

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

la serie del secondo membro convergendo assolutamente ed uniformemente — come abbiamo già visto — per tutti i valori di  $x$  compresi fra 0 ed 1 e per tutti i valori di  $t > t_0$ . Sostituendo successivamente nella (5), ricaviamo finalmente

$$(2) \quad u(x, t) = g(x, t) - \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n(x) \left\{ A_n e^{\lambda_n(t-t_0)} + \int_{t_0}^t e^{\lambda_n(t-\tau)} B_n(\tau) d\tau \right\}.$$

Risulta così provato che, se esiste un integrale regolare della (1) che prende per  $t = t_0$  i valori di  $h(x)$ , esso è rappresentabile mediante la serie precedente (2). Resta da ricercare sotto quali condizioni tale integrale effettivamente esiste: è ciò che ci proponiamo di sviluppare nella Nota II.

Chimica. — *Sulla costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici* (1). Nota di G. BARGELLINI e OLIMPIA MOLINA, presentata dal Socio PATERNÒ (2).

Ossidando con  $\text{KMnO}_4$  l'etere metilico della Columbamina (o etere dimetilico della Jateorizina), Feist (3) ottenne coridaldina ed un acido non azotato, insolubile nell'acqua e fusibile a  $202^\circ$ , il quale era probabilmente da considerarsi come un acido trimetossi-ftalico. Poichè i dati analitici ottenuti non erano sufficienti per arrivare ad una conclusione sicura sulla sua costituzione, Feist, avendo notato che i residui di questo acido, dopo la determinazione dei metossili coll'acido iodidrico, davano alcune reazioni simili a quelle del pirogallolo, suppose dapprima che fosse un acido 3-4-5-trimetossi-ftalico della formula III e cercò di prepararlo sinteticamente.

Un acido pirogallol-dicarbonico era stato ottenuto da Senhofer e Brunner (4) riscaldando a  $130^\circ$  in autoclavi il pirogallolo o l'acido gallico in soluzione acquosa con carbonato ammonico e più tardi da Brunner (5) con rendita migliore riscaldando per 10 ore a  $180^\circ$  in corrente di  $\text{CO}_2$  l'acido gallico con bicarbonato di potassio in presenza di glicerina.

Feist lo ripreparò con quest'ultimo processo ed eterificò poi i suoi ossidrili fenici con diazometano. Ottenne così un acido trimetossi-ftalico al quale (considerando che l'acido triossi-ftalico corrispondente II era stato

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

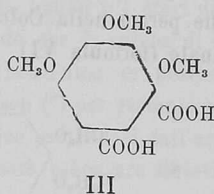
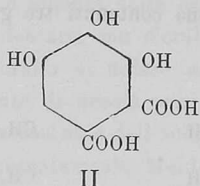
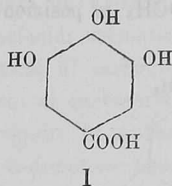
(2) Pervenuta all'Accademia il 28 giugno 1912.

(3) Feist, Arch. der Pharm., 245, 586 (1907); C. B. 1908 (1) 527.

(4) Senhofer e Brunner, M., 1, 468 (1880).

(5) Brunner, A., 351, 324 (1907); C. B. 1907 (1) 1405.

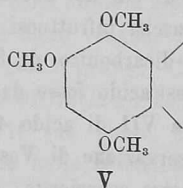
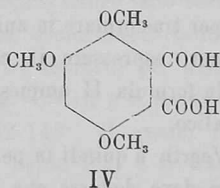
ottenuto introducendo un gruppo carbossilico nell'acido gallico I) attribui, com'era logico, la formula III



Per questo acido preparato sinteticamente Feist trovò il punto di fusione 195°, cioè molto vicino a quello dell'acido ottenuto dall'etere metilico della Columbamina, dal quale però differiva molto per la forma cristallina.

Poco tempo fa, Windaus (<sup>1</sup>), ossidando la Colchicina con  $\text{KMnO}_4$  in soluzione alcalina, ottenne, insieme ad acido ossalico, un acido della formula  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$  fusibile a 175-176°, il quale dava facilmente un'anidride fusibile a 143-144° e un'anilide fusibile a 146°. Quest'acido per il suo comportamento era da considerarsi come un acido trimetossi-o-ftalico.

Poichè quest'acido ricavato dalla Colchicina era differente dall'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico (III) sintetico di Feist, e poichè non sono teoricamente possibili che due acidi trimetossi-o-ftalici, Windaus attribuì ad esso per esclusione la formula IV di acido 3-4-6-trimetossi-o-ftalico



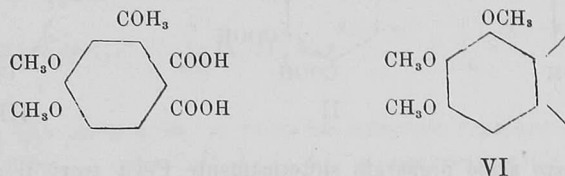
E con questo ragionamento (giusto, quando si accettino per vere la costituzione dell'acido di Senhofer e Brunner e la costituzione dell'acido trimetossi-ftalico sintetico di Feist) si venne alla conclusione che nella Colchicina sono contenuti tre gruppi  $-\text{OCH}_3$  in posizione 1-2-4 (formula V).

Con un processo che ora descriveremo, noi abbiamo potuto preparare un acido trimetossi-o-ftalico al quale con sicurezza spetta la formula III.

Questo acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico da noi ottenuto sinteticamente si fonde a 175°, come l'acido che Windaus ottenne dalla Colchicina e, come questo, dà un'anidride fusibile a 143° e un'anilide fusibile a 146°. La identità dei punti di fusione dei composti da noi preparati e di quelli ottenuti da Windaus, la identità dei caratteri di solubilità e delle altre pro-

(<sup>1</sup>) Windaus, C. B. 1911 (1) 1638.

prietà descritte da Windaus, ci autorizzano quindi a ritenere che l'acido ottenuto per ossidazione della Colchicina è un acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico e che perciò nella Colchicina sono contenuti tre gruppi  $-OCH_3$  in posizione vicinale (formula VI)

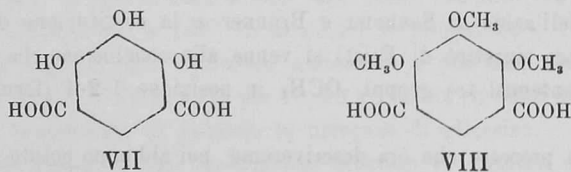


Però le proprietà dell'acido da noi preparato erano ben differenti da quelle del così detto acido 3-4-5-trimetossi-ftalico fusibile a  $195^\circ$ , che Feist aveva preparato, come abbiamo detto prima, eterificando con diazometano l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner.

Considerando che il metodo di sintesi da noi seguito per preparare il nostro acido e tutte le sue proprietà chimiche, ci davano la sicurezza che esso fosse veramente un acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico, si doveva pensare allora che l'acido di Feist non avesse la costituzione che era statagli attribuita.

Una Nota recente di Voswinckel e De Weerth <sup>(1)</sup> ha risolto questo problema di cui noi avevamo intenzione di intraprendere lo studio. Questi Autori, riusciti infruttuosi i loro tentativi per trasformare in anidride l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner, espressero il convincimento che a quest'acido fosse da attribuire non la formula II ammessa finora, ma la formula VII di acido 4-5-6-trioxi-isoftalico.

L'osservazione di Voswinckel e De Weerth è quindi in perfetto accordo con le nostre esperienze, perchè da essa si deve dedurre che l'acido sintetico di Feist, fusibile a  $195^\circ$ , è un acido 4-5-6-trimetossi-isoftalico (VIII)



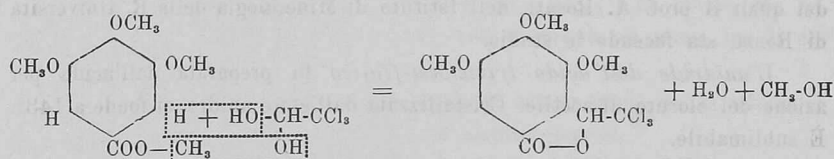
L'acido fusibile a  $175^\circ$  ricavato dalla Colchicina è dunque acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico (III) identico a quello preparato da noi sinteticamente e per l'acido fusibile a  $202^\circ$  ottenuto per ossidazione dell'etere metilico della Columbamina, quando sia dimostrato (com'è probabile) che è un acido trimetossi-o-ftalico, resta la formula IV di acido 3-4-6-trimetossi-o-ftalico.

(1) Voswinckel e De Weerth, B., 45, 1242 (1912); C. B. 1912 (1) 1899.



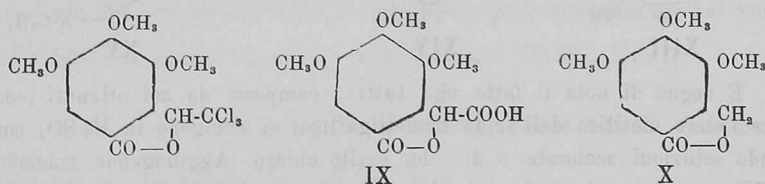
Per ottenere l'acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico, abbiamo eseguito con l'etere metilico dell'acido trimetil-gallico una reazione, studiata la prima volta da Fritsch (1), che è fondata sulla capacità che hanno gli eteri degli ossiacidi aromatici di condensarsi con cloralio in modo che la catena di due atomi di carbonio del cloralio si unisce all'anello benzenico in posizione orto al carbossile. Coll'aiuto di questa reazione, Fritsch (2) per esempio potè eseguire la sintesi della meconina e dell'acido emipinico partendosi dall'acido 2-3-dimetossi-benzoico e recentemente Meldrum (3) potè preparare sinteticamente l'etere metilico dell'acido  $\beta$ -coccinico (identico a quello ricavato dall'acido carminico) partendosi dall'acido 5-ossi-m-toluico.

L'etere metilico dell'acido trimetil-gallico reagisce con cloralio idrato in presenza di acido solforico concentrato, nel modo seguente:



Si forma così la *trimetossi-triclor-metil-ftalide* fusibile a 70-71°, le analisi della quale e la determinazione del peso molecolare in benzolo col metodo crioscopico hanno dato risultati concordanti colla formula sopra scritta.

In questa triclor-metil-ftalide, i tre atomi di cloro vengono facilmente sostituiti da tre ossidrili per azione degli alcali: cioè il gruppo  $-\text{CCl}_3$  viene trasformato in  $-\text{COOH}$  e si forma un *acido trimetossi-ftalid-carbonico* (IX), fusibile a 142-143°, il quale, riscaldato sopra il suo punto di fusione (a 180-200°) perde  $\text{CO}_2$  e si trasforma nettamente nella *trimetossi-ftalide* corrispondente (X), fusibile a 134-135°:



Ossidando infine la ftalide in soluzione alcalina con  $\text{KMnO}_4$ , si ha l'*acido trimetossi-ftalico* corrispondente (XI), il quale, per la sua maniera

(1) Fritsch, A., 296, 351 (1897); C. B. 1897 (2) 583.

(2) Fritsch, A., 301, 360 (1898); C. B. 1898 (2) 712.

(3) Meldrum, Soc., 99, 1712 (1911); C. B. 1911 (2) 1859.

