

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

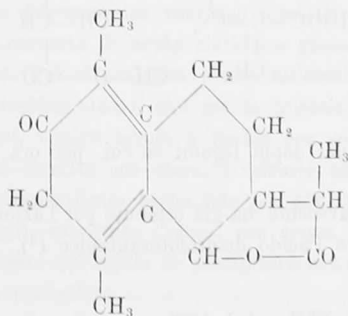
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 4 settembre 1892.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico.*
Nota di S. CANNIZZARO e di PIETRO GUCCI.

« Lo studio dell'acido santonoso ⁽¹⁾ fatto da uno di noi, ha dimostrato che la santonina è il lattone dell'acido santoninico e questo un derivato della esaidrodimetilnaftalina con due metili in posizione *para* e contenente un CO cetonico, un ossidrilico alcoolico o fenico ed una catena laterale, residuo dell'acido propionico.

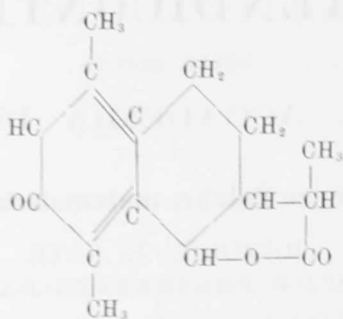
« Lo studio fatto dall'altro di noi e dal Grassi sui derivati della santoninossima e del santoninidrazone ⁽²⁾ ha confermato la suddetta costituzione della santonina ed avendo meglio stabilito la posizione relativa nei due anelli del nucleo naftalico, del CO cetonico e della catena laterale in rapporto ai due metili e fissato definitivamente la posizione *para* dei metili stessi, ha condotto a rappresentare la santonina colla seguente formula di struttura



⁽¹⁾ Gazz. Chim. ital. t. XIII, 1883.

⁽²⁾ P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892.

• Ora però, per mettere questa formula in accordo coi fatti che esporremo, noi vi scriviamo il CO nel posto adiacente secondo lo schema

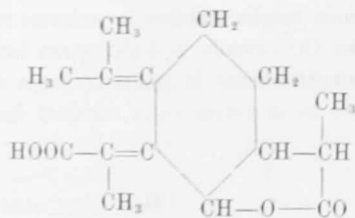


senza che, per questo, vengano minimamente turbate le considerazioni già fatte dal Gucci e dal Grassi nella Memoria pubblicata da loro (1).

• I risultati che pubblichiamo in questa Nota, ottenuti dallo studio dei derivati dell'acido fotosantonico, danno nuovi argomenti in favore di tale formula.

• Il dott. Villavecchia ha dimostrato (2) che l'acido fotosantonico dissecato a 100° contiene il gruppo lattonico come la santonina e che si forma da questa per la fissazione degli elementi dell'acqua sotto l'azione della luce, aprendosi uno degli anelli del nucleo naftalico nel punto del CO cetonico.

• Adottando per la santonina la formula sopra indicata, l'acido fotosantonico seccato a 100° deve essere dunque rappresentato così:



salvo la disposizione dei doppi legami su cui per ora non ci possiamo pronunciare.

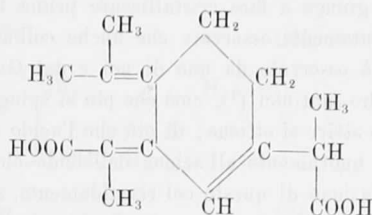
• Lo stesso Villavecchia ha già ottenuto per l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico l'acido deidrofotosantonico (3), acido bibasico la cui

(1) Gazz. Chim. ital. XXII, vol. I, 1892.

(2) Rend. Acc. Lincei 1885, p. 722.

(3) Rend. Acc. Lincei 1885, p. 724.

costituzione, in rapporto alla sopra indicata formula dell'acido fotosantonico, deve ora esprimersi nel modo seguente:



« Noi abbiamo ripreso lo studio di questo acido e confrontando, innanzi tutto, l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico, con quella dell'acido cloridrico stesso sui due isomeri iposantonina ed isoipo-santonina⁽¹⁾, anche essi lattoni, abbiamo visto che procede egualmente formandosi due acidi isomeri, uno attivo sulla luce polarizzata che chiamiamo *acido deidrofotosantonico attivo* ed uno inattivo che chiamiamo *acido deidrofotosantonico inattivo*.

« La composizione di questi due acidi corrisponde con quella trovata dal Villavecchia per l'acido deidrofotosantonico da lui descritto, acido che doveva essere la miscela dei due, come si può rilevare dai punti di fusione e dal potere rotatorio specifico.

« L'azione dunque dell'acido cloridrico, anche sull'acido fotosantonico si localizza al gruppo lattonico. Abbiamo riscontrato la formazione di un etere clorurato intermedio instabilissimo che svolge acido cloridrico anche alla temperatura ordinaria, e questo si forma di preferenza quando si fa agire l'acido cloridrico lentamente sulla soluzione alcoolica di acido fotosantonico ben raffreddata. Però di questo etere non ci siamo occupati ed abbiamo preparato gli acidi deidrofotosantonici col processo già descritto dal Villavecchia operando come segue.

« Gr. 25 di acido fotosantonico venivano disciolti nell'alcool a 90° e vi si faceva passare una corrente di acido cloridrico gassoso fino a rifiuto, mantenendo il tutto freddo. Poi si scaldava presso all'ebollizione e si distillava l'alcool nel vuoto. Il residuo oleoso, che era la miscela degli eteri dei due acidi deidrofotosantonici, veniva lavato a freddo con soluzione di carbonato sodico diluito e quindi estratto con etere. L'estratto eterico, dopo averne distillato l'etere, veniva saponificato bollendolo per più ore con soda alcoolica assai concentrata, quindi, sostituito l'alcool con acqua, veniva trattato con acido cloridrico in eccesso col quale si precipitava una sostanza gialla, molle che in breve diveniva cristallina.

« Tale sostanza veniva fatta cristallizzare un paio di volte nell'etere

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1882, p. 23.

per privarla completamente della materia resinosa che la rendeva gialla e quindi sottoposta a ripetute ed accurate cristallizzazioni frazionate nell'etere, mediante le quali si giunge a fare cristallizzare prima l'acido attivo.

• Abbiamo ripetutamente osservato che anche coll'acido fotosantonico si verifica ciò che fu già osservato da uno di noi e dal Grassi nella preparazione degli acidi biidro-santinici ⁽¹⁾, cioè che più si spinge l'azione dell'acido cloridrico, meno acido attivo si ottiene; di più che l'acido attivo, già separato, quando si sottoponga nuovamente all'azione dell'acido cloridrico, e in special modo se si agevoli l'azione di questo col riscaldamento, si trasforma completamente nell'inattivo; cosicchè facendo agire l'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica bollente di acido fotosantonico per più ore, si ottiene esclusivamente acido deidrofotosantonico inattivo.

• L'acido deidrofotosantonico attivo si presenta in grossi prismi aggruppati; fonde a 138,5-139° ed ha un potere rotatorio specifico espresso da $[\alpha]_D = + 48,31$.

• L'acido inattivo si presenta in romboedri e fonde a 134,5-135,5°.

• Ambedue sono solubilissimi nell'etere e nell'alcool e discretamente solubili nell'acqua bollente da cui, per raffreddamento, si separano cristallizzati in aghi bianchi opachi.

• Tanto l'uno, quanto l'altro di questi acidi, scaldati molto al disopra del loro punto di fusione, si consolidano, raffreddando, in una sostanza vetrosa che col tempo prende l'aspetto porcellanico. Essa fonde a 133,5-34,5° ed è inattiva sulla luce polarizzata: cristallizza nell'alcool acquoso in mammelloncini durissimi che fondono alla stessa temperatura; mentre dalle soluzioni eteree non si è potuto ottenere fin'ora cristallizzata. La stessa sostanza si ottiene distillando i detti acidi nel vuoto. La distillazione avviene fra 290-300° (term. nel bagno).

• È acido bibasico: l'analisi dell'acido libero e quella dei sali di bario e di argento ci hanno condotto alla formula $C_{15}H_{20}O_4$. Pare dunque che si tratti di una terza modificazione dell'acido deidrofotosantonico.

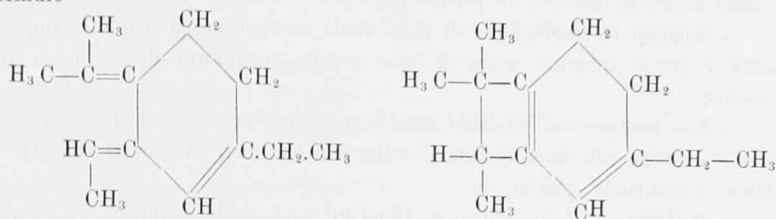
• Non facciamo per ora alcuna ipotesi sulla causa di tali isomerie, aspettando che altri studi ci forniscano dati sufficienti per fare fondate supposizioni sulla disposizione e sul collegamento degli atomi, tanto nella molecola della santonina, quanto in quella dei suoi numerosi derivati.

• Tutti e tre questi acidi, quando vengono distillati colla barite, danno, si può dire, in quantità teorica lo stesso idrocarburo. Esso distilla quasi totalmente a 225°, ed ha la composizione elementare e la densità del vapore corrispondenti alla formula $C_{15}H_{20} = C_{15}H_{20}O_4 - 2CO_2$.

• Per ogni porzione di 5 gr. di acido si è sempre ottenuto da gr. 3,12 a gr. 3,16 di idrocarburo secco (teor. per $C_{15}H_{20}O_4 - 2CO_2 =$ gr. 3,32).

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. it. t. XXII, vol. I, 1892, p. 28.

« Ora, partendo dalla formula dell'acido deidrofotosantonico, la struttura di questo idrocarburo verrebbe rappresentata, o dall'una, o dall'altra di queste formule



« Anche riguardo a questo composto non abbiamo per ora argomenti da fissare la posizione dei doppi legami; peraltro facciamo osservare di non essere riusciti fin'ora ad addizionarvi bromo.

Ossidazione dell'idrocarburo $C_{13}H_{20}$ e degli acidi deidrofotosantonici.

« L'idrocarburo e ciascuna delle tre modificazioni dell'acido deidrofotosantonico forniscono per ossidazione un identico prodotto.

« L'ossidazione fu fatta come appresso:

« Gr. 5, sia dell'idrocarburo, sia di ciascuno dei tre acidi deidrofotosantonici, venivano disciolti a bagnomaria in circa 200 c.c. di acido acetico ordinario (al 66 %) a cui si mischiava un poco di acido solforico concentrato. A questo miscuglio, tenuto sempre a bagnomaria, si aggiungeva a poco per volta bicromato potassico soppesto ed acido solforico. Il bicromato veniva facilmente ridotto e si aveva manifesto svolgimento di anidride carbonica.

« Il migliore risultato si ebbe aggiungendo in tutto da 70 a 80 grammi di bicromato e da 120 a 150 grammi di acido solforico.

« Cessato lo sviluppo dell'acido carbonico, ciò che richiedeva una giornata, veniva distillato l'acido acetico a pressione ridotta ed il residuo ripreso con circa $\frac{1}{2}$ litro di acqua calda. Per raffreddamento cristallizzava alla superficie del liquido il prodotto di ossidazione in pagliette lucenti e scolorate. Si estraeva con etere e l'estratto eterico si distillava fino a secco dopo averlo liberato dall'acido cromico, che sempre asportava, lavandolo con soluzione di anidride solforosa, o di bisolfito di sodio. Restava un residuo bianco cristallino che fatto cristallizzare un paio di volte nell'acqua, formava aghi lunghi parecchi centimetri per lo più appiattiti, bianchissimi col punto di fusione costante a 205-206°.

« Il rendimento coll'ossidazione dell'idrocarburo oscillava fra il 50 e il 55 per cento; con quella di ciascuno dei tre acidi oscillava fra il 27 e il 31 per cento.

« Questo prodotto è un acido monobasico la cui composizione centesimale corrisponde alla formula $C_{11}H_{18}O_4$, come abbiamo potuto dedurre dai

dati concordantissimi con questa formula ricavati dalle analisi elementari eseguite sull'acido libero, sull'etere etilico e sui sali di bario e di argento. L'etere etilico si presenta in prismi bianchi che fondono a 105-106°.

• Scoprire la costituzione di tale acido era per noi di capitale importanza, e perciò abbiamo sopra di esso rivolto maggiormente la nostra attenzione.

• Non reagisce coll'anidride acetica, neanche in presenza di acetato di soda e neppure coll'idrossilamina e colla fenilidrazina. Anche il suo etere etilico si comporta egualmente.

• Scaldato in tubi chiusi a 180-190° con acido jodidrico rinforzato con jodio e fosforo rosso, somma due atomi d'idrogeno formando, col rendimento del 50 %, un composto bianco polverulento col punto di fusione costante a 236-236,5°. Però questo composto ossidato, sia col miscuglio cromatico, sia col permanganato potassico, ridà quantitativamente l'acido da cui deriva.

• Distillato a secco colla barite dà, verso 350°, benzina con piccole quantità di prodotti che bollono a temperature inferiori e superiori a 81°.

• Scaldato cogli idrati di potassio e di sodio, verso 200° si scinde nettamente in acetone ed acido isoftalico.

• L'esperienze venivano fatte nel modo seguente:

• S'introducevano in una storta 2 grammi di acido e vi si aggiungeva una quantità di soluzione satura di potassa o di soda, tripla di quella necessaria per saturare l'acido stesso e si portava il tutto a secco scaldando a bagno d'olio verso 180°-185°. Poi si univa la storta con un collettore che tenevamo raffreddato con miscuglio di neve e sale e, sostituito al bagno ad olio uno di piombo e stagno, s'innalzava lentamente la temperatura oltre 200°. Si vedeva distillare un liquido che formava delle strie liquide lungo il collo della storta con minutissime gocce oleose. Quando la temperatura del bagno segnava circa 270°, l'operazione era finita.

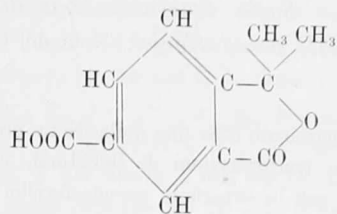
• Si è riconosciuto l'acetone nel distillato per il suo odore, per il punto d'ebollizione a 57-59° dopo averlo distillato sul carbonato potassico secco, per la proprietà di combinarsi col bisolfito sodico con forte svolgimento di calore formando una massa cristallina e, infine, per aver dato coll'aldeide ortonitrobenzoica e soda diluitissima l'indaco azzurro (1).

• L'acido isoftalico si è dimostrato esaminando tutti i suoi caratteri, dopo averlo precipitato con acido cloridrico dalla soluzione del sale sodico e fatto cristallizzare nell'acqua. Ne abbiamo fatto anche l'etere metilico e si è trovato che fondeva esattamente a 65-66° e possedeva tutti gli altri caratteri dell'isofalato di metile. Era nella quantità calcolata.

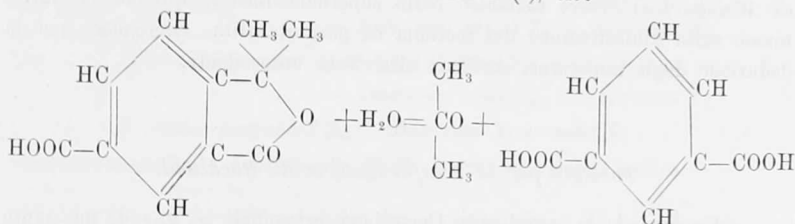
• La scissione in acetone ed acido isoftalico ci fa assegnare all'acido

(1) Penzoldt, Fr. 24, 149.

in parola la formula di una dimetilftalide carbossilica, o *acido dimetil-ftalid-carbonico* espressa dallo schema seguente :



e la sua scissione si potrà rappresentare analogamente a quella dell'acido o fenilftalidcarbonico studiato da W. Hemilian (1), cioè



« La costituzione di quest'acido derivato dalla ossidazione dell'idrocarburo proveniente dagli acidi deidrofotosantonici e da quella degli acidi deidrofotosantonici stessi, conferma la costituzione sopra attribuita all'acido deidrofotosantonico e perciò anche quella attribuita all'acido fotosantonico ed alla santonina.

« Partendo dalla santonina, il Gucci ed il Grassi, tolto l'ossigeno cetonico e disidrogenato l'anello del nucleo naftalico contenente i due metili (2), per reazioni successive (3) eliminarono l'altro anello contenente la catena propionica e giunsero al para-dimetil-benzolo.

« Noi invece, essendo stato aperto l'anello contenente i due metili ed il CO cetonico, siamo giunti per reazioni successive all'acido *dimetilftalid-carbonico*, all'acido isoftalico e alla benzina conservando cioè quell'anello che nelle reazioni del Gucci e del Grassi fu distrutto.

« La formazione dell'acido isoftalico dimostra la distanza rispettiva nella molecola della santonina fra il CO cetonico e il punto d'inserzione della catena propionica; perciò, se ulteriori ricerche condurranno a determinare la posizione, o del CO nell'anello metilato, o della catena propionica nell'altro anello, saranno stabilite le posizioni di entrambi questi gruppi nella molecola stessa della santonina ».

(1) Ber. XIX, p. 3068.

(2) P. Gucci, Gazz. Chim. ital. t. XIX, p. 367 e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Chim. ital. t. XIX, p. 382.

(3) Gazz. Chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892.