

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

Chimica. — *Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della santonina.* Nota di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

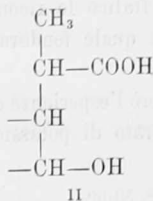
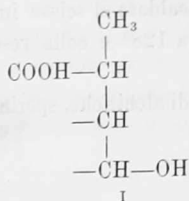
• La grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi, e quella ancor più evidente tra i rispettivi ossi-acidi corrispondenti, mi ha fatto supporre fin da principio che i Santononi siano il risultato dell'unione di due identici residui iposantoninici, legati insieme per mezzo dell'atomo di carbonio che nella santonina è in forma cetonica.

• La trasformazione degli acidi santononico ed isosantononico, per eliminazione degli elementi dell'acqua, nell'Iso-santonone, dice chiaramente che questo lattone è la forma di combinazione *stabile*, come è la stabile quella dell'Iso-iposantonina, analogamente generata dagli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico.

• Inoltre, il fatto notevole che per azione dell'acido cloridrico e dell'alcool metilico tanto sul Santonone, quanto sull'Iso-santonone, si genera lo stesso etere metilico e, per conseguenza, lo stesso acido corrispondente, reazione che trova il perfetto riscontro nella genesi dell'acido biidro-santinico dall'Iposantonina o dall'Iso-iposantonina, dice pure chiaramente che la causa della trasformazione del Santonone nell'Isosantonone e dell'Iposantonina nell'Iso-iposantonina debba risiedere in quel gruppo di atomi di carbonio costituenti la concatenazione lattonica; e che, eliminato l'ossidrilico alcoolico, cessi questa causa di trasformazione dell'uno nell'altro isomero.

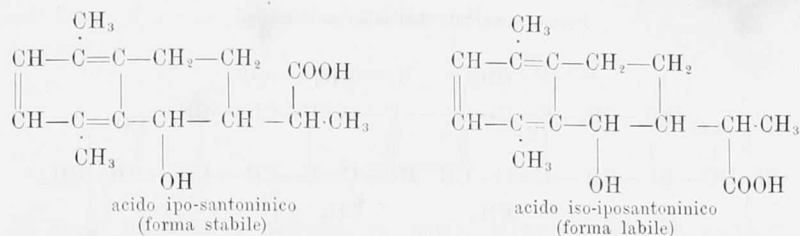
• Ora, dallo studio delle proprietà degli acidi iposantoninico e santononico, risulta che essi sono stabili al punto che il primo perde gli elementi dell'acqua a 100° e l'altro alla temperatura di fusione (215°); mentre invece gli acidi iso-iposantoninico ed iso-santononico si trasformano nel corrispondente lattone a temperatura ordinaria ed in poche ore. La interpretazione più facile che si presenti per spiegare questo loro comportamento, si è quella di ammettere che nei primi ossi-acidi la distanza tra l'ossidile alcoolico ed il carbossile sia maggiore di quella esistente nei secondi, pur mantenendosi la posizione relativa atta alla eliminazione dell'acqua.

• In altri termini, limitandoci alla considerazione di quel gruppo di atomi di carbonio impegnati nella concatenazione lattonica, nella forma stabile si può ammettere che abbiano la disposizione I, e in quella labile la II.

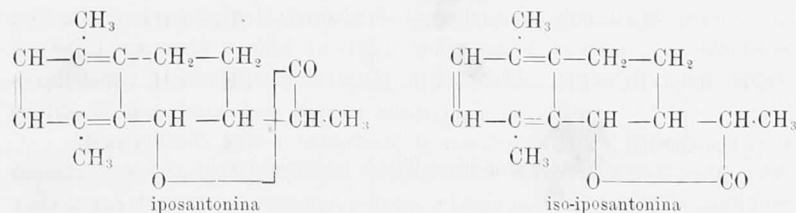


« Dove nella I il carbossile può trovarsi nello stesso piano dell'ossidrilico alcoolico e dalla parte opposta, oppure su un piano che faccia un dato angolo con quello in cui sta l'ossidrilico; nella II invece si troverebbe nello stesso piano e dalla stessa parte in cui trovasi il detto ossidrilico.

« Allora, considerando dapprima i composti più semplici, gli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico, senza ricorrere alla rappresentazione ciclica, e prescindendo anche dalla loro configurazione nello spazio, potrebbero scriversi così:



e i lattoni corrispondenti quindi sarebbero:

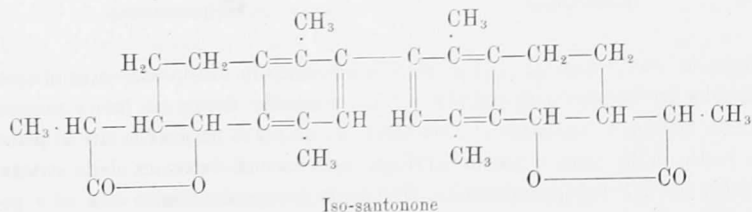
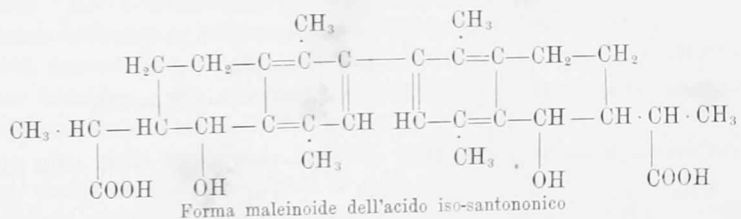
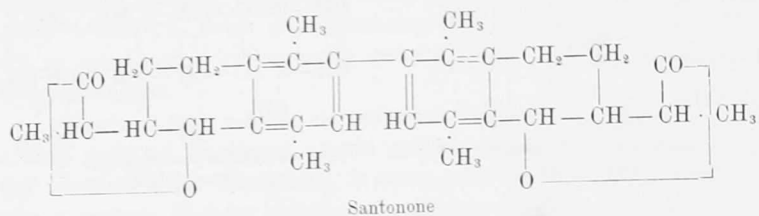
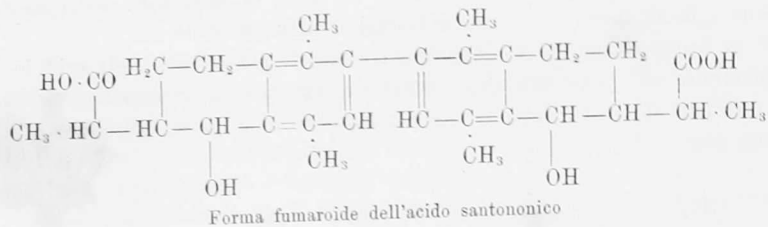


Talchè la trasformazione dell'acido iposantoninico in Iso-iposantonina si spiegherebbe facilmente, ammettendo che il carbossile dapprima faccia una rotazione attorno al carbonio cui sta legato su un piano perpendicolare al piano del foglio della carta e poscia avvenga la chiusura lattonica della catena. Il fatto che dall'Iso-iposantonina o dall'acido iso-iposantoninico non si è potuti finora pervenire all'Iposantonina, resterebbe così evidente da per sè, in quanto che prima che il carbossile faccia la detta rotazione in senso inverso, già si trova nella posizione più favorevole per eliminare gli elementi dell'acqua con l'ossidrilico alcoolico.

« E servendomi della nomenclatura proposta da Baeyer⁽¹⁾, chiamerei *fumaroidi* la forma di combinazione adottata per l'acido iposantoninico, e *maleinoidi* quella adottata per l'acido iso-iposantoninico. Estendendo quindi queste

(1) Annalen, 245, p. 103.

considerazioni agli acidi santononici ed ai lattoni corrispondenti, essi potrebbero essere rappresentati così:

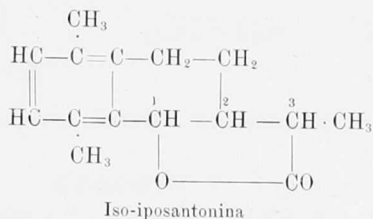


• Per azione dell'acido cloridrico, eliminandosi in definitiva gli elementi di una molecola d'acqua tra l'ossidile alcoolico e l'idrogeno del carbonio adiacente, il carbossile assume la sua posizione relativa stabile (non sto a discutere quale possa essere tale posizione) e si genera uno ed un solo acido. Intendo dire l'acido attivo, in quanto che nell'azione protratta dell'acido cloridrico che trasforma l'acido biidro-santonico attivo in quello inattivo (1), molto probabile-

(1) Gazzetta chim. ital, vol. I, p. 28, anno 1892.

mente deve avvenire, come si è detto nel lavoro fatto in comune con Gucci, una trasposizione molecolare.

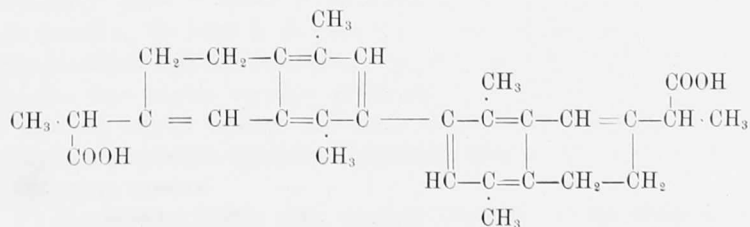
« Ma v'ha di più. Nelle Iposantonine e, per conseguenza, nella santonina, la formola di costituzione proposta dal prof. Cannizzaro e confermata dalle esperienze eseguite da me e da Gucci, non presenta alcun piano di simmetria, e conduce alla considerazione di tre atomi di carbonio dissimetrici segnati cogli'indici 1, 2, 3.



Di questi tre atomi di carbonio, in seguito all'azione dell'acido cloridrico, due perdono la dissimetria, e precisamente quelli cogli'indici 1, 2, e ne resta un terzo che impartisce l'attività ottica agli acidi biidro-santonico e santinico (1).

« Nel Santonone ed Iso-santonone abbiamo per conseguenza sei atomi di carbonio dissimetrici e la formola di costituzione condurrebbe a pensare che, essendo l'una metà eguale all'altra, costituirebbe un sistema di due forme enantiomorfe o simmetriche in rapporto ad un piano e che vi sarebbe la possibilità di incontrarsi con derivati inattivi.

« Non volendo quindi ammettere la enantiomorfia tra le due metà della formola di costituzione, potremmo rappresentare, senza sviluppare tutta la formola stereo-chimica, col seguente schema, ad esempio, l'ac. bis-diidro-santonico:



« Naturalmente le due metà possono stare sullo stesso piano o su due piani facenti un dato angolo ».

P. B.

(1) Memoria citata pag. 35.