di grado. Osservammo invece dei punti di fusione i punti di congelamento, attenendoci al modo di procedere già adottato da Bruni e Finzi (1). L'acido acetico congelava a 15°,32

(1) Gazz. Chim. It. 35, pag. 111, 1905.

e le determinazioni furono condotte molto rapidamente e prendendo ogni precauzione per evitare l'assorbimento di umidità.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle:

MISUGLIO AL 50%			
Num.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temp. di cong.	Osservazioni
1	1,51	15,01	—
2	5,2	14,52	—
3	7,6	14,38	eutectico

Alla soluzione n. 3 furono aggiunte le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso, osservando i seguenti punti di congelamento:

4	0,1166	14,16
5	0,1154	14,08
6	0,1918	14,00
7	0,1752	14,00

Avendo ripreparato poi la soluzione n. 3, aggiungemmo le seguenti quantità di acido isodesmotroposantonoso:

8	0,2848	14,34
9	0,6842	14,32
10	1,4390	14,26

I risultati dimostrano anche qui l'esistenza di un racemo parziale.

*Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.*

Riferiamo senz'altro i risultati ottenuti, i quali dimostrano anche qui che dalla soluzione in acetanilide non cristallizza racemo parziale, e che questo si depona invece dalla soluzione in acido acetico.

SOLUZIONE IN ACETANILIDE			
Num.	d	l	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	87,6
4	50	50	88
5	45	55	90,2
6	0	100	101,4

*Soluzione in acido acetico.*

MISUGLIO AL 50 %			Osservazioni
Num.	Conc.	Temp.	
1	17,4	13,38	Eutectico

A questa soluzione si aggiunsero le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso:

2	0,1420	13,20
3	0,4404	12,92
4	0,5404	12,92

*Acido racemo santonoso.*

Furono esaminati anzitutto i punti di fusione del sistema binario: acido isodesmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso, i quali sono raccolti nella seguente tabella e dimostrano la non esistenza del racemo nei limiti della curva di fusibilità:

Num.	QUANTITÀ ADOPERATE		PERCENTUALE		t°
	d	l	d	l	
1	—	—	100	0	180°
2	0,8000	0,1800	82,7	17,3	174,2
3	0,8000	0,4482	64,1	35,9	163,8
4	0,8000	0,7064	53,2	46,8	158,2
5	0,8000	0,8186	49,5	50,5	154
6	0,8000	0,9308	45,3	53,7	156
7	0,8000	1,1443	41,2	58,8	159,8
8	—	—	0	100	180

Lo studio dello stesso sistema in acetanilide mostra invece l'esistenza del racemo intorno ai 100°:

Num.	i	l	Punto di fusione
1	100	0	101,4
2	91	9	99,6
3	60	40	96
4	50	50	97,4
5	0	100	101,2