

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

nei vulcani degli epifenomeni, non si sa comprendere come questa enorme massa d'acqua esalante dal vulcano possa provenire dalle acque piovane quando queste già non arrivano ad alimentare le acque sorgive.

Pertanto escluso che le acque sotterranee del versante sud-orientale dell'Etna provengano dall'infiltrazione delle acque piovane resta a cercare come e donde esse traggano origine; ma tale importante argomento sarà oggetto di altra Nota.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

Nel volume 396 dei *Liebig's Annalen*, testè comparso, è annunciata la pubblicazione di un lavoro dei sigg. Wienhaus e von Oettingen sopra l'idrogenazione della santonina. Poichè già da qualche tempo io ho raccolto alcuni fatti sullo stesso argomento, mi affretto a renderli noti sommariamente, desiderando proseguirne lo studio.

Parecchi anni addietro si è provata la riduzione della santonina, ma operando sempre in presenza di acidi, si pervenne al santonone e a prodotti di riduzione della desmotroposantonina. Questa, secondo nuove idee, avrebbe una costituzione differente da quello della sostanza madre. Per cui, allo scopo di ottenere derivati immediati della santonina, ho sottoposto il santoninato di sodio in soluzione acquosa (quindi in un ambiente appena alcalino) alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino. Ho constatato che, se si impiega una molecola d'idrogeno per una di acido santoninico, una parte di questo addiziona quattro atomi di idrogeno mentre una parte rimane ancora inalterata. Se si impiega un eccesso d'idrogeno, sparisce l'acido santoninico e si forma il prodotto di riduzione suddetto. In questo, l'idrogeno si è legato tutto al carbonio, poichè si può provare la presenza dei gruppi ossigenati originari.

Dalle esperienze di Vavon, il quale ha largamente usato il metodo di riduzione indicato, e da quelle di altri autori risulta che l'addizione dell'idrogeno procede con differente velocità secondo la specie dei doppi legami. Per esempio, nel limonene ⁽²⁾ prima si colma il doppio legame estraciclico, poi, molto più lentamente, quello ciclico; anche nel carvone ⁽³⁾ prima si satura il doppio legame estraciclico, poi quello ciclico, infine quello carbonilico. Willstätter e King ⁽⁴⁾ hanno osservato che la velocità di riduzione della

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Compt. rend. 152, 1675 [1911].

⁽³⁾ Ibid. 153 pag. 68 [1911].

⁽⁴⁾ Berichte, 46, 527 [1913].

diidronaftalina e dello stirolo diminuisce man mano che procede l'assorbimento dell'idrogeno.

In tali casi, cioè, si separano agevolmente i termini corrispondenti ad ogni addizione di due at. d'idrogeno. Per l'acido santoninico si passa al secondo termine dell'idrogenazione, prima che l'acido stesso si sia interamente trasformato nel primo termine.

L'idrogenazione mette in evidenza nell'acido santoninico quattro affinità di carbonio, mentre nelle molte reazioni di quel composto (ove si accettino un'addizione instabile di acido cloridrico e la trasformazione in desmotropo-santonina) se ne rivelano solamente due.

Prima di chiarire questi fatti non si potrà stabilire in quale relazione stia la costituzione del prodotto di riduzione con quella dell'acido santoninico.

Idrogenazione dell'acido santoninico. Prima esperienza. — Ho usato santoninato di sodio $C_{15}H_{19}O_4Na + 3\frac{1}{2}H_2O$ purificato per cristallizzazione dall'acqua. Gr. 15 di esso si sciolgono in cc. 50 di acqua in una bottiglia di circa mezzo litro, si aggiungono gr. 0,5 di nero di platino e fatto il vuoto nel recipiente, si mette in comunicazione con una campana graduata contenente idrogeno. Si agita la soluzione sino a che siano assorbiti cc. 1010 (a 15° e press. normale) di idrogeno, cioè una molecola. Si filtra e si tratta con un leggero eccesso di acido solforico diluito. Precipita una sostanza oleosa, che, però, a poco a poco diviene cristallina. Si scioglie nell'alcool a caldo e si raccolgono volta a volta i depositi cristallini che si formano. Essi mostrano punti di fusione poco netti, da 140° a 150°. Con nuove cristallizzazioni tali punti salgono fra 160° e 170°. Tutte queste frazioni hanno aspetto e comportamento simile a quello della santonina; anzi, quelle a p. di f. più alto ne posseggono la composizione. Solamente, sciolte in potassa alcoolica, invece della caratteristica colorazione rosso carminio, danno una fluorescenza giallo-verde. Però, come si vedrà, sono costituite da santonina appena impura.

Le frazioni più solubili e a più basso punto di fusione, disciolte nell'acqua all'ebollizione, danno ancora santonina impura, e poi, grandi cristalli prismatici incolori, che fondono a 190° circa, con decomposizione, del prodotto di riduzione. Dissecati a 100° sino a peso costante dettero all'analisi:

gr. 0,2407 : CO₂ gr. 0,5918; H₂O gr. 0,1929.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₅ H ₂₄ O ₄
C	67,05	67,12
H	8,89	9,03

Si è anche separata, in piccola quantità, una sostanza in prismi aciculari fus. circa a 99°, insolubile a freddo nei carbonati, che non ingiallisce alla luce e che con potassa alcoolica dà una fluorescenza verde.

Per controllare i risultati del frazionamento sopra accennato, ho sciolto le singole porzioni in alcool, ho aggiunto un miscuglio di cloridrato di idros-

silammina e carbonato di sodio, riscaldando alla ebollizione per qualche minuto. In tal modo, da tutte le frazioni ho ottenuto in quantità variabili alcune ossime e santonina. Questa, sciolta in potassa alcoolica presentava il colore caratteristico senza fluorescenza.

Da una delle ossime, in aghi splendenti fusibili a 235° circa, per idrolisi con acido solforico normale, si ottiene la sopradetta sostanza con p. f. 99°, la cui soluzione in potassa dà la fluorescenza verde.

2^a Esperienza. — Si tiene, nelle condizioni indicate, la soluzione di santoninato di sodio in contatto con l'idrogeno sino a che questo non sia più assorbito. Se la soluzione è alquanto concentrata, dopo un certo tempo si rappiglia in una massa cristallina e allora conviene aggiungere acqua per potere continuare ad agitare.

Il prodotto della reazione si precipita dalle soluzioni del suo sale sodico, aggiungendo a poco a poco acido solforico diluito; così si separa in foglioline lucenti, bianche. Il rendimento è quasi teorico; concentrando le acque madri acide si separa una piccola quantità d'un olio incolore. Il prodotto, a differenza della santonina, è assai solubile in etere o in alcool freddi e si scioglie abbastanza in acqua bollente. Fatto cristallizzare lentamente forma grandi cristalli incolori, prismatici; per brusco raffreddamento delle soluzioni acquose sature si deposita in foglioline. Grezzo fonde verso 178°, ricristallizzato, verso 190° con decomposizione. Disseccato su acido solforico perde notevolmente di peso e raggiunge il peso costante solo dopo essiccamento a 100°.

Analisi: gr. 0,2107 : CO₂ gr. 0,5184, H₂O gr. 0,1717.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₃ H ₂₄ O ₄
C	67,10	67,12
H	9,02	9,03

Il composto, che chiamerò *acido tetra idrosantoninico*, per riguardo alla sua origine, è identico con quello ottenuto nella prima esperienza. Si scioglie a freddo nei carbonati; con potassa alcoolica non dà colorazione; non possiede il sapore amaro della santonina. Per azione degli acidi perde acqua.

L'acido tetraidrosantoninico si scioglie facilmente in acido cloridrico concentrato. La soluzione si colora in bruno verdastro; lasciata in vaso aperto, assorbendo acqua, deposita grossi cristalli prismatici colorati in verdognolo. Questi cristallizzati da alcool acquoso o da molt'acqua si possono avere incolori e trasparenti e con p. f. a 88°. Il composto non si scioglie a freddo nei carbonati. Dalla sua soluzione alcalina ottenuta a caldo, acidificata si separa un acido in cristalli laminari splendenti, i quali poco dopo raccolti fondono a circa 130°, ma dopo qualche tempo d'esposizione all'aria acqui-

stano il p. f. dell'acido tetraidrosantoninico. Il medesimo composto a p. f. 88° cristallizza dalla benzina di petrolio in lamine o in prismi che fondono a 102° e che dopo ebollizione con potassa si trasformano nell'acido tetraidrosantoninico. La trasformazione nel composto a p. di f. 102° si può anche avere, facendo bollire l'acido tetraidrosantoninico con soluzione normale di acido solforico; dapprima si ha un olio il quale, poi, lentamente cristallizza.

Riscaldando l'acido tetraidrosantoninico in soluzione alcoolica in presenza della quantità equimolecolare di cloridrato d'idrossilammina e di $\frac{1}{2}$ mol. di carbonato sodico, dopo qualche minuto si forma un composto il quale cristallizza bene dall'alcool, in cui non è molto solubile, in prismetti incolori, che fondono decomponendosi vivamente a 222°.

Si scioglie a freddo in carbonato di sodio; bollito con acido solforico diluito separa idrossilammina e un olio, il quale lentamente cristallizza in bei prismi fondenti a 102°. Questi mescolati con la sostanza ottenuta per azione degli acidi sull'acido tetraidrosantoninico non ne abbassano il p.f., e dopo soluzione negli alcali, forniscono di nuovo l'acido santoninico idrogenato.

L'ossima suddetta, sciolta in acido acetico forma con acido nitroso un composto fondente a 130°, cristallino che colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina.

Per azione dell'acido solforico concentrato l'ossima stessa si trasforma in una sostanza, la quale cristallizza dall'alcool in tavolette rettangolari trasparenti, che fondono poco nettamente a 235°. La nuova sostanza non si scioglie più a freddo in carbonato di sodio e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con gli acidi.

Le due ossime, cui qui si accenna, si trovano anche trattando con idrossilammina il prodotto grezzo dell'idrogenazione, secondo la prima esperienza. Insieme con esse si nota anche una terza ossima in minuti aghi bianchi, che fonde, decomponendosi a 240° solubile in carbonato sodico a freddo. A questa corrisponde un composto che, precipitato con acido solforico dalle soluzioni alcaline, cristallizza in lamine a forma d'esagono regolare e con p. f. poco netto a 160-162°.