

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. — *Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina-Santonone ed Iso-santonone* ⁽¹⁾. Nota di G. GRASSI-CRISTALDI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

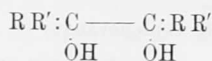
- Sull'ossigeno chetonico della Santonina, rivelato dall'acido santonosio ⁽²⁾ e dimostrato dall'ossima ⁽³⁾ e dall'idrazono ⁽⁴⁾ non resta oramai alcun dubbio.

- Per le esperienze descritte nella Memoria pubblicata da me e dal dott. P. Gucci ⁽⁵⁾, poggiandoci sul comportamento degli acidi idrosantinici e iposantoninici (derivati bi- e tetra-idrogenati) di fronte all'azione del permanganato, fummo poi condotti ad ammettere che quest'ossigeno risieda nell'anello benzolico bimetilato del nucleo naftalico.

- Tale conclusione ebbe, come fondamento, la grande analogia esistente tra il comportamento dei derivati dell'Iposantonina coi vari reagenti e le splendide esperienze di E. Bamberger sui composti idrogenati aliciclici ed aromatici della serie naftalica.

- A confermare la nostra conclusione concorrono direttamente i risultati di nuove ricerche ch'io ho intrapreso cominciando coll'azione dell'idrogeno nascente sulla santonina, la quale azione mi ha fornito prodotti di condensazione, il cui studio, spero, mi condurrà a risultati da dimostrare fino alla evidenza la posizione da noi assegnata al detto ossigeno.

- È noto che i chetoni della serie grassa e quelli della serie aromatica sottoposti all'azione dell'idrogeno nascente forniscono prodotti di condensazione, pinaconi, che in generale si rappresentano collo schema:



- Analoga condensazione danno l'aldeide benzoica ⁽⁶⁾ e l'acido gliossilico ⁽⁷⁾.

- La santonina trattata con polvere di zinco ed acido acetico, si comporta come un vero e proprio chetone, vale a dire: l'ossigeno chetonico viene

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ S. Cannizzaro, Gazz. chim. ital. XIII, 1883.

⁽³⁾ S. Cannizzaro, Ber. XVIII, p. 2746. — P. Gucci, *Ricerche sopra la santoninosima e suoi derivati*. Gazz. chim. ital. Vol. XIX, 367.

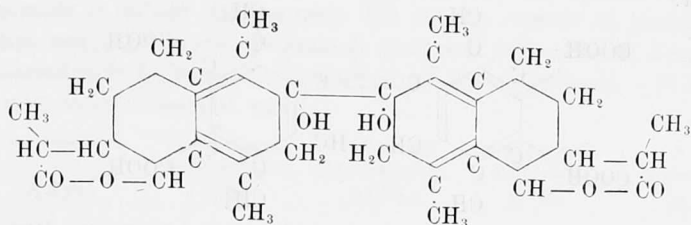
⁽⁴⁾ G. Grassi-Cristaldi, Atti dei Lincei, vol. III, 521 (1887); e Gazz. chim. vol. XVII 526.

⁽⁵⁾ P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, *Sopra alcuni derivati della santonina*. Gazz. chim. ital., vol. I, pag. 1-55.

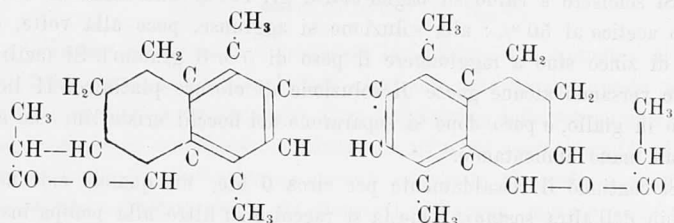
⁽⁶⁾ Zinin, Ann. 123-125. — Fittig-Ammann, Ann. 168-67.

⁽⁷⁾ P. Genevresse, *Nouvelle synthèse de l'acide tartrique*. Bulletin, t. VII, pag. 225, 3^a série.

trasformato in ossidrilico alcoolico e due molecole si condensano per dar luogo ad un derivato glicolico



« Nelle condizioni in cui si genera però non è stato possibile isolare questo pinacone, perchè l'ossidrilico alcoolico trovandosi vicino ad un CH^2 si elimina sotto forma di acqua, come avviene analogamente nei tetraidro- α - o β -naftoli aliciclici di Bamberger (1) e nel prodotto intermedio al passaggio della Santoninammina in Iposantonina (2), e conduce ad una sostanza della seguente formula:



« Questa, che per il suo modo di genesi propongo di chiamare *Santonone*, conserva le proprietà lattiniche della santonina e per azione degli alcali si trasforma facilmente in un acido bibasico abbastanza stabile, l'*acido santononico*; il quale, scaldato in soluzione eterea od alcoolica diluita, oppure per azione dell'acido solforico concentrato sulla soluzione in alcool assoluto, genera, sotto forma di precipitato, un lattone isomero al primitivo, ma differente per il coefficiente di solubilità, punto di fusione e potere rotatorio specifico, differenze che ricordano quelle tra l'Iposantonina e l'Iso-ipsantonina.

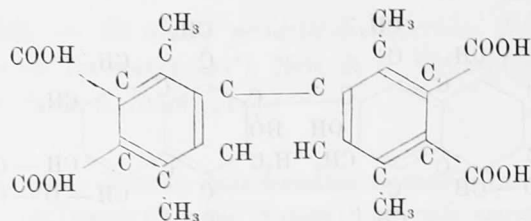
« A questo nuovo lattone, l'*Isosantonone*, che si può ottenere anche direttamente aumentando la concentrazione dell'acido acetico, corrisponde pure un ossi-acido bibasico, molto instabile: l'*acido isosantononico*.

« È mio precipuo intendimento studiare il comportamento del Santonone cogli ossidanti, in quanto che se con questi composti non verrà meno l'analogia coi derivati bi- e tetra-idrogenati della santonina, e se realmente la concatenazione dei due residui ipsantoninici è avvenuta nel modo suddetto.

(1) Ber. XXI, 1116.

(2) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Memoria citata, pag. 10.

per azione del permanganato si dovrà pervenire ad un acido tetrabasico della formula:



che sarebbe un acido di-para-dimetil-ftalico analogo al para-dimetil-ftalico ottenuto per ossidazione degli acidi idrosantoinici ed iposantoinici. E come questo, distillato a secco con barite, condusse al para-xilolo, così è da sperare che quello condurrà al di-para-xilile di Jacobsen (1).

Santonone $C_{30}H_{34}O_4$.

• Si sciolsero a caldo su bagno-maria gr. 10 di santonina in 300 cm³ di acido acetico al 50 %: alla soluzione si aggiunse, poco alla volta, della polvere di zinco sino a raggiungere il peso di 5 o 6 grammi. Si facilitò la riduzione versando alcune gocce di soluzione di cloruro platinico. Il liquido si colorò in giallo, e poco dopo si separarono dei fiocchi cristallini che andavano man mano aumentando.

• Si continuò il riscaldamento per circa 6 ore, fin quando cioè non si separò più dell'altra sostanza. Questa si raccolse su filtro alla pompa insieme con lo zinco residuale e si lavò con acqua sino ad eliminazione completa dell'acido acetico. Si riunirono così i prodotti di varie preparazioni successive, si lasciarono essiccare all'aria e si trattarono con alcool bollente in apparecchio a ricadere reiterate volte sino alla separazione completa della sostanza dallo zinco. L'alcool col raffreddamento lasciò depositare la sostanza cristallizzata in aghetti, dalle prime soluzioni un po' giallognola e dalle altre incolora e con lucentezza setacea.

• Venne ricristallizzata dall'alcool sino a che presentò un punto di fusione costante a 223°, ed all'analisi diede numeri concordanti con la formola $C_{30}H_{34}O_4$.

• La grandezza molecolare fu determinata col metodo crioscopico adoperando l'apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquanteesimi di grado e come solvente il benzolo.

• Ecco i risultati delle mie esperienze:

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Coefficiente d'abbassamento.	Abbassamento molecolare.	Peso molecolare.
1,5972	0,17	0,106	48,97	462
2,4427	0,27	0,110	48,95	445
1,6203	0,18	0,111	48,95	441

(1) Ber. XIV, 2112.

« Sebbene questi risultati concordassero abbastanza bene col peso molecolare calcolato 458, pure per avere una conferma, volli ripetere l'esperienza adoperando il metodo ebullioscopico. Ciò feci col metodo di Beckmann (1) fondato sull'innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni. Adoperando l'apparecchio da lui proposto e servendomi del benzolo (costante = 26.7) come solvente, trovai i seguenti valori:

Concentrazione.	Innalzamento termometrico.	Coefficiente d'innalzamento.	Innalzamento molecolare.	Peso molecolare.
3,4091	0,20	0,0584	26,88	457

« Il Santonone è una sostanza bianca di lucentezza setacea, insolubile nell'acqua tanto a freddo quanto a caldo, solubilissima a freddo nel benzolo; nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico è solubile a caldo e col raffreddamento cristallizza.

« È attivo alla luce polarizzata ed è fortemente destrogiro.

« In soluzione benzolica si ebbe: $[\alpha]_D = +129,46$.

Acido santononico $C_{30} H_{38} O_6$.

« Il Santonone conserva le proprietà lattioniche della santonina, si scioglie cioè a caldo negli idrati e carbonati alcalini e acidificando questa soluzione si genera l'ossiacido corrispondente. Però a differenza della santonina che, come è noto, secondo le condizioni, conduce ora all'acido santoninico (2) ed ora all'acido santonico (3), il Santonone genera solamente un acido, il santononico, molto stabile e quando perde gli elementi dell'acqua, non ne perde mai per una sola molecola per dare l'acido lattionico corrispondente, ma per due e non ridà sempre il lattone primitivo, come fa l'acido santoninico, ma anche un isomero, come avviene con l'acido iposantoninico; il quale, com'è noto, secondo le condizioni, ora ridà il lattone primitivo, l'Iposantonina ed ora si trasforma nell'Iso-posantonina.

« Il metodo più comodo per preparare l'acido santononico è quello di sciogliere il Santonone a caldo in una soluzione d'idrato di bario, eliminare l'eccesso di barite mediante una corrente di anidride carbonica, filtrare ed alla soluzione fredda aggiungere acido acetico. Si ha un precipitato granuloso che si raccoglie su filtro alla pompa e si lava sino ad eliminazione completa dell'acido acetico.

« Si asciuga dapprima fra carta, poi si essicca completamente nel vuoto sull'acido solforico; si discioglie nell'alcool assoluto, si filtra, se occorre, si distilla l'eccesso di solvente, riducendolo a piccolo volume, e col raffreddamento si depositano delle belle laminette di lucentezza micacea che, essic-

(1) Beckmann, *Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode*. Zeitschrift für physikalische Chemie T. VI, pag. 437, anno 1890.

(2) Hesse, Ber. VI. 1280.

(3) Cannizzaro e Sestini, Gazz. chim. ital. Vol. III, p. 241, anno 1873.

cate a 100°, fondono a 215°-216° con sensibile sviluppo di bollicine gassose. Si analizzarono due campioni differenti e si ebbero numeri che condussero alla formola $C_{30}H_{38}O_6$.

• La bibasicità venne confermata dall'analisi del sale d'argento, ottenuto per doppia decomposizione dal sale d'ammonio. I numeri forniti dall'analisi confermano la formola



• L'acido santononico è insolubile nell'acqua, molto solubile a freddo negli alcoli etilico e metilico, poco anche a caldo nell'etere, benzolo, etere acetico e cloroformio.

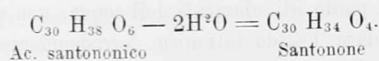
• È attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

• In soluzione alcoolica si ebbe: $[\alpha]_D = +37,08$.

• Disidratato con l'anidride acetica ridà il Santonone nel modo perfettamente analogo con cui dall'acido iposantononico si riottiene l'Iposantonina.

• L'esperienza si fece sciogliendo a caldo l'acido nell'anidride acetica e protraendo il riscaldamento per circa un'ora. Si distillò il solvente a pressione ridotta e il residuo lavato con acqua, fu cristallizzato varie volte dall'alcool sino ad averlo perfettamente incolore.

• L'abito cristallino, la estrema solubilità nel benzolo e la temperatura di fusione non lasciarono alcun dubbio che l'acido santononico perdendo gli elementi dell'acqua s'era trasformato nel Santonone, e precisamente secondo l'equazione seguente:



Iso-santonone.

• Non avviene così quando come disidratante si adopera l'acido solforico. Se ad una soluzione alcoolica concentrata e ben fredda si aggiunge dell'acido solforico concentrato a poco alla volta, si agita e si continua a raffreddare con ghiaccio, pochi minuti dopo, il liquido s'intorbida e si deposita una sostanza bianca polverulenta molto meno solubile nell'alcool bollente e con un punto di fusione molto più elevato (280°).

• Questa sostanza è l'*Iso-santonone* isomero al Santonone.

• Allo stesso prodotto si perviene quando l'acido santononico si riscalda su b. m. in seno all'acqua od in soluzione alcoolica diluita oppure eterea.

• La soluzione alcoolica limpida ed acidissima alle carte di tornasole, dà luogo ad un precipitato bianco polverulento e perde del tutto la sua acidità.

• Il precipitato ridisciolto nell'alcool assoluto bollente non cristallizza, ma si deposita in forma di mammelloncini.

• La sostanza ricristallizzata, per dir così, dall'alcool due o tre volte, raggiunse un punto di fusione costante a 280° (bagno di paraffina) e seccata a 100°, diede numeri che concordano con la formola $C_{30}H_{34}O_4$.

« Anche per l'Iso-santonone si fece l'esperienza crioscopica (in soluzione acetica) e si trovarono le seguenti cifre concordantissime.

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Coefficiente d'abbassamento.	Abbassamento molecolare.	Peso molecolare.
0,9353	0,08	0,085	38,93	458.

« L'Iso-santonone è una sostanza bianca, inalterabile alla luce, fonde a 280° decomponendosi. È affatto insolubile nell'acqua e nella ligroina. Pochissimo solubile a freddo, negli alcoli etilico e metilico, molto più quando sono assoluti e bollenti in modo che questi due solventi si prestano benissimo per la sua purificazione. È molto solubile a freddo nel cloroformio e discretamente nel benzolo, ma non quanto il Santonone: da ambedue i solventi la sostanza può essere precipitata mediante l'aggiunta di un eccesso di ligroina.

« È poco solubile nell'etere, discretamente nell'acido e nell'etere acetico.

« Alla luce polarizzata è fortemente levogiro.

« In soluzione acetica si ebbe: $[\alpha]_D = -264,70$.

« È notevole il parallelismo tra le proprietà delle due iposantonine e dei due santononi.

« L'Iposantonina (p. f. = 152°-53°), immediato prodotto di trasformazione della santoninammia, fonde ad una temp. più bassa della Iso-iposantonina (p. f. = 169°-5°); la prima è destrogira, la seconda levogira e con un potere rotatorio specifico inverso e poco più che doppio di quello della prima.

« Analogamente avviene per il Santonone e l'Iso-santonone, e questa analogia si può meglio rilevare dal seguente specchietto:

	Iposantonina.	Iso-iposantonina.	Santonone.	Iso-santonone
p. f.	154°	169°	223°	280°
$[\alpha]_D$	+ 32,7	— 73,7	+ 129,4	— 264,7.

« Lo stesso può dirsi quanto al loro coefficiente di solubilità nei vari solventi. Così ad esempio: Il Santonone come l'Iposantonina è solubilissimo a freddo nel benzolo ed a caldo nell'alcool assoluto.

« L'Iso-santonone, come l'Iso-iposantonina, invece è poco solubile a freddo nel benzolo e difficilmente a caldo nell'alcool assoluto.

« Queste ed altre proprietà del Santonone e del suo isomero confermano sempre più l'idea della riunione di due identici residui iposantoninici.

« L'Isosantonone si può ottenere anche direttamente riducendo la santonina con acido acetico al 70 % e polvere di zinco.

« In questo caso, però, durante la reazione non si ha alcuna separazione di sostanza dal solvente come avviene per il Santonone.

« Si operò nel seguente modo:

« Si sciolsero a caldo gr. 10 di santonina in 300 cc. di acido acetico al 70 %, si aggiunse a poco per volta dello zinco in polvere e si facilitò la riduzione versando alcune stille di cloruro platinico.

• La soluzione si colorò in giallo e dopo circa sei ore di riscaldamento su b. m. si versò in gran volume d'acqua. Si ottenne così un voluminoso precipitato. Questo raccolto su filtro, fu lavato dapprima con acqua e poscia con alcool diluito che asportò la maggior parte della resina. Il residuo quasi bianco, ma tuttavia inquinato da poca resina, si sciolse nell'alcool assoluto bollente, da cui col raffreddamento si depositò sulle pareti del recipiente formando delle incrostazioni. Queste vennero ridisciolte nell'alcool assoluto e lasciate depositare. Ciò si ripeté finchè l'alcool, anche ridotto a piccolo volume, restò perfettamente incolore.

• Così ottenuto. l'Iso-santonone è perfettamente bianco, fonde a 280° e presenta tutte le proprietà riferite per quello ottenuto dall'acido santononico.

• L'analisi, la determinazione crioscopica e del potere rotatorio danno numeri che coincidono con quelli già ottenuti.

• In quanto alla genesi dell'Iso-santonone bisogna ammettere che dapprima l'idrogeno nascente agendo sulla santonina dia luogo alla formazione del Santonone. Questo, assumendo gli elementi dell'acqua, generi l'ossiacido corrispondente, il quale in quelle condizioni perda di nuovo gli elementi dell'acqua per ridare non il lattone primitivo, ma il suo isomero.

• Infatti sciogliendo a caldo il Santonone nell'acido acetico al 70% e raffreddando poco dopo si riottiene in belli aghetti la sostanza inalterata; ma se si prolunga per un giorno il riscaldamento, dal liquido non si separano affatto tracce di sostanza.

• Versando il liquido in un gran volume d'acqua si ottiene un precipitato che raccolto su filtro e disciolto nell'alcool assoluto, non cristallizza più in aghetti, ma nei soliti mammelloncini dal punto di fusione 280°.

• Per dimostrare poi che il Santonone per trasformarsi nell'Iso-santonone bisogna che assuma gli elementi dell'acqua, rifeci l'esperienza adoperando l'acido acetico cristallizzabile. Scaldai la soluzione durante lo stesso tempo e ricuperai la sostanza con lo stesso metodo: dall'alcool riottenni il Santonone inalterato, cristallizzato in aghetti lucenti e col punto di fusione 223°.

• Questa trasformazione dell'uno nell'altro lattone ricorda quella dell'Iposantonina nell'Iso-iposantonina effettuata quasi nelle identiche condizioni.

• Infine ridussi pure la santonina con polvere di zinco ed acido acetico cristallizzabile ed ottenni direttamente l'Iso-santonone.

• In questo caso è da presumere che l'acqua di reazione sia sufficiente per determinare la suddetta trasformazione.

Acido Iso-santononico.

• Per preparare quest'acido si scioglie a caldo l'Iso-santonone nella barite ed attraverso la soluzione ben fredda si fa passare una corrente di anidride carbonica per eliminare l'eccesso di barite.

• Il liquido contenente il sale di bario, acidificato con acido acetico, dà

un precipitato bianco gelatinoso. Questo raccolto su filtro, lavato sino ad eliminazione completa dell'acido acetico, compresso fra carta ed essiccato nel vuoto sull'acido solforico, si presenta sotto forma di una polvere candida, solubilissima a freddo nell'alcool, cui impartisce una reazione molto acida.

« Preparato di recente fonde a 167°-68° senza alterarsi, innalzando però la temperatura sino a 200° risolidifica per fondere di nuovo a circa 280°.

« Si può scaldare per poco a 100°, senza che si alteri; invece se lo si lascia per qualche tempo a sè, a differenza dell'acido santononico, perde la sua acidità e si trasforma completamente nell'Iso-santonone.

« Tutti i tentativi per averlo in uno stato di purezza sufficiente per l'analisi andarono a vuoto; mi limitai quindi a comprovare la sua bibasicità analizzando il sale d'argento. Questo, ottenuto per doppia decomposizione da quello di bario, diede alla calcinazione numeri concordanti pure con la formola $C_{30} H_{36} O_6 Ag_2$.

« I sali di quest'acido in soluzione acquosa sono molto instabili, ed anche a temperatura ordinaria subiscono la decomposizione idrolitica.

« La soluzione del sale di bario non solo a caldo, ma lasciata a sè per qualche tempo, a poco a poco s'intorbida e finisce dopo qualche tempo per dare un copioso precipitato misto di lattone e di carbonato baritico.

« La soluzione del sale ammonico preparata sciogliendo l'acido in piccolo eccesso di ammoniaca, appena si scalda, dà luogo ad un abbondante precipitato gelatinoso dapprima e granuloso poco dopo. A temperatura ordinaria la soluzione si mantiene limpida per qualche tempo, ma in capo a pochi giorni dal liquido si separa l'acido isosantononico in forma di una massa gelatinosa simile all'acido silicico idrato, ed a poco a poco va trasformandosi nel lattone.

« L'acido Iso-santononico anch'esso è attivo alla luce polarizzata. In soluzione alcoolica è levogiro e con un potere rotatorio $[\alpha]_D = -40,39$.

« L'analogia tra quest'acido e quello corrispondente all'iso-iposantonina è più evidente, specialmente in quanto riguarda la loro instabilità.

« Si differenziano però per il senso del loro potere rotatorio; dappoi che nel mentre nell'acido Iso-iposantononico è in senso inverso a quello del corrispondente lattone, nell'acido Iso-santononico si mantiene, minore sì, ma nello stesso senso del corrispondente lattone.

« La stessa differenza esiste tra gli acidi Ipo-santononico e santononico.

« Renderò noto fra breve i risultati della ossidazione degli acidi santononici. Per ora ho creduto degno di interesse lo studio di questi prodotti di condensazione che per la prima volta si ottengono dalla santonina ».