

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

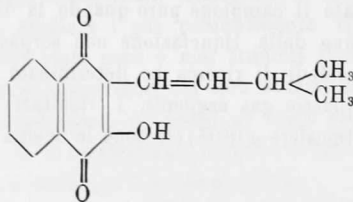
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'acido lapacico* (\*).  
Nota di LYDIA MONTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

L'acido lapacico è una sostanza gialla, contenuta nel legno di lapacho o taigu (una bigoniacea che cresce nel sud-America) ed in altre varietà di legni.

Il prof. Paternò (\*), nel 1882, determinò la sua composizione, che trovò corrispondente alla formula  $C_{15}H_{14}O_3$ , ed in seguito ad un accurato studio gli attribuì la formula di costituzione seguente:



Su questo acido, e sopra alcuni dei suoi derivati, ho fatto alcune esperienze di riduzione, che descrivo in questa Nota.

L'acido lapacico, d'accordo con la formula sopra scritta, in soluzione alcoolica, in presenza di nero di Pd, addiziona due atomi di idrogeno, trasformandosi nel corrispondente idrochinone scolorato, il quale, in contatto dell'ossigeno dell'aria, subito si riossida per dare il chinone corrispondente (acido lapacico). In queste condizioni, il doppio legame della catena amilenica non viene idrogenato, probabilmente per l'influenza negativa che esercita l'ossidrilico fenico.

Quando questo ossidrilico è eterificato, come nel *monoacetil-derivato*, allora viene assorbita una quantità di idrogeno, corrispondente a quattro atomi per  $C_{17}H_{16}O_4$ . Due atomi di idrogeno trasformano la catena amilenica in catena amilica; due, invece, riducono il chinone in idrochinone e vengono perduti di nuovo, quando il prodotto di riduzione viene a contatto dell'aria. Infatti, il prodotto, che si può isolare dopo l'idrogenazione, è una sostanza cristallina di color giallo canario fusibile a 74-75°, la quale, dis-

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

(\*) Paternò, Gazz. ch. ital., 12, 337 (1882).

seccata nel vuoto, ha dato all'analisi risultati concordanti con la formula di un biidroderivato.

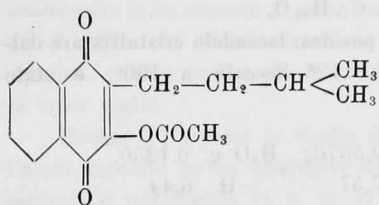
Sostanza g. 0,3033: CO<sub>2</sub> g. 0,7945; H<sub>2</sub>O g. 0,1692

Donde % trovato C 71,44 H 6,20

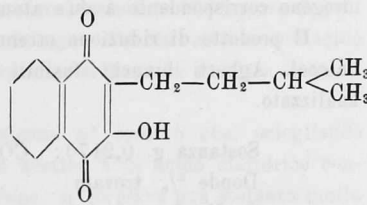
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> calcolato C 71,33 H 6,29

Questo prodotto di riduzione è un chinone; in presenza di nero di Pd, assorbe a sua volta due atomi di idrogeno, che perde poi subito all'aria.

A questa sostanza si dovrà dunque attribuire la formula di costituzione (II)



II



III

Il prodotto che si ottiene saponificandola, con soluzione acquosa di idrato potassico, è un acido *biidrolapacico* della formula (III). Purificato per cristallizzazione dall'alcool diluito, si presenta in magnifici aghetti gialli fusibili a 87-89°. All'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2145: CO<sub>2</sub> g. 0,5802; H<sub>2</sub>O g. 0,1265.

Donde % trovato C 73,77 H 6,60

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> calcolato C 73,77 H 6,55

Altri prodotti di riduzione ho ottenuti sottoponendo alla riduzione acetilante l'acido lapacico e il suo derivato monoacetilico.

Riscaldando a ricadere, con una piccola fiamma, l'acido lapacico (g. 1) sciolto in anidride acetica (cc. 20) con polvere di zinco (g. 10), la soluzione, colorata intensamente in giallo, in pochi minuti si decolora completamente. Si filtra e si decompone con acqua il filtrato; si deposita così una sostanza oleosa giallastra, che in breve solidifica. Questo prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi fusibili a 138-140°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2407: CO<sub>2</sub> g. 0,6022; H<sub>2</sub>O g. 0,1272.

Donde % trovato C 68,23 H 5,90

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> calcolato C 68,04 H 5,96

Questo prodotto, che ho potuto ottenere così facilmente con la riduzione acetilante è identico, in tutte le sue proprietà, al *triacetil-derivato dell'a-*

*cido idrolapacico*, che il prof. Paternò e Minunni<sup>(1)</sup> avevano preparato con tanta difficoltà, trattando con anidride acetica il prodotto ottenuto, per riduzione dell'acido lapacico con zinco e potassa, operando fuori del contatto dell'aria.

La medesima sostanza ho potuto ottenere ancora per riduzione acetilante dal monoacetil-derivato, operando nello stesso modo sopra descritto.

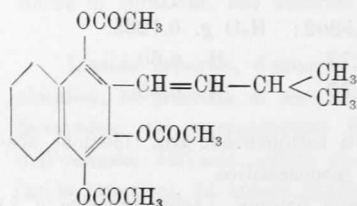
È interessante di far notare, che, con la riduzione acetilante, il doppio legame della catena amilenica rimane inalterato.

Infatti l'acido triacetil-biidrolapacico, a cui spetta la formula (IV), in soluzione alcoolica, in presenza di nero di Pd, assorbe una quantità di idrogeno corrispondente a due atomi per  $C_{21}H_{22}O_6$ .

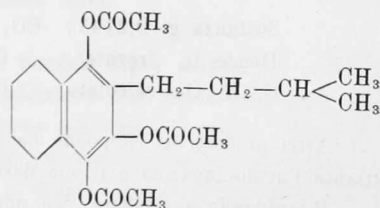
Il prodotto di riduzione ottenuto si purifica, facendolo cristallizzare dall'alcool. Aghetti bianchi fusibili a 110-112°. Seccato a 100°, è stato analizzato.

Sostanza g. 0,2170:	CO <sub>2</sub> g. 0.5376;	H <sub>2</sub> O g. 0.1250.
Donde % trovato	C 67,57	H 6,44
C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> calcolato	C 67,8	H 6,4

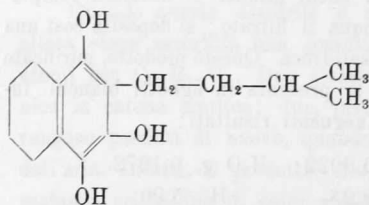
Questa sostanza, per il modo con cui è stata preparata, deve avere dunque la formula (V), cioè deve essere un *triacetil-derivato dell'acido tetraidro-lapacico* della formula (VI).



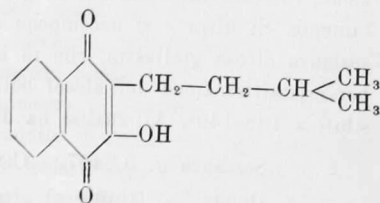
IV



V



VI



VII

<sup>(1)</sup> Paternò e Minunni, Gazz. ch. ital., 19, 601 (1889).

Questo acido tetraidrolapacico però non si può isolare, perchè si ossida immediatamente.

Quando si saponifica con potassa il suo triacetil-derivato, fusibile a 110-112°, si forma invece l'acido biidrolapacico giallo, fusibile a 87-89°, che ho già descritto (formula VII).

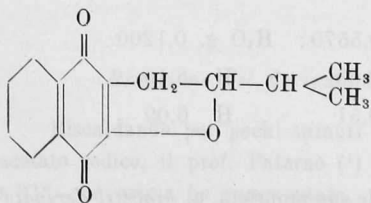
*Riduzione dei lapaconi.*

Fin dalla sua prima Nota sui derivati dell'acido lapacico, il prof. Paternò (1) fece notare che per azione dell'acido solforico l'acido lapacico viene trasformato in un isomero di color rosso aranciato, fusibile a 156°, privo di proprietà acide, che chiamò lapacone. Facendo agire l'acido nitrico sull'acido lapacico, osservò inoltre che insieme col lapacone si formava un'altra sostanza di color giallo.

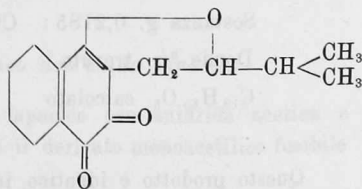
Hooker (2) riprese lo studio del lapacone ed esservò che, sciogliendo l'acido lapacico in un miscuglio di acido acetico e di acido cloridrico concentrato e riscaldando su b. m. la soluzione, si formava una sostanza gialla fusibile a 116-117°, pure isomera dell'acido lapacico, anch'essa priva di proprietà acide.

Egli fece notare inoltre che questa sostanza è identica alla sostanza gialla che il prof. Paternò aveva ottenuta per azione dell'acido nitrico.

Per spiegare la differenza fra questi due isomeri e l'acido lapacico, Hooker, accettando la formula dell'acido lapacico quale era stata data dal prof. Paternò, ammise che il lapacone giallo fosse un derivato dell' $\alpha$ -naftochinone (della formola VIII) e lo chiamò  $\alpha$ -lapacone, mentre il lapacone rosso sarebbe, secondo Hooker, un derivato del  $\beta$ -naftochinone (della formula IX) e lo chiamò  $\beta$ -lapacone.



VIII



IX

Queste due formule sono bene in accordo col comportamento chimico dei lapaconi, e sono comunemente accettate.

Dopo aver fatto le descritte esperienze sopra l'acido lapacico, volli estenderle ancora ai lapaconi.

(1) Paternò, Gazz. ch. ital., 12, 337 (1882).

(2) Hooker Soc., 61, 611 (1892).



Nel ripreparare questi due composti, ho osservato che la natura dell'acido minerale, che si fa agire sull'acido lapacico, non ha, come si poteva supporre dalle esperienze precedenti, influenza specifica sulla formazione dell'uno o dell'altro lapacone, ma che questa formazione dipende soltanto dalla temperatura a cui si opera.

Infatti, facendo agire l'acido solforico a caldo sull'acido lapacico, ho potuto constatare la formazione dell' $\alpha$ -lapacone; e inversamente, per azione dell'acido cloridrico a freddo, ho notato che si forma  $\beta$ -lapacone.

In verità si ottengono generalmente delle mescolanze nelle quali prevale l' $\alpha$ -lapacone o il  $\beta$ - secondo la temperatura.

In soluzione alcoolica, i due lapaconi, in presenza di nero di Pd, assorbono un volume di idrogeno corrispondente a due atomi per  $C_{15}H_{14}O_3$ .

Quando però le soluzioni scolorate dei prodotti di riduzione, così ottenuti, vengono in contatto dell'aria, subito si colorano di nuovo; facendo distillare l'alcool, si riottengono i lapaconi inalterati.

Questo comportamento va bene d'accordo con le formole sopra scritte per questi composti, formole nelle quali non sono doppi legami capaci di aggiungere stabilmente idrogeno. L'idrogeno assorbito in presenza di Pd, non fa altro che trasformare questi due chinoni nei corrispondenti idrochinoni, i quali all'aria si riossidano immediatamente.

Prodotti di riduzione stabili ho invece ottenuto tanto dall' $\alpha$ - quanto dal  $\beta$ -lapacone, sottoponendoli alla riduzione acetilante.

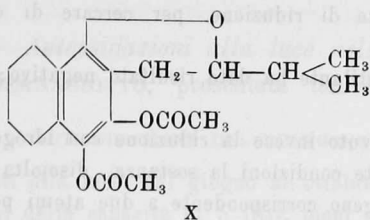
Il  $\beta$ -lapacone (lapacone rosso fusibile a  $156^\circ$ ), riscaldato con anidride acetica e polvere di zinco, dà origine ad una sostanza che, purificata per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi fusibili a  $160-162^\circ$ . All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2185:	CO <sub>2</sub> g. 0,5570;	H <sub>2</sub> O g. 0,1200.
Donde % trovato	C 69,63	H 6,10
C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> calcolato	C 69,51	H 6,09

Questo prodotto è identico, in tutte le sue proprietà, al *biacetil-derivato dell'idro- $\beta$ -lapacone*, che il prof. Paternò e Minunni <sup>(1)</sup> avevano preparato, per azione dell'anidride acetica sulla sostanza ottenuta, riducendo il lapacone con sodio e alcool, operando fuori del contatto dell'aria.

A questo composto, in accordo con la formola soprascritta per il  $\beta$ -lapacone, dovrà attribuirsi la formola di costituzione (X)

<sup>(1)</sup> Paternò e Minunni, Gazz. ch. ital., 19, 611 (1889).



Dall' $\alpha$ -lapacone (lapacone giallo fusibile a 116-117°) con la riduzione acetilante, nelle medesime condizioni, ho ottenuto un prodotto, che, cristallizzato dall'alcool, si ha in aghetti bianchi che fondono a 170-172°.

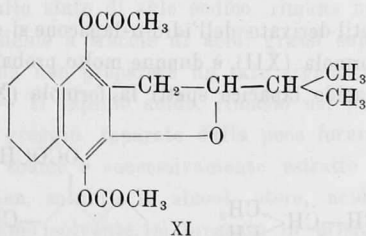
La sostanza è stata seccata a 100° e analizzata.

Sostanza g. 0,2138: CO<sub>2</sub> g. 0,5447; H<sub>2</sub>O g. 0,1158.

Donde % trovato C 69,61 H 6,06

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> calcolato C 69,51 H 6,09

A questo *biacetil-derivato dell'idro- $\alpha$ -lapacone*, ottenuto dall' $\alpha$ -lapacone della formola (VIII), si deve dare la formola di costituzione (XI):



*Riduzione del derivato biacetilico dell'acido lapacico.*

Riscaldando per pochi minuti l'acido lapacico con anidride acetica e acetato sodico, il prof. Paternò (1) ottenne il derivato monoacetilico fusibile a 81°, che prima ho rammentato.

Prolungando il riscaldamento per circa un quarto d'ora, notò che si forma invece un composto differente, fusibile a 131-132°. Questo, all'analisi, dà risultati corrispondenti alla formola C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> di un derivato biacetilico dell'acido lapacico. Il peso molecolare (2), determinato col metodo crioscopico, concorda con questa formola. La costituzione di questo derivato biacetilico è però rimasta sempre oscura.

(1) Paternò, Gazz. ch. ital., 12, 337 (1882).

(2) Paternò e Nasini, Gazz. ch. ital., 16, 270 (1886).

Perciò, avendone a disposizione qualche grammo, ho voluto, anche con questo, fare esperienze di riduzione, per cercare di chiarire la sua costituzione.

La riduzione acetilante ha dato risultato negativo; il prodotto è rimasto inalterato.

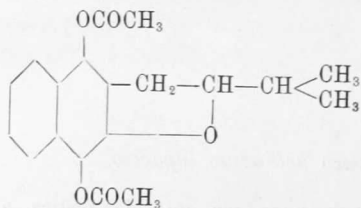
Buon esito ha avuto invece la riduzione con idrogeno in presenza di nero di Pd. In queste condizioni la sostanza, disciolta in alcool, assorbe una quantità di idrogeno corrispondente a due atomi per una molecola di  $C_{19}H_{18}O_5$ .

Il prodotto di riduzione, così ottenuto, si fa cristallizzare dall'alcool. All'analisi dà i seguenti risultati:

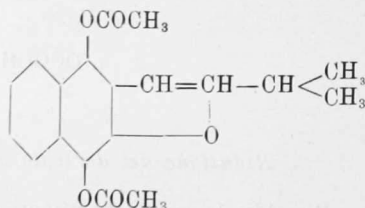
Sostanza g. 0.2180:	CO <sub>2</sub> g. 0.5540;	H <sub>2</sub> O g. 0.1215.
Donde % trovato	C 69,31	H 6,23
C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> calcolato	C 69,51	H 6,09

Questo prodotto di riduzione è in aghetti bianchi, fusibili a 170-172°. Esso ha la stessa composizione centesimale, lo stesso punto di fusione, gli stessi caratteri del biacetil-derivato dell'idro- $\alpha$ -lapacone che sopra ho descritto. Una mescolanza delle due sostanze conserva il punto di fusione 170-172°.

Siccome al biacetil-derivato dell'idro- $\alpha$ -lapacone si deve attribuire, come ho detto prima, la formola (XII), è dunque molto probabile che al cosiddetto biacetil-derivato dell'acido lapacico spetti la formola (XIII)



XII



XIII

cioè una delle formole che già Hooker (1) aveva supposto dovesse assegnarsi a questa sostanza.

(1) Hooker, Soc., 61, 611 (1892).