

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

Chimica. — *Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolarmente* (1). Nota di M. PADOA, presentata da G. CIAMICIAN.

Il problema della origine naturale dei corpi otticamente attivi fu posto fin dai tempi di Pasteur. Questi pensava che per la formazione di un corpo otticamente attivo in una reazione, occorresse l'intervento di un'azione di *dis-simmetria* che poteva essere anche fisica.

Le Bel e Van't Hoff suggerivano a tal uopo l'uso della luce polarizzata circolarmente fatta agire in modo da produrre corpi otticamente attivi.

La luce polarizzata circolarmente appare infatti come uno dei mezzi più frequenti di cui possa valersi la natura; secondo A. Byk (2) essa, che si trova sempre commista alla luce ordinaria, deve certamente condurre al risultato desiderato. In questo senso fece dei tentativi Cotton (3), che dà anche un istruttivo resoconto dello stato attuale della questione.

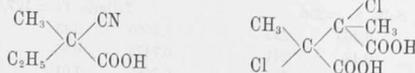
Il Cotton tentava di rendere attive soluzioni di racemato di rame facendovi agire la luce polarizzata circolarmente e pensando che l'uno dei due componenti otticamente attivi venisse distrutto più rapidamente dell'altro — e ciò in corrispondenza del diverso potere assorbente degli antipodi ottici rispetto alla luce polarizzata destra e sinistra. Queste esperienze ebbero risultato negativo.

Freundler (4) pensò di far agire la luce polarizzata circolarmente sull'acetale amilico *r* dell'aldeide o-nitrobenzoica. Si forma, secondo la reazione di Ciamician e Silber, l'etere amilico dell'acido o-nitrobenzoico e dell'alcool amilico.



Ma nessuno dei due prodotti risultò otticamente attivo.

Heule e Haakh (5) partirono pure da due acidi contenenti atomi di carbonio asimmetrico:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Berichte, XXXVII, 4696.

(3) Journal de Ch. Phys., 1909, 81.

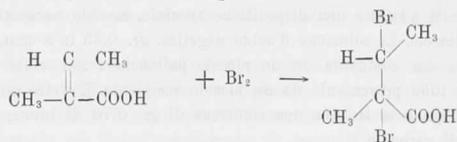
(4) Bull. Soc. Ch. Fr. 1907, 657.

(5) Berichte, 1908, 4261.

Da questi, per azione della luce polarizzata circolarmente, eliminarono anidride carbonica utilizzando l'azione catalitica dei sali d'uranile. Ma non ottennero che corpi inattivi.

Io pensai che avrebbe avuto maggior probabilità di successo un tentativo fatto utilizzando una reazione nella quale avvenisse la formazione dell'atomo di carbonio asimmetrico. Come tale mi si presentò la bromurazione dell'acido angelico. Dico subito che però anche il mio tentativo si risolse negativamente.

Wislicenus (1) ha trovato che facendo agire il bromo sull'acido angelico, in modo che quest'ultimo si trovi sempre in eccesso, si hanno risultati completamente diversi, secondo che si agisce al buio o alla luce.



Nel primo caso si forma quasi totalmente del bibromuro dell'acido angelico; nel secondo caso quasi esclusivamente il corrispondente derivato dell'acido tiglico. Così, in esperienze a luce diffusa in ambiente ben rischiarato, Wislicenus ottenne 11,26 % del primo e 88,74 del secondo.

La formazione del derivato tiglico è dunque una reazione che risponde al requisito di essere determinata dalla luce; in essa si formano due atomi di carbonio asimmetrico. La reazione inoltre è più rapida delle altre citate, poichè con buona illuminazione può essere condotta a termine in un paio di ore; ciò diminuisce i pericoli della racemizzazione dei corpi attivi eventualmente formati.

PARTE SPERIMENTALE. — L'acido angelico che mi occorreva lo estrassi da un olio di camomilla romana fornito dalla casa Schimmel e C. di Miltitz.

Dopo averlo saponificato con potassa a lieve calore, separai l'acido angelico dal tiglico, che era presente, in parte col metodo di Fittig (2), basato sulla diversa solubilità dei sali di calcio dei due acidi, e in parte col metodo di Wislicenus (che consiste nel far congelare la miscela dei due acidi). Ottenni dell'acido angelico che si separò in grossi cristalli dall'etere di petrolio e fondeva esattamente a 45°, come indica Wislicenus.

Anzitutto esegui una prova di bromurazione nelle condizioni indicate da Wislicenus per ottenere il bibromuro dell'acido tiglico. Gr. 0,04 di acido angelico sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio vennero esposti alla luce

(1) Liebigs Ann. 272, 55.

(2) Liebigs Ann. 283, 105.

solare, mantenendo fredda la soluzione con ghiaccio. Gr. 0,08 di bromo sciolti in 2 cm. di solfuro di carbonio, vennero aggiunti gradualmente. A bromurazione terminata, la soluzione svaporata lasciò un corpo cristallino che fondeva a 75°. Il p. f. del bibromuro tiglicio puro essendo 87°,5, si vede che la bromurazione aveva condotto, conforme ai dati di Wislicenus, ad una miscela di bibromuro dell'acido tiglicio e bibromuro dell'acido angelico, in cui il primo si trovava presente in quantità assai preponderante.

Verificai poi, esaminandone al polarimetro una soluzione al 10% in solfuro di carbonio, che l'acido angelico da me ottenuto non conteneva come impurità alcun corpo otticamente attivo.

Per eseguire l'esperienza di bromurazione alla luce polarizzata circolarmente, dovetti adottare una disposizione speciale, essendo necessario raffreddare con ghiaccio. La soluzione d'acido angelico, gr. 0,35 in 5 cm. di solfuro di carbonio, era contenuta in un piccolo palloncino; nel collo di questo passava un tubo proveniente da un piccolo recipiente di vetro munito di robinetto, nel quale si trovava una soluzione di gr. 0,70 di bromo in 5 cm. di solfuro di carbonio.

Il palloncino si trovava nell'interno di una scatoletta di legno: il tubo del recipiente superiore passava attraverso un tappo che intercettava completamente la luce; nel fianco della scatoletta, in faccia al palloncino, era praticato un foro, di fronte al quale era applicato un grosso nicol provvisto di una lamina di mica  $\frac{1}{4}$ , d'onda spostata di 45° in senso negativo rispetto alla diagonale minore del nicol. Tale disposizione permette di ottenere, per una data lunghezza d'onda, dei raggi polarizzati circolarmente, per le altre lunghezze d'onda dei raggi più o meno ellittici. Per raffreddare convenientemente la soluzione feci costruire una cassetta che ne conteneva un'altra sospesa nel suo interno; un largo tubo faceva comunicare la cassetta interna coll'esterno; ponendo in quest'ultima la scatoletta di legno sopradescritta, provvista del nicol, si poteva far passare la luce attraverso il nicol. Il raffreddamento si otteneva riempiendo di ghiaccio e sale il vano fra le due cassette,

Dopo aver preparato tutto quanto e aver lasciato che il raffreddamento divenisse sufficiente, si fece la bromurazione esponendo l'apparecchio alla luce solare. L'operazione ebbe la durata di ore 1  $\frac{1}{2}$  circa. La soluzione venne subito svaporata per eliminare tracce di bromo non combinato; ridisciolto il prodotto in cm. 7 circa di solfuro di carbonio, lo esaminai al polarimetro in un tubo lungo cm. 10. Ma, entro i limiti degli errori d'osservazione, non potei osservare nessuna deviazione.

Cosicchè bisogna concludere che anche in questo caso la luce polarizzata circolarmente si manifesta inefficace allo scopo prefisso, oppure che la quantità di prodotto attivo formato è tanto minima da sfuggire all'osservazione o ancora che è avvenuta la racemizzazione.