

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

dove j_1, j_2, j_3 sono le componenti d'intensità specifica del sistema di correnti donde emana quella forza (sistema supposto in tre dimensioni), si conclude:

$$\psi_1 = \frac{2j_1}{\omega^2}, \quad \psi_2 = \frac{2j_2}{\omega^2}, \quad \psi_3 = \frac{2j_3}{\omega^2}.$$

In queste ipotesi si soddisfa dunque alle equazioni indefinite del moto oscillatorio ponendo:

$$g_i = \frac{1}{2\pi\omega^2} \int j_i \left(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{a} \right) \frac{dS}{r}, \quad i = 1, 2, 3,$$

dove gli integrali si estendono a tutto lo spazio occupato dalle correnti. Pre-scindendo da quel qualunque moto oscillatorio libero che può coesistere col moto dovuto alla perturbazione, una perturbazione cosiffatta non si propaga se non da correnti *variabili*.

È interessante il confronto delle precedenti espressioni delle componenti di rotazione g_i con quelle che rappresentano le funzioni costituenti la correlativa terna potenziale elettromagnetica, cioè colle:

$$\varphi_i = \int j_i(\xi, \eta, \zeta, t) \frac{dS}{r}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Chimica. — *Sulla costituzione delle Cotoine.* Nota del Corrispondente G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

• *Cotoine* possono chiamarsi in via provvisoria le sostanze contenute nelle cortecce di *Coto*; diciamo provvisoriamente, perchè prima di fare delle proposte definitive intorno alla nomenclatura razionale di questi corpi è necessario aspettare la fine degli studi che presentemente ci occupano, sebbene alcuni dei nomi attuali inventati da Jobst e Hesse, debbano già ora essere abbandonati.

• Le cortecce di *Coto* sono di due specie. Dalla vera corteccia di *Coto* Jobst e Hesse estrassero la *Cotoina* $C_{22}H_{18}O_6$ e la *Dicotoina* $C_{44}H_{34}O_{11}$, di cui non ci siamo ancora occupati; la cosiddetta corteccia *Paracoto* contiene invece, secondo i citati autori, un numero molto più ragguardevole di corpi, ai quali è da aggiungersi anche la *Protocotoina* da noi rinvenuta l'anno scorso nell'*Idrocotoina* del commercio. Facendo astrazione degli oli essenziali, che non hanno importanza pei nostri studi, le materie contenute nelle cortecce *Paracoto* possono essere distinte in due gruppi, differenti per il comportamento con gli alcali.

• Solubili nella potassa sono:

la *Paracotoina* $C_{10}H_{12}O_6$,

la *Protocotoina* $C_{12}H_{14}O_6$ e

l'*Idrocotoina* $C_{12}H_{14}O_4$.

• Insolubili negli alcali invece:

la *Metilprotocotoina* $C_{17}H_{18}O_6$,

la *Metilidrocoina* $C_{16}H_{16}O_4$,

la *Leucotina* $C_{24}H_{32}O_{10}$,

l'*Ossileucotina* $C_{24}H_{32}O_{12}$,

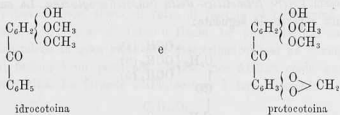
il *Dibenzoilidrocoione* $C_{32}H_{32}O_8$ e

l'*Idrocoione* $C_{18}H_{24}O_6$.

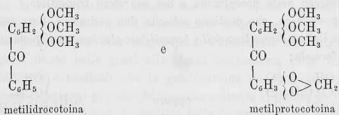
• Jobst e Hesse trovarono nelle cortecce di *Coto* anche l'*acido piperonilico* (1).

• Questo sarebbe l'elenco dei corpi finora descritti, che come si vede sono abbastanza numerosi. Fortunatamente la complicazione è più apparente che reale.

• L'anno scorso (2) ci siamo occupati dell'*idrocoina* e della *protocotoina*, ed abbiamo trovato che la costituzione di queste due sostanze è probabilmente da esprimersi con le due formole seguenti:



a cui corrispondono quelle dei due derivati metilati: la *metilidrocoina* e la *metilprotocotoina*.



• Per trattamento con pentacloruro di fosforo le due prime danno il composto:



le due ultime analogamente una materia della composizione:



che fonde a 130-131°.

• Si trattava prima di tutto di determinare la natura di queste sostanze, specialmente della seconda, ed il problema venne risolto senza difficoltà. Per

(1) Liebig's Annalen 199, pag. 17.

(2) Questi Rendiconti VII (1° sem.), pag. 189 e Gazz. chim. 21, II, pag. 473.

nostra iniziativa il dott. P. Bartolotti, che pubblicherà altrove la descrizione dettagliata delle sue esperienze, ha tentato di eliminare il cloro da quest'ultimo composto e vi è riuscito riducendolo con sodio in soluzione alcoolica. Se l'operazione è bene condotta, il risultato quantitativo è assai soddisfacente. Distillando il prodotto della reazione con vapore acqueo passa, dopo l'alcool, una materia oleosa, che tosto si solidifica, la quale possiede tutte le proprietà della

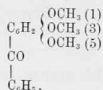
trimetilfloroglucina $C_6H_3(OCH_3)_3$.

• Il suo punto di fusione è, in corrispondenza con quello trovato da W. Will⁽¹⁾ a 52° 5; col bromo dà il *derivato tribromurato*, che, come quello

(1) Berl. Ber. 21, pag. 602.

preparato da questo autore, fonde a 145°. L'acido nitrico la scioglie con colorazione azzurra intensa.

• La *metilidrocotoina* non è dunque che la *benzoiltrimetossibenzenina simmetrica* ossia l'etere trimetilico della *benzoilfloroglucina*. La sua formula di struttura è perciò la seguente:



in cui la posizione del benzoile è determinata per la equivalenza dei tre atomi d'idrogeno nella floroglucina e nel suo etere trimetilico.

• L'*idrocotoina*, che contiene soltanto due ossimetili, deve essere considerata come l'etere dimetilico della *benzoilfloroglucina*, corrispondente ad una delle due formole:



• Questo risultato non poteva rimanere infecondo per lo studio della costituzione delle altre *Cotoina* e di fatto rileggendo con attenzione la Memoria di Jobst e Hesse ci siamo convinti che la natura della maggior parte di questi corpi era oramai svelata.

• L'*idrocotone* di Jobst e Hesse, al quale questi autori attribuirono la doppia formula



non è altro che la *trimetilfloroglucina*



Essi trovarono per il loro prodotto il punto di fusione 48-49° e lo trasformarono per azione dell'acido nitrico in un composto, che si scioglie nell'acqua con colorazione azzurra intensa. Questo secondo W. Will è appunto un carattere della trimetilfloroglucina. Si trattava perciò di preparare l'idrocotone e di compararlo con l'etere trimetilico di W. Will. Jobst e Hesse ottennero l'idrocotone distillando con potassa caustica alcune *paracotoine* e precisamente la *leucotina*, l'*ossileucotina* ed il composto che essi chiamarono *dibenzoilidrocotone*, appunto per la facilità con cui si scinde in idrocotone, che distilla, ed in acido benzoico, il quale rimane fissato dalla potassa in fusione. Una cotoina che avesse la proprietà di sdoppiarsi, per azione degli alcali caustici, in trimetilfloroglucina ed acido benzoico, non doveva essere diversa dalla *metilidrocotoina* $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COC_6H_5$, e difatto la materia a cui i nostri autori attribuirono la formula raddoppiata:



fonde come la *metilidrocotoina* $C_{16}H_{16}O_4$, a 113°. Noi distillammo quest'ultima con potassa in una storta di vetro di Boemia ed ottenemmo, come era da prevedersi, l'*idrocotone* di Jobst e Hesse. Le proprietà del nostro prodotto corrispondono in gran parte alla descrizione ch'essi ne danno, soltanto il punto di fusione è un poco più elevato cioè 51-52°, come quello della trimetilfloroglucina. La formola dell'idrocotone è semplicemente



perchè a questa soltanto si riferisce il punto di congelamento della sua soluzione acetica. Noi abbiamo preparato anche il composto tribromurato, che fonde come la tribromotrimetilfloroglucina a 145°. Jobst e Hesse dedussero la loro formola in base a due determinazioni della densità di vapore fatta col metodo di V. Meyer alla temperatura d'ebollizione del difenile (254°), siccome quest'ultimo bolle quasi alla stessa temperatura della trimetilfloroglucina (256°) (1) è possibile che la gassificazione sia stata incompleta.

Queste esperienze provano dunque non soltanto l'identità dell'idrocotone di Jobst e Hesse con l'etere trimetilico della floroglucina, ma rendono inoltre assai probabile quella del *dibenzoilidrocotone* con la *metilidrocotoina*, preparata l'anno scorso da noi, cioè con la benzoiltrimetilfloroglucina. Questi due composti sono realmente identici; il prodotto descritto da Jobst e Hesse ha comune col nostro non soltanto il punto di fusione ma tutte le altre proprietà. Fra queste citeremo specialmente quella di dare un *derivato bibromurato*:



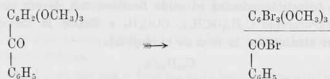
che corrisponde al *tetramodibenzoidrocotone*:



(1) Secondo W. Will, l. c.

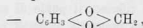
di Jobst e Hesse. Essi trovarono che questo fonde a 84°; il punto di fusione del nostro prodotto è a 85-86°.

• Lo sdoppiamento della benzoiltrimetilfloroglucina, oltre che con la potassa fondente e col pentacloruro di fosforo, può effettuarsi in modo ancora più elegante col bromo. Se si tratta la soluzione cloroformica del composto in parola con un forte eccesso di bromo, questo elimina il benzoile e si ottiene, riprendendo il prodotto della reazione con acqua, oltre all'acido benzoico la tribromotrimetilfloroglucina con tutte le sue proprietà caratteristiche e segnatamente con quella di fondere a 145°. La scissione è, come si vede, del tutto simile a quella prodotta dal pentacloruro di fosforo:



ed è assai probabile che il residuo dell'acido benzoico venga messo in libertà in forma di bromuro di benzoile, che con l'acqua dà l'acido corrispondente.

• Dopo questo rimaneva a stabilire in modo sicuro la costituzione della *protocotoina* e della *metilprotocotoina*. Che quest'ultima fosse un derivato della trimetilfloroglucina non poteva più mettersi in dubbio, perchè ciò era stato dimostrato mediante la reazione col pentacloruro di fosforo sopramenzionata. Restava a provare la presenza del radicale *piperonilico*



che nella fusione con potassa e nella scissione con l'acido cloridrico o jodidrico esce in forma d'acido protocateico. A proposito della prima di queste reazioni ci è sembrato opportuno rivedere anzitutto il comportamento dell'acido piperonilico con la potassa fondente. Jobst e Hesse asseriscono nella loro Memoria più volte citata (1), che questo acido non viene modificato dalla potassa in fusione e la loro osservazione è passata in alcuni trattati, p. es. in quello del Beilstein. A noi, per molte ragioni, tale asserzione parve inverosimile, nè male ci siamo apposti. Se si fonde l'acido piperonilico con potassa caustica, si ottiene la corrispondente quantità d'acido protocateico. Con ciò era eliminato uno degli argomenti che sembravano contrari alla nostra formula, ma i fatti noti non bastavano ancora a provare l'esistenza del gruppo biossimetilenico nella protocotoina. Segnatamente appariva strano di non avere incontrato fra i suoi prodotti d'ossidazione l'acido piperonilico:

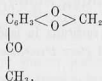


(1) Liebig's Annalen 199, pag. 64.

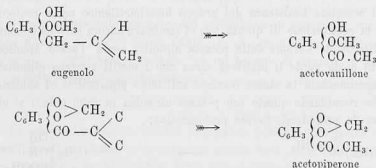
mentre pure fra quelli della benzoilfloroglucina bimetilata e trimetilata è largamente rappresentato l'acido benzoico. Fortunatamente la protocotoina dà per ossidazione col camaleonte, assieme a materie acide di difficile purificazione, un composto neutro, che abbiamo trovato identico alla cosiddetta *paracumaridrina*, ottenuta da Jobst e Hesse bollendo la paracotoina con liscivia di potassa. Questo composto ha la formola:



e la sua costituzione deve essere la seguente:



perchè ossidandolo con permanganato potassico in soluzione alcalina si ottiene un miscuglio d'*acido piperonilico* [$C_9H_8(O_2CH_2)COOH$] e di *acido piperonilchetico* [$C_9H_8(O_2CH_2)COCOOH$]. Noi proponiamo di chiamare questo corpo *acetopiperone* per la sua analogia coll'*acetovanillone* descritto ultimamente dal Tiemann⁽¹⁾. Quest'ultimo composto si forma nell'ossidazione dell'eugenolo e fra le due reazioni esiste forse una lontana somiglianza che vale la pena di porre in rilievo:



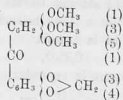
Comunque sia da interpretarsi l'accennata metamorfosi, l'aver trovato un derivato dell'acido piperonilico fra i prodotti di ossidazione della protocotoina è prova sufficiente per potere ammettere con certezza la presenza del piperonoile nella sua molecola.

Indipendentemente da queste reazioni abbiamo inoltre trovato un altro mezzo per confermare la formola della metilprotocotoina. In modo analogo alla metilidrocotoina (dibenzoilidrocotone), la metilprotocotoina viene scissa dal bromo in eccedenza in *tribromotrimetilfloroglucina* ed *acido piperonilico*. Facendo reagire il primo sopra una soluzione cloroformica della seconda, eliminando poi il solvente e digerendo il residuo con carbonato sodico, questo,

(1) Berl. Ber. 24, pag. 2855.

che rispetta la trimetilforoglucina bromurata, scioglie un'altra sostanza laquale precipita per acidificazione ed ha tutte le proprietà dell'acido *piperonilico*.

• La *metilprotocotoina* ha dunque la seguente struttura:



e la *protocotoina* deve essere costituita in modo corrispondente. I due composti sono quindi da chiamarsi *etere trimetilico* ed *etere dimetilico* della *piperonoilforoglucina*.

• La *metilprotocotoina* è poi identica con la *ossileucotina* di Jobst e Hesse, a cui questi autori attribuirono la doppia formola

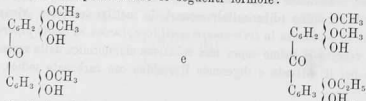


Oltre al punto di fusione, ch'essi trovarono a 133°.5 e noi a 134-135° i due prodotti si corrispondono in tutte le altre proprietà. Con la quantità necessaria di bromo la prima dà un *derivato bibromurato*, che fonde a 158.5-159°, in coincidenza con la *tetramoossileucotina*, che ha il punto di fusione 159°.

• Infine accenneremo ad una singolare reazione da noi eseguita nell'intento di accertare l'esistenza del gruppo biossimileneico nella *protocotoina*, quando la costituzione di questa non ci sembrava ancora sufficientemente provata. Ricordando l'azione della potassa alcoolica sopra l'acido apioico, che in questo modo perde il metilene senza che i metili vengano eliminati, abbiamo sperimentata la stessa reazione sull'acido *piperonilico* ed abbiamo trovato, che riscaldando questo con potassa alcoolica in tubo chiuso si ottiene, come era da prevedersi, l'acido *protocateico*:



• Sulla *protocotoina* e sulla *metilprotocotoina* la potassa alcoolica reagisce invece altrimenti ed il prodotto è diverso secondo la natura dell'alcool impiegato. Si elimina il metilene, ma in sua vece entra un nuovo radicale alcoolico nella molecola. Se la nostra interpretazione è esatta, ai prodotti, che si ottengono per azione della potassa, sciolta in alcool metilico ed etilico, sulla *protocotoina*, spetterebbero le seguenti formole:



composto che fonde a 154-155°

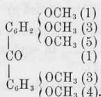
composto che fonde a 150-151°

• La *metilprotocotoina* dà con la soluzione metilica di potassa due prodotti, di cui uno, quello che fonde a 180°, contiene quattro gruppi ossimetilici, mentre l'altro, che fonde a 154°,5 è identico al composto derivante dalla protocotoina. Il primo avrà perciò la seguente costituzione:



composto fusibile a 180°

• Tanto l'etere trimetilico, quanto quello tetrametilico, il numero degli ossimetili contenuti in questi corpi venne determinato direttamente col metodo di Zeisel, danno entrambi lo stesso composto pentametilato, a cui non può competere altra formola che la seguente:



• Questa interessante sostanza, che cristallizza in squamette prive di colore, che fondono a 157°, è senza dubbio l'*etere trimetilico della veratroilfloroglucina*, e come tale si scinde, con un eccesso di bromo, in *acido veratrico* e *tribromotrimetilfloroglucina*.

• La costituzione delle *Cotoine* è come si vede in gran parte svelata; degli undici corpi accennati in principio di questa Nota, sette sono oramai sufficientemente noti e la loro sintesi potrà essere facilmente effettuata. Rimangono ancora a studiarsi la *Cotoina*, la *Paracotoina* e la *Leucotina*, sulle quali abbiamo già fatto qualche esperienza, di cui per ora non intendiamo parlare. A noi sembra inoltre che molte altre sostanze naturali, le quali si scindono facilmente per azione della potassa in floroglucina ed in acidi aromatici, abbiano una costituzione analoga alle *Cotoine*, ed anche su ciò ci riserbiamo di fare in seguito le occorrenti esperienze.