

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

all'azione della luce, già studiato da varii autori ⁽¹⁾, e ciò verosimilmente in causa della separazione di granuli di metallo.

Abbiamo tentato di operare anche al disotto di 145°, e cioè sulla modificazione esagonale del ioduro, ma essa conduce troppo poco per potere operare nel modo suddescritto. Contiamo di tornare sopra questo punto. In una Nota successiva riferiremo sul comportamento del solfuro e del seleniuro.

Chimica. — Idrogenazione della santonina in presenza di nero di palladio ⁽²⁾. Nota preliminare di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso delle ricerche che da tre anni ho incominciate intorno alla riduzione delle sostanze organiche non sature con idrogeno molecolare in presenza di nero di platino o di palladio (ricerche delle quali ho pubblicato ⁽³⁾ per ora soltanto alcuni dei risultati ottenuti coi calconi) mi provai a sottoporre all'azione di questo mezzo riducente alcune sostanze naturali e fra queste, prima di tutte, la santonina.

Ed era naturale che avessi pensato a fare questa ricerca io, che dopo essermi occupato in altri lavori della santonina e dei suoi derivati, da molto tempo ho avuto occasione di sperimentare e di apprezzare i vantaggi del processo di riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio.

Notai subito il fatto che facendo passare una corrente di idrogeno attraverso una soluzione alcoolica od eterea di santonina in presenza di nero di platino o di palladio, dopo breve tempo la soluzione non dava più colla potassa alcoolica la caratteristica colorazione rossa della santonina, ma dava invece un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: dopo una lunga azione dell'idrogeno, la soluzione non dava più alcuna colorazione colla potassa alcoolica.

Questa osservazione che faceva pensare a due diversi prodotti di riduzione della santonina, mi spinse a cercare di isolarli e a farne lo studio.

Le prime ricerche furono eseguite facendo gorgogliare idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio attraverso la soluzione alcoolica od eterea di santonina, a freddo o a caldo, e interrompendo la riduzione quando colla potassa alcoolica si aveva un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: però in tal modo ottenevo sempre, come prodotto della reazione, delle mescolanze di biidrosantonina con santonina inalterata insieme anche a tetra-

⁽¹⁾ K. Bädcker (loc. cit.); H. Scholl (loc. cit.).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽³⁾ Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., 41, (2), 435, (1911); Bargellini e Finkelstein, ibid., 42, (2), 417, (1912); Bargellini e Martegiani, ibid., 42, (2), 427, (1912).

idrosantonina, come lo dimostravano le analisi e i poteri rotatori dei prodotti ottenuti.

In varie esperienze ottenni:

$$[\alpha]_D = -123^\circ ; -80^\circ ; -41^\circ ; +2^\circ,2$$

mentre il potere rotatorio della santonina è -173° e quello, per esempio, della tetraidrosantonina, come dirò fra poco, è $+61^\circ,5$.

Credei allora più sicuro fare sempre le riduzioni a temperatura ordinaria e misurare il volume dell'idrogeno assorbito. Vidi allora che, in presenza di nero di palladio, la santonina, quando assorbe la quantità di idrogeno calcolata per due atomi, si trasforma in una *biidrosantonina* la quale con potassa alcoolica dà colorazione gialla e fluorescenza verde: quando assorbe la quantità di idrogeno calcolata per quattro atomi si trasforma in una *tetraidrosantonina*, la quale non dà nessuna colorazione colla potassa alcoolica.

A temperatura ordinaria ed anche alla pressione di un'atmosfera circa, la santonina non assorbe più di quattro atomi di idrogeno.

* * *

Il nero di palladio adoperato veniva da me preparato, volta per volta, riducendo il cloruro di palladio con acido formico e soluzione di idrato potassico.

Prima di usarlo, lo lavavo con molta acqua bollente; poi, dopo averlo sospeso in poco alcool, lo saturavo con idrogeno sotto leggera pressione.

Biidrosantonina. — In un pallone contenente 5 gr. di santonina sciolta in 100 c.c. di alcool e circa 1 gr. di nero di palladio si comprime, ad una pressione di 40-50 cm. di mercurio, l'idrogeno puro contenuto in una buretta graduata, disponendo l'apparecchio in modo da poter leggere quando si vuole il volume dell'idrogeno.

Agitando la soluzione di santonina col nero di palladio sospeso, l'idrogeno viene assorbito rapidamente. Dopo 15-20 minuti circa sono assorbiti 450 c.c. di idrogeno (quantità calcolata per due atomi di idrogeno).

Se allora si filtra, si nota che la soluzione filtrata non dà colla potassa alcoolica la colorazione rossa della santonina, ma dà invece un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: poco a poco colore e fluorescenza diminuiscono e resta il liquido quasi scolorato.

Dopo aver fatto distillare l'alcool dalla soluzione filtrata, resta un residuo bianco cristallino.

Anche nelle condizioni descritte, però, rimane sempre un po' di santonina inalterata, mentre si forma una quantità corrispondente di tetraidrosantonina ed è molto difficile poi separare completamente la biidrosantonina dalla mescolanza.

Comunemente io lavavo il prodotto greggio con poco etere e poi lo facevo cristallizzare dall'alcool diluito.

Nel fare la cristallizzazione dall'alcool diluito, la santonina meno solubile si deposita dapprima, mentre la biidrosantonina rimane nelle acque madri, dalle quali si può separare aggiungendo un eccesso di acqua.

Sciogliendola di nuovo nell'alcool ed aggiungendo acqua poco a poco alla soluzione alcoolica calda, la biidrosantonina si deposita in laminette madreperlacee.

Un campione di biidrosantonina così purificato e fusibile a 148°-150°, dopo essere stato seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2056 CO₂ gr. 0,5463 H₂O gr. 0,1494

Donde %	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₂₀ O ₂
C	72,47	72,60
H	8,07	8,00

Del medesimo campione fu determinato il potere rotatorio in soluzione alcoolica e trovato $[\alpha]_D = + 23^\circ$:

Concentrazione %	2,106	Deviazione + 1°
Lunghezza del tubo	20 cm.	Temperatura 30°.

La biidrosantonina è molto solubile nel cloroformio, nell'etere acetico e nel benzolo: nell'alcool si scioglie molto più facilmente della santonina.

Benchè l'analisi mi abbia dato ottimi risultati, pure, conoscendo per pratica quanto è difficile isolare la biidrosantonina dalla santonina e dalla tetraidrosantonina, faccio per ora riserve sul punto di fusione e sul potere rotatorio sopra riportati, che potrebbero non essere quelli caratteristici della biidrosantonina pura. È incerto ancora se la proprietà, che ha il prodotto da me analizzato, di diventar giallo alla luce, sia una proprietà della biidrosantonina oppure sia dovuta alla presenza di piccole quantità di santonina inalterata.

Studio ancora questa sostanza, che sto cercando di ottener pura per scissione del suo semicarbazone ed avrò quindi occasione di ritornare presto a parlare delle sue proprietà.

La biidrosantonina ha proprietà chetoniche che io ho potuto mettere in evidenza colla preparazione del suo *semicarbazone*.

Aggiungendo una soluzione acquosa concentrata di 1 gr. di cloridrato di semicarbazide e 1 gr. di acetato di potassio alla soluzione alcoolica di 1 gr. di biidrosantonina, si deposita dopo qualche tempo il semicarbazone bianco cristallino che viene raccolto su filtro e lavato.

In queste condizioni la santonina non reagisce e rimane nelle acque madri dalle quali si può isolare.

Questo semicarbazone si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nel cloroformio, poco nel benzolo.

Si purifica facendolo cristallizzare dal toluene bollente, dal quale per raffreddamento si deposita come una polvere bianca, che al microscopio appare costituita da aghetti prismatici. Fonde a 238°-239°.

Sostanza gr. 0,1792 N c.c. 20,8 (12° e 764 mm.).

Sostanza gr. 0,2462 CO₂ gr. 0,5684 H₂O gr. 0,1644.

Donde %	Trovato	Calcolato per C ₁₆ H ₂₃ O ₃ N ₃
N	13,78	13,77
C	62,96	62,95
H	7,47	7,54

Se si pensa che la santonina non reagisce direttamente col cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio ⁽¹⁾, la formazione di questo semicarbazone è da mettersi in rapporto col fatto, già da me notato ⁽²⁾, che, mentre dagli idrocalconi contenenti il gruppo — CO — CH₂ — CH₂ — si possono avere direttamente con grande facilità i semicarbazoni corrispondenti, questi non si possono invece ottenere dai calconi che contengono il gruppo — CO — CH = CH —

Tetraidrosantonina. — Si ottiene quando, invece di arrestare la reazione al momento in cui 5 gr. di santonina hanno assorbito 450 c.c. di idrogeno, si continua ad agitare la soluzione in presenza di nero di palladio e si continua a comprimere idrogeno.

In tempo di altri 15-20 minuti sono assorbiti rapidamente altri 450 c.c. di idrogeno.

Continuando ad agitare per oltre 12 ore e comprimendo idrogeno anche alla pressione di 70 cm. di mercurio, vennero assorbiti, in una esperienza che feci, soltanto 30 c.c.

Allora il liquido si separa per filtrazione dal nero di palladio: questo liquido non dà alcuna colorazione colla potassa alcoolica.

Se si sottopone ad analoga riduzione la biidrosantonina sciolta nell'alcool, 5 gr. di questa assorbono 450-460 c.c. di idrogeno, e niente di più, nelle condizioni di esperienza descritte e si forma tetraidrosantonina.

Dopo aver fatto distillare l'alcool dalla soluzione alcoolica filtrata, il residuo oleoso scolorato si rapprende per raffreddamento in una massa cristallina bianca.

Si scioglie facilmente nell'alcool e anche di più nel benzolo.

Si purifica facendola cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua: si deposita in laminette bianche.

⁽¹⁾ Il semicarbazone della santonina fu preparato indirettamente della pemitroso-santonina da Francesconi e Angelucci [Gazz. Chim. Ital., 31, (2), 302, (1901)].

⁽²⁾ Bargellini e Bini, loc. cit.

Non diventa gialla alla luce. È stabile al permanganato. Fonde a 154°-155°. La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2525 CO₂ gr. 0,6683 H₂O gr. 0,2016.

Donde %	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₂₂ O ₅
C	72,17	72,00
H	8,93	8,80

In soluzione alcoolica il suo potere rotatorio è $[\alpha]_D = + 61^{\circ},5$

Concentrazione %	2,234	Deviazione + 2°,75
Lunghezza del tubo	20 cm.	Temperatura 17°

Riguardo alla funzione dell'atomo di ossigeno non lattonico di questa sostanza, ho già a buon punto ricerche che presto comunicherò: soltanto allora sarà possibile esaminare prima di tutto se con questo metodo di riduzione sia o no da escludersi una isomerizzazione della santonina (1) e in seguito discutere le conclusioni che si possono trarre da queste mie ricerche.

Comunicherò presto anche i risultati delle esperienze che sto facendo con i più importanti derivati della santonina e con altre sostanze naturali fra le quali, per esempio, la elenina (alantolato).

Chimica fisica. — Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

Recentemente (2), il sig. Mazzucchelli è tornato un'altra volta su argomenti svolti circa un anno e mezzo fa (3) e discussi da me qualche mese dopo (4).

In tale Nota, il mio contraddittore comincia con una spiegazione molto lunga a proposito d'un malaugurato errore di calcolo che mi era sfuggito e dal quale egli aveva dedotto che io avessi impiegato una formula differente da quella scritta; mi pare che ora finisca col riconoscere che si trattava semplicemente d'una svista di calcolo. La questione sarebbe stata risolta subito, se il sig. Mazzucchelli avesse semplicemente consultato la mia Memoria, quale è pubblicata negli Atti dell'Accademia del Belgio (5), dove

(1) Zelinsky (B, 44, 2782, 1911) ha trovato, per esempio, che il pinene a temperatura ordinaria in presenza di nero di palladio, si trasforma in un isomero (isopinene).

(2) Rendiconti R. Accad. Lincei, 1912 (II), 701-707.

(3) " " " 1911 (I), 752-758.

(4) " " " 1911 (II), 510-518.

(5) Mém. Acad. roy. Belgique, 1911, pp. 1-182.