

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



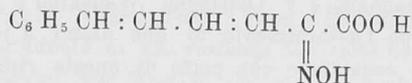
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

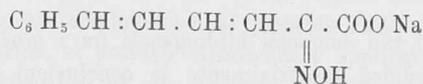
1913

Da questo sale sodico, per azione dell'acido solforico diluito, si ha l'acido corrispondente *-ac.cinnamiliden- $\alpha$ -isonitrosopropionico*

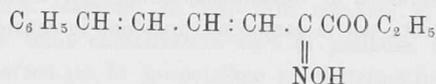


che cristallizza con  $\frac{1}{2}$  mol. d'acqua e che, come l'ossima dell'acido piruvico, fornisce un sale di rame verde-pomo poco solubile, e dà coi sali ferrii una colorazione rosso-ciliegia.

Per azione dell'acido cloridrico alcoolico sul suddetto sale sodico



si ottiene il corrispondente etere etilico



fondente a  $181^\circ$  che si ottiene pure: *a)* (come già si disse) come unico prodotto nella reazione fra cloridrato di idrossilamina e etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico; *b)* come prodotto secondario quando nella reazione si intervenga con acetato sodico; *c)* quando si faccia agire sull'acido cinnamilidenpiruvico il cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica.

Queste ricerche saranno continuate.

**Chimica.** — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidro-santonina* <sup>(1)</sup>. Nota II di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

L'idrogenazione catalitica della santonina è stata contemporaneamente eseguita da parecchi sperimentatori. Da Wienhaus e v. Oettingen <sup>(2)</sup>, da Wedekind e Beniers <sup>(3)</sup>, da Bargellini <sup>(4)</sup>, e da Rimini e Iona <sup>(5)</sup>, facendo agire l'idrogeno, in presenza di nero di palladio sulla santonina sciolta o sospesa nell'alcool o nell'acetone; da me <sup>(6)</sup>, facendo agire l'idrogeno in pre-

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

<sup>(2)</sup> Ann. 397, 219 [1913].

<sup>(3)</sup> Ibid., pag. 246.

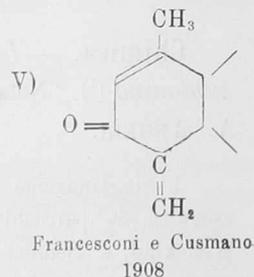
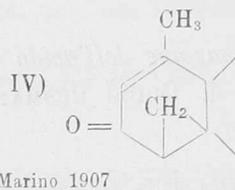
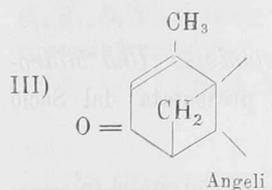
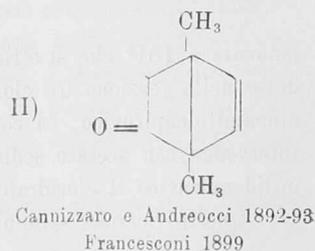
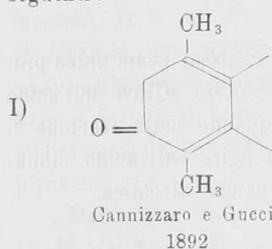
<sup>(4)</sup> Rend. Acc. Lincei, XXII, 5<sup>a</sup>, I, 443 [1913].

<sup>(5)</sup> Rendiconti Soc. ch. it., 52, 1913.

<sup>(6)</sup> Rend. Acc. Lincei, XXII, 5<sup>a</sup>, I, 507.

senza di nero di platino, sopra il santoninato di sodio in soluzione acquosa. Rimini e Iona operano solamente con eccesso d'idrogeno e ottengono una tetraidrosantonina; Wienhaus e v. Oettingen, Wedekind e Beniers, interrompendo la riduzione dopo l'assorbimento di due atomi d'idrogeno per una molecola di santonina, constatano che parte di questa rimane inalterata e parte addiziona quattro atomi d'idrogeno. Da esperienze di riduzione parziale, invece, Bargellini e lo scrivente, oltre a santonina e a tetraidrosantonina, ricavano il primo una biidrosantonina, che dall'alcool acquoso cristallizza in laminette madreperlacee con p. f. a 148-150° e il secondo, ancora una biidrosantonina, che dall'alcool acquoso cristallizza in aghi fusibili a 99 gradi.

La presenza di tali composti biidrogenati fra i prodotti della riduzione della santonina, modifica essenzialmente le conclusioni sulla struttura di questa, che Wienhaus e v. Oettingen traggono, fondandosi principalmente, sulla formazione esclusiva di tetraidrosantonina. Gli Autori, tra le formole in vari tempi proposte per la santonina, prendono in considerazione le cinque seguenti:



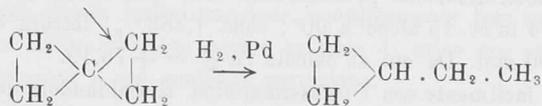
Scartano le formole II, III e IV, perchè nella riduzione catalitica a temperatura ordinaria del sabinene e del tujene da un lato, della canfora, del fencone, pinene, canfene dall'altro, non si rompono i legami diagonali o i ponti. Scartano la V, non sembrando loro d'accordo con il fatto che si può riavere inalterata la santonina da un suo prodotto d'addizione con acido cloridrico, molto instabile<sup>(1)</sup>. La scelta cade sulla formola I, la quale con

(<sup>1</sup>) Tale prodotto si trasforma rapidamente in un derivato della desmotroposantonina (Gazz. ch. it., 38, II, 101 [1908]).

il suo sistema coniugato di doppi legami spiegherebbe <sup>(1)</sup> come, nelle condizioni di una riduzione parziale, si trovi solamente tetraidrosantonina accanto a santonina inalterata. Difatti, Paal e Goes e Schöninger <sup>(2)</sup> hanno osservato che la riduzione graduale di una sostanza due volte non satura avviene allorché i doppi legami non formano sistema coniugato; nel caso contrario, dopo l'assorbimento di due atomi d'idrogeno, si trova che una metà della sostanza è rimasta inalterata e l'altra si è ridotta completamente.

Ora, con la scoperta delle biidrosantonine, l'applicazione della regola di Paal conduce a conclusioni opposte a quelle di Wienhaus e von Oettingen, cioè ad escludere per la santonina due doppi legami coniugati.

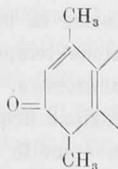
Del resto non mi sembra che, al presente stato delle ricerche sulla idrogenazione catalitica, si possano direttamente applicare i risultati di essa all'indagine della struttura di una sostanza. Se con tale nuovo sistema di riduzione, in molti casi non si è avuta l'apertura di nuclei, tuttavia comincia ad apparire qualche esempio, in cui tale reazione si è resa possibile. Zelinsky <sup>(3)</sup>, usando come catalizzatore nero di palladio, a freddo e quantitativamente ha trasformato lo spirociclano in etiltrimetilene:



D'altra parte, durante la riduzione è possibile che una sostanza si trasformi in un isomero. Ancora Zelinsky <sup>(4)</sup> ha osservato questo fatto nel caso del pinene con palladio e idrogeno, e Willstaetter e Heidelberger <sup>(5)</sup> lo hanno osservato per il ciclo-octatetrane in presenza di nero di platino e idrogeno.

Non è inverosimile che tale isomerizzazione avvenga anche per la santonina. Forse, la relativa difficoltà a separare il prodotto intermedio di riduzione, è da ascrivere al formarsi di un doppio legame, che rende il prodotto stesso atto ad assorbire velocemente l'idrogeno.

(1) La medesima spiegazione darebbe la formola



proposta da Bargellini nel 1907 (R. Acc. dei Lincei, XVI, 5<sup>a</sup>, II, 252).

(2) Berichte, 45, 2221 [1912].

(3) Berichte, 46, 168 [1913].

(4) Berichte, 44, 2782 [1911].

(5) Ibid., 46, 517 [1913].

*Biidrosantonina.*

A quanto fu detto intorno a questa sostanza nella Nota preliminare<sup>(1)</sup> aggiungo alcuni altri dati.

Fatta cristallizzare lentamente da alcool acquoso, o da miscugli di etere etilico e benzina del petrolio forma ciuffi di prismi lunghi alcuni millimetri incolori, trasparenti e lucenti, che fondono a 99°. Tenuta nel vuoto su acido solforico non perde di peso.

Analisi: sost. gr. 0,0660: CO<sub>2</sub> gr. 0,1759; H<sub>2</sub>O gr. 0,051.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
C	72,67	72,53
H	8,58	8,13

È molto solubile in alcool o in etere a freddo, abbastanza in benzina di petrolio a caldo.

A differenza della santonina, *non ingiallisce alla luce*. Si scioglie in idrato potassico acquoso, fornendo una soluzione giallo-verde, con fluorescenza verde<sup>(2)</sup> e il colore si manifesta nettamente anche con tracce di biidrosantonina. Una determinazione polarimetrica dette questi risultati: biidrosantonina gr. 0,2194 in cc. 15 alcool a 90°; conc. 1,463%; lettura  $\alpha_D^{48} = +2^{\circ},20$  in tubo di 200 mm. Da cui si calcola  $[\alpha]_D^{18} = +75,19$ .

Reagisce facilmente con l'idrossilammina. Riscaldandola qualche minuto in una soluzione alcoolica della base, con il raffreddamento si depone l'ossima e la soluzione non si colora più con potassa.

L'ossima della biidrosantonina cristallizza dall'alcool, in cui è abbastanza solubile all'ebollizione e poco a freddo, in prismi incolori, lucenti, riuniti a raggi, che fondono a 235° circa.

Analisi: sost. gr. 0,2252: CO<sub>2</sub> gr. 0,5631; H<sub>2</sub>O gr. 0,01617.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N
C	68,19	68,37
H	7,93	8,00

È insolubile nei carbonati; poco solubile negli acidi minerali. Con potassa non dà colorazione. Riscaldata con acido solforico normale, a poco, a poco cede idrossilammina e restituisce la biidrosantonina la quale si separa oleosa dalla soluzione e dopo qualche tempo cristallizza.

*Semicarbazone della biidrosantonina.* — Si forma anch'esso rapidamente dalla biidrosantonina e soluzione acquosa alcoolica di semicarbazide. Cristallizza dall'alcool, in cui non è molto solubile a freddo, in prismetti incolori, trasparenti i quali fondono con decomposizione a 243° circa. Riscaldato con acido solforico diluito rigenera la biidrosantonina.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> Il dott. M. Mayer si sta occupando dello studio spettroscopico della sostanza suddetta.