

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

temperatura di fusione 125°. Per averla purissima, si scioglie a caldo nella più piccola quantità di etere anidro e lo si addiziona con alcool assoluto. Da questa soluzione si separa poco dopo l'etere metilico sotto forma di aghetti finissimi e lucenti che seccati a 100°, fondono costantemente a 131°.

• Facendo agire l'acido cloridrico sull'Iso-santonone e operando nelle identiche condizioni, si ottiene la stessa sostanza, che purificata nel modo suddetto, si presenta egualmente aciculare e collo stesso punto di fusione costante a 130°,5-131°.

• All'analisi, tanto l'una quanto l'altra sostanza, fornirono numeri concordanti con quelli calcolati per la formola $C_{32}H_{38}O_4$.

• Infatti:

| | | | | | | | | |
|-----|------------|-------------|---------|------------|-----------|---|------------|-----------|
| I | gr. 0,2798 | di sostanza | diedero | gr. 0,8095 | di CO_2 | e | gr. 0,1979 | di H_2O |
| II | - 0,3392 | - | - | - 0,9817 | - | - | - 0,2386 | - |
| III | - 0,3328 | - | - | - 0,9664 | - | - | - 0,2376 | - |
| IV | - 0,2879 | - | - | - 0,8330 | - | - | - 0,2079 | - |

• Da cui per cento si ha:

| calcolato | trovato | | | |
|----------------|---------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV |
| C_{32} 79,01 | 78,90 | 78,93 | 79,19 | 78,91 |
| H_{38} 7,81 | 7,85 | 7,81 | 7,93 | 8,01 |
| O_4 13,18 | | | | |
| 100,00 | | | | |

• Le prime tre analisi furono fatte colla sostanza proveniente dall'Iso-santonone e da preparazioni diverse; la IV con quella proveniente dal Santonone.

• Quest'etere metilico, cristallizzato dall'alcool o dall'etere, si presenta sempre in aghetti incolori e di lucentezza setacea.

• È solubile nell'alcool e nell'etere discretamente a freddo, moltissimo a caldo, da cui col raffreddamento cristallizza. Nell'etere, addizionato di alcool, la solubilità è alquanto minore. Nel benzolo etere ed acido acetico e cloroformio è solubilissimo anche a freddo. Nella ligroina invece è poco solubile a freddo, molto a caldo.

• È attivo alla luce polarizzata, ed in soluzione benzolica è destrogiro.

• Per gr. 2,6528 di etere metilico, proveniente dal Santonone, sciolti nel benzolo al volume di 100 cm^3 , si ebbe una deviazione a destra di 5°,60 (lunghezza del tubo del polarimetro = 220 mm. e $t = 24^\circ$). Da cui, per la riga gialla del sodio, il potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = + 95,95$$

E per gr. 2,7048 di etere proveniente dall'Iso-santonone, nelle stesse condizioni, si ebbe una deviazione a destra di 5°,85, da cui :

$$[\alpha]_D = + 98,31$$

Non v'ha dubbio quindi che da due sostanze differenti si pervenga allo stesso prodotto.

« Le determinazioni crioscopiche confermarono la formola doppia già dimostrata per le sostanze madri. Adoperando l'apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantiesimi di grado e come solvente il benzolo, si ebbero i seguenti risultati:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare | Peso molecolare |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|
| 3,1042 | 0,38 | 0,122 | 48,92 | 401 |
| 3,1186 | 0,35 | 0,112 | 48,94 | 437 |
| 8,3004 | 0,98 | 0,118 | 48,97 | 415 |

« Le cifre ottenute per il peso molecolare, sebbene si avvicinino al teorico, 486, pure non sono molto soddisfacenti.

« L'esperienza, ripetuta sulla soluzione in acido acetico glaciale, diede miglior risultato. Infatti:

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Coefficiente d'abbassamento | Abbassamento molecolare | Peso molecolare |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|
| 3,1857 | 0,26 | 0,081 | 38,96 | 481 |

Acido bis-diidro-santinico.

« Si saponificò l'etere metilico facendolo bollire per varie ore con barite alcoolica. Dapprima si sciolse e, quando la reazione fu completa, si separò la maggior parte del sale di bario, che andò aumentando col raffreddamento. Raccolto su filtro e lavato, fu sospeso nell'acqua e trattato con acido cloridrico diluito. Si scaldò leggermente su bagnomaria per agevolare la decomposizione e si raccolse su filtro l'acido così ottenuto. Lavato per bene ed essiccato a 100°, venne cristallizzato dall'alcool assoluto finchè raggiunse il punto di fusione costante 215°.

« Le acque madri della saponificazione, alcaline per l'eccesso di barite e leggermente colorate in giallo, acidificate, fornirono dell'altra sostanza molto meno pura della prima; però cristallizzandola nell'alcool o nell'acido acetico diluito, si arrivò, dopo reiterate cristallizzazioni, ad averla sufficientemente pura.

« L'etere metilico proveniente dal Santonone e quello proveniente dall'Iso-santonone, condussero così alla stessa sostanza coll'identico punto di fusione.

« L'analisi fatta col campione fornito dal Santonone, diede numeri concordanti con quelli calcolati per la formola $C_{30}H_{34}O_4$.

• Infatti :

Gr. 0,2462 di sostanza diedero gr. 0,7088 di CO₂ e gr. 0,1698 di H₂O

• Da cui per 100 si ha :

| | calcolato | trovato |
|-----------------|-----------|---------|
| C ₃₀ | 78,60 | 78,51 |
| H ₃₄ | 7,42 | 7,66 |
| O ₄ | 13,98 | |
| | <hr/> | |
| | 100,00 | |

• Stimai superfluo analizzare l'acido proveniente dall'Iso-santonone, per il fatto che ho creduto dare maggiore importanza al valore ed al senso del potere rotatorio, il quale, in questo caso, è l'unico indice che possa affermare l'identità delle due sostanze. E l'osservazione al polarimetro, difatti, prescindendo dalla piccola differenza, confermò che le due sostanze sono fisicamente e chimicamente identiche, in quanto che entrambi, in soluzione acetica, si presentarono destrogire e con lo stesso potere rotatorio specifico.

• Per gr. 1,6488 di sostanza del campione analizzato, sciolti nell'acido acetico glaciale al volume di 100 cm.³, si ebbe, col suddetto apparecchio, una deviazione a destra di 1°65 ($t = 24^{\circ}$), da cui :

$$[\alpha]_D = + 34,46$$

• Per gr. 1,9312 di sostanza, proveniente dall'Iso-santonone, nelle identiche condizioni, si ebbe una deviazione a destra di 1°50 ($t = 24^{\circ}$), da cui :

$$[\alpha]_D = + 35,35$$

• Talchè resta dimostrato che il Santonone e l'Iso-santonone, sostanze affatto diverse, per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla loro soluzione nell'alcool metilico, danno luogo alla produzione di un solo etere metilico di un solo acido *bis-diidro-santinico*.

• L'analoga trasformazione di questi due lattoni e delle Iposantonine, in presenza di acido cloridrico, giustifica quindi il nome con cui propongo chiamare questo nuovo derivato.

• L'acido bis-diidro-santinico è poco solubile a freddo nell'alcool, da cui col raffreddamento cristallizza in forma aciculare e con lucentezza setacea. Nell'acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, molto a caldo; diluendo convenientemente la soluzione ancor calda, cristallizza come dall'alcool. Nel benzolo e nell'etere è poco solubile sia a freddo, sia a caldo.

• È solubile a freddo nei carbonati e idrati alcalini. La soluzione alcoolica arrossa fortemente la carta azzurra di tornasole.

• La genesi di quest'acido e la sua composizione centesimale mi dispensano per ora da ulteriori considerazioni. Mi resta solo, per quanto riguarda allo studio di esso, da colmare una lacuna; provare, cioè, se per azione protratta dell'acido cloridrico, si trasformerà nell'isomero inattivo. E le prove, spero, verranno fornite da esperienze già in corso.