

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sul lapaconone*. Nota IV di C. MANUELLI⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In tre precedenti comunicazioni⁽²⁾ venne descritta una nuova sostanza estratta dal legno di lapacio per distillazione in corrente di vapore, ed alla quale venne dato il nome di lapaconone. Il prodotto corrisponde alla formula $C_{16}H_{16}O_2$, e di esso vennero descritti due polimeri ottenuti per azione degli acidi in condizioni diverse, un bicloro ed un monobromo derivato, ed un prodotto di ossidazione e bromurazione $C_{15}H_{15}BrO_4$, ottenuto per azione del bromo sul lapaconone sospeso in acqua. Con acido nitrico si ottenne acido ftalico. Continuando lo studio del lapaconone, ho tentato, con nuovi mezzi di ossidazione, di trasformare o di scindere la molecola per arrivare a prodotti che potessero portare nuovo contributo alla conoscenza della sua struttura.

TRATTAMENTO CON ACIDO NITRICO.

Il trattamento con acido nitrico diluito alla ebollizione ossida il lapaconone ad acido ftalico, come venne descritto nella 1^a comunicazione; per cercare di ottenere prodotti intermedi di ossidazione, ho tentato di variare le condizioni di esperienza.

Con acido nitrico concentrato a freddo si forma un prodotto giallo, molto probabilmente un miscuglio di prodotti, contenente nitro-derivati e che male si presta ad essere purificato.

Con acido nitrico al 50 %, a caldo, si formano vari prodotti, e principalmente acido ftalico ed acido ossalico; ma, oltre questi, il nitro-derivato di un prodotto di ossidazione, e due sostanze che si hanno con piccolissimo rendimento, e delle quali non potei fare uno studio completo.

Grammi 5 di lapaconone ho fatti cadere rapidamente in 50 cc. di acido nitrico al 50 % e bollente. Si ha una reazione energica, con sviluppo di abbondanti vapori nitrosi; a reazione terminata, ho versato il prodotto in molta acqua fredda, per azione della quale si separano dei piccoli fiocchi di sostanza rossastra. La sostanza rossa ottenuta in 10 preparazioni ho raccolta sopra filtro, e, dopo seccata all'aria, cristallizzai dall'etere acetico, dal quale si separa in minutissimi cristallini rossi brillanti che, dopo due cristallizzazioni, fondono nettamente a 206°; il prodotto ottenuto è il 5 % del lapaconone adoperato. La soluzione dalla quale cristallizzò il prodotto rosso, per

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Direzione generale della Sanità.

⁽²⁾ Rendiconti, serie 5^a, vol. IV, pag. 250; vol. IX, pag. 102 e pag. 314.

evaporazione dell'etere acetico lascia un residuo oleoso che ho sciolto a caldo in benzolo; per raffreddamento della soluzione si separano pochi cristallini di prodotto rosso, e, precipitando con eteri di petrolio, si ottenne piccola quantità di una sostanza bianca che dopo tre cristallizzazioni dalla miscela di benzolo e di eteri del petrolio, si fondeva a 217°.

Le acque madri contenenti l'acido nitrico, dalle quali si è separato il prodotto rosso, vennero concentrate a b. m., sino a che cominciarono a svilupparsi vapori nitrosi; per raffreddamento, si separarono dei cristalli bianchi di acido ftalico. In una prima cristallizzazione ne ottenni 9 grammi; concentrando nuovamente le acque madri, ne ottenni altri 2 grammi. Le ultime acque nitriche, ridotte a piccolissimo volume, più non cristallizzarono: ma, per aggiunta di acqua, intorbidarono, e con acetato di piombo si formò un abbondante precipitato di un sale che riconobbi essere ossalato di piombo.

L'acido ftalico separato, e che era il 22 % del lapaconone adoperato, non si sciolse completamente nel carbonato sodico, ma rimasero, indisciolti, pochi decigrammi di un prodotto bianco, che, ricristallizzato da una miscela di benzolo e di eteri di petrolio, fondeva a 171°. Una analisi di detto prodotto ha portato alla composizione C 62,46, H 4,09; mentre per un composto della formula $C_5H_4O_2$ si calcola C 62,50, H 4,16.

Prodotto rosso p. f. 206°. — Il prodotto è poco solubile nei solventi organici e pochissimo nel benzolo.

Dall'etere acetico si separa in piccoli cristalli di colore rosso vermiglio, splendenti; riscaldato sopra lamina di platino o dentro tubo d'assaggio, esplose leggermente.

- I. Sostanza gr. 0,1968 hanno dato H_2O gr. 0,0753 e CO_2 gr. 0,4281.
- II. Sostanza gr. 0,2152 hanno dato H_2O gr. 0,0935 e CO_2 gr. 0,4683.
- III. Sostanza gr. 0,2520 hanno dato cc. 9,4 di N a 23°,5 ed a 755 mm.

				media	Calcolato per $C_{15}H_{16}NO_6$
H	4,25	4,83	—	4,54	4,29
C	59,32	59,38	—	59,36	59,40
N	—	—	4,29	4,29	4,62

La presenza di un atomo di azoto, il modo di formazione, il comportamento col calore, la colorazione del prodotto rendono ovvio che si tratta di un nitro-derivato, corrispondente ad un prodotto di ossidazione del lapaconone.

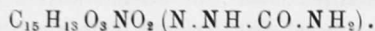
Semicarbazone. — Gr. 0,5 del nitro-derivato descritto ho sciolti in circa 500 cc. di alcool a 98°. Alla soluzione bollente vennero aggiunti gr. 0,8 di cloridrato di semicarbazide sciolti in poca acqua, ed ho riscaldato per mezz'ora alla ebollizione in apparecchio a ricadere. Già a caldo si separarono dei cristalli aghiformi sottili, di colore giallo che andarono aumentando col

raffreddamento. Raccolto il prodotto e ricristallizzato dall'alcool, mantenne lo stesso aspetto [e fondeva a 260° decomponendosi; è poco solubile in alcool, acetone ed etere di petrolio; è un po' più solubile in benzolo ed etere acetico.

Sostanza gr. 0,254 hanno dato N cc. 33,4 a 14° ed a 769,2 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3NO_2$
N %	15,47	15,55

Il prodotto è quindi il mono-semi-carbazone del nitro-derivato, ed ha la formula



Azione dell'anidride acetica. — Ho riscaldato alla ebollizione in apparecchio a ricadere, per 1 ora, gr. 0,5 di nitroderivato con un piccolo eccesso di anidride acetica; la sostanza si sciolse, ed il colore rosso della soluzione andava mano mano diventando giallo e poi giallo-bruno. Dopo raffreddamento, trattando con soluzione di carbonato sodico si separò una sostanza cristallina gialla, la quale cristallizzò, dall'alcool diluito, in squamette che fondevano a 116°-117°.

Sostanza gr. 0,1814 hanno dato H_2O gr. 0,0629 e CO_2 gr. 0,4179.

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{15}NO_6$
H	4,34	3,97
C	62,66	62,38

Per un blacetil-derivato si calcola % H 4,39 e C 56,33; per un monoacetil-derivato si calcola H 4,34 e C 59,12. L'azione dell'anidride acetica non è stata solo quella di acetilare, ma probabilmente è stata pure disidratante; e la composizione del prodotto è quella di un monoacetilderivato meno una molecola di acqua ($C_{15}H_{12}O_4NO_2.CO.CH_3$) H_2O , per il quale si calcola H 3,97 e C. 62,38.

Ossidazione del lapaconone con anidride cromica. — Gr. 2 di lapaconone vennero sciolti in acido acetico glaciale; alla soluzione bollente venne aggiunta, a piccole porzioni, la soluzione di 4 gr. di anidride cromica in 80 grammi di acido acetico, mantenendo il liquido ad ebollizione. Terminata l'ossidazione, ho aggiunto acqua e scacciato tutto l'acido acetico; trattai con etere, dal quale per evaporazione si separò acido ftalico, che riconobbi al punto di fusione, alla trasformazione in anidride.

Ossidazione del lapaconone con bicromato sodico. — L'ossidazione del lapaconone con bicromato sodico procede diversamente, a seconda che si opera a caldo od a freddo. Aggiungendo la soluzione acquosa di bicromato sodico alla soluzione acetica calda di lapaconone, e riscaldando a bagnomaria, si ha una reazione energica, accompagnata da forte sviluppo di anidride

carbonica; prodotto della reazione è l'acido ftalico accompagnato da piccolissime quantità di una sostanza gialla che si separa trattando con acqua la soluzione acetica. Operai nel modo seguente:

Grammi 5 di lapaconone ho sciolti in 75 cc. di acido acetico glaciale; al liquido ho aggiunto la soluzione di 15 gr. di bicromato sodico in 30 gr. di acqua. Si ebbe un forte riscaldamento, ed un abbondante sviluppo di anidride carbonica che continuò riscaldando a bagnomaria. Trattando con acqua, si separarono pochi fiocchetti di sostanza gialla, solubilissima in tutti i solventi organici, eccetto che negli eteri del petrolio. La soluzione acetica per evaporazione nel vuoto, lasciò un residuo, dal quale, con etere, separai l'acido ftalico.

Se, anziché a caldo, si opera alla temperatura ambiente e si procura di evitare ogni riscaldamento, raffreddando con acqua, la reazione è meno viva e si ottengono prodotti diversi.

Ho aggiunto alla soluzione acetica di lapaconone (5 gr. in 75 cc.) la soluzione acquosa di bicromato sodico (15 gr. in 30 cc. di acqua). Si formarono dei fiocchetti gialli, e si separò una sostanza spugnosa bianca, che talora si raggrumava in una unica pallottola; filtrando traverso lana di vetro, separai la sostanza solida dalla soluzione. La sostanza spugnosa bianca, polverizzata grossolanamente, si purificò dal prodotto giallo che la inquinava, lavandola con alcool.

Trattando con acqua il liquido acetico rosso-bruno, si ottenne una sostanza gialla leggera che separai per filtrazione dalla soluzione, dalla quale, dopo evaporazione, trattando con etere, asportai acido ftalico.

La soluzione bianca, lavata con alcool, fondeva verso 210°, e cristallizzò dall'etere acetico in piccoli prismetti bianchi splendenti, che, dopo poche cristallizzazioni, fondevano a 258°. Nel benzolo, a caldo, è più solubile che non nell'etere acetico, e per raffreddamento si depone in croste formate da piccoli cristalli bianchi prismatici che hanno tendenza a riunirsi a V, fondenti a 257°-258°. Nel carbonato sodico il prodotto si scioglie a caldo, ma per raffreddamento si separa inalterato. Per azione dell'acqua bollente non si altera.

I. Sostanza gr. 0,3096 hanno dato H₂O gr. 0,1862 e CO₂ gr. 0,8834.

II. Sostanza gr. 0,3470 hanno dato H₂O gr. 0,2022 e CO₂ gr. 0,9894.

	Trovato		Calcolato per (C ₁₂ H ₁₀ O ₂) _n
	I	II	
H	6,68	6,47	6,41
C	77,81	77,77	77,61

Il peso molecolare venne determinato col metodo crioscopico, adoperando come solvente il bromoformio.

Concentrazione della soluzione	1,95
Abbassamento	0°,595
Peso molecolare	4.71

Il peso molecolare calcolato per la formula $(C_{13}H_{13}O_2)_2$ è 402.

Azione dell'anidride acetica sul prodotto di ossidazione. — Gr. 2 di prodotto, fondente a 258° , ho trattato con anidride acetica in eccesso, riscaldando alla ebollizione in apparecchio a ricadere per 2 ore. Dopo raffreddamento, ho decomposto con acqua l'eccesso di anidride acetica; il prodotto che si separa cristallizza dall'etere acetico in cristallini splendidi, simili alla sostanza primitiva, ma che fondono a $225^\circ-226^\circ$.

Sostanza gr. 0,3478 hanno dato H_2O gr. 0,2010 e CO_2 gr. 0,9497.

	Trovato	Calcolato per $(C_{13}H_{13}O_2COCH_3)_2$
H	6,33	6,19
C	74,43	74,07


per $[C_{13}H_{11}O_2(COCH_3)_2]_2$ si calcola H 5,96 e C 71,57; operando con anidride acetica in tubo chiuso a 160° , e con cloruro di acetile a ricadere, non arrivai ad avere prodotto più acetilato.

Trattamento con acido nitrico diluito del prodotto di ossidazione. — Gr. 2 del prodotto fondente a 258° ho trattato a ricadere con 150 cc. di acido nitrico al 20 %; la reazione ho eseguita aggiungendo mano mano la sostanza all'acido bollente ed aggiungendone una nuova porzione quando la precedente era completamente sciolta. Evaporato l'acido, rimane un residuo di acido ftalico inquinato con poca sostanza gialla.

Il prodotto giallo, che si forma pure nella ossidazione con acido cromico, è solubilissimo in tutti gli ordinari solventi organici, eccetto che negli eteri di petrolio. Si tratta forse di un miscuglio che non si presta ad essere purificato. Nè mi diede buoni risultati la purificazione dei prodotti che si ottengono con anidride acetica e con fenil-idrazina.

In una prossima comunicazione riferirò sui risultati della ossidazione del lapaconone con permanganato potassico.

La ossidazione del lapaconone con acido nitrico porta, nelle condizioni descritte, alla formazione di acido ossalico, di acido ftalico e del nitro-derivato $C_{15}H_{13}O_4 \cdot NO_2$. L'acido ossalico potendosi ottenere pure per ossidazione dell'acido ftalico, non porta alcun contributo alla conoscenza della struttura del lapaconone. L'acido ftalico già venne ottenuto per ossidazione con acido nitrico diluito; però, in quel caso, si ebbe un rendimento del 10 %, mentre nelle nuove condizioni di esperienza sono arrivato al 22 %.

La formazione di acido ftalico porta ad ammettere che nel lapaconone sia contenuto il gruppo: . La facilità poi con la quale l'acido ftalico si forma per ossidazione del lapaconone, e gli elevati rendimenti che si hanno, trovano riscontro nella ossidazione dei derivati della naftalina. Il nitro-der-

rivato $C_{15}H_{13}O_4.NO_2$ è un nitro-diossi-chinone e corrisponde al composto $C_{15}H_{15}BrO_4$ ottenuto per azione del bromo sul lapaconone sospeso in acqua. Entrambi si possono ritenere derivati dal diossichinone $C_{15}H_{14}O_4$: il primo per nitrurazione, il secondo per addizione di acido bromidrico. Una tale ipotesi venne avvalorata nella precedente comunicazione dal fatto che il bromoderivato più non assorbe iodio, come il lapaconone, e non deve quindi, come questo avere il doppio legame.

La ossidazione con acido cromico porta alla formazione di acido ftalico, e con bicromato sodico si ottiene acido ftalico a caldo, ed il prodotto ($C_{13}H_{13}O_2$)₂ a freddo, nel quale almeno due atomi di ossigeno sono sotto forma di anidride.

Il nuovo prodotto, polimero di un composto a 13 atomi di carbonio, tenendo conto della facilità di polimerizzarsi del lapaconone, in relazione al doppio legame, lascia supporre che l'ossidazione sia avvenuta in corrispondenza di detto doppio legame.

Chimica fisica. — *Su l'indice di rifrazione dei miscugli binari.* (Replica al sig. Schwers). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Alcuni mesi fa, il sig. Schwers ha pubblicato in questi Rendiconti ⁽¹⁾ due Note su questo argomento, nelle quali, dopo aver risposto ad alcune mie critiche precedenti, dichiara di non voler più tornare sulla questione. Tale deliberazione corrisponde anche al mio modo di pensare, poichè non trovo nè piacevole nè utile il continuare ulteriormente in una discussione nella quale (e sarà magari anche per colpa mia) le divergenze, invece di schiarsi, pare che si vadano accumulando.

Anche in quelle due ultime Note del mio egregio contraddittore, difatti, si trovano giudizi e affermazioni su cui io non posso trovarmi d'accordo con lui. Nella presente Nota mi limiterò perciò a rettificarli, senza più discutere dell'argomento principale, sul quale, da una parte e dall'altra, si sono ormai portati argomenti sufficienti a porre in chiaro i rispettivi punti di vista.

Non mi occuperò quindi delle considerazioni esposte nelle prime pagine dal sig. Schwers (pp. 447-449, loc. cit.) e che contengono nuovi schiarimenti sul suo modo di calcolare l'indice teorico; mi occuperò piuttosto dell'attribuzione a me fatta di una formula che l'A. chiama « assai complicata » (pag. 450). Invero non avrei difficoltà ad assumerne la responsabilità in mancanza di altri; ma il fatto è che essa fu già usata dal Pulfrich, e si ricava assai semplicemente sommando fra loro le due formule a pag. 753, linea 12,

(¹) Rend. Acc. Lincei, 22, 1 (1913), pp. 447-452 e 513-547.