

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Questi risultati ci sembrano abbastanza soddisfacenti, considerando che, anche nelle determinazioni dei pesi molecolari coi metodi crioscopico ed ebullioscopico, si incorre in errori dello stesso ordine di grandezza: e si noti che nel nostro caso entrano in ginoco numerosi fattori, tutti da determinarsi sperimentalmente; ed entrano tutti (meno il volume specifico) nella espressione che dà il peso molecolare, con potenze superiori ad uno, cosa che accresce di molto l'influenza degli errori. Tuttavia noi crediamo che, con determinazioni numerose ed accurate, si potrà arrivare a risultati ancor più precisi.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della metilvanillina, e sopra un nuovo prodotto di condensazione* ⁽¹⁾. Nota preliminare di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER ⁽²⁾.

In prosecuzione di alcune ricerche sui derivati dell'*isolinile* ⁽³⁾ ho avuto occasione di occuparmi, alcuni anni or sono, dei prodotti di condensazione e di ossidazione della metilvanillina: e precisamente ho potuto preparare una certa quantità di *veratrilico* e di *veratroino*, seguendo le prescrizioni ben note per la preparazione degli analoghi derivati del benzile e della benzoina. Alcun tempo dopo ripresi il lavoro per tentare la sintesi dell'*acido veratrilico*, corrispondente al benzilico, e mi venne incidentalmente sott'occhio una pubblicazione di P. Fritsch ⁽⁴⁾, in cui si trovava la descrizione del veratroino e del veratrilico, preparati a tutt'altro scopo, con processi poco diversi da quelli usati da me. Potei così constatare la identità dei risultati e, tra altro, il curioso comportamento del veratroino, il quale, contrariamente a quanto accade per i suoi analoghi, non si è potuto ottenere cristallizzato. È inutile che io elenchi in questo luogo i tentativi da me fatti per ottenere questo corpo allo stato cristallino; mi riservo di descrivere per esteso tutti questi derivati e le loro caratteristiche altrove, quanto prima, e mi limito ad accennare qui alla preparazione dell'*acido veratrilico*, per dire di una interessante reazione di trasformazione riscontrata da me accidentalmente nel corso delle numerose ricerche, e per quanto so, per la prima volta in questo gruppo di composti.

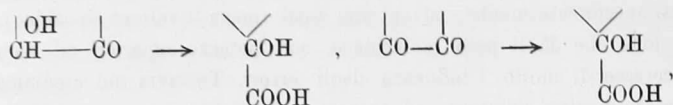
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano e nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 28 ottobre 1915.

⁽³⁾ Körner e Vanzetti, *Ricerche sopra l'olinile* (Memorie d. R. Accad. dei Lincei, 1911).

⁽⁴⁾ *Synthese in der Isochinolinreihe* (Lieb. Ann., 329, pp. 37-65, an. 1903).

L'acido veratrilico (3-4, 3'-4'-tetrametossibenzilico) non si ottiene così facilmente dai suaccennati composti a funzione chetonica, secondo la nota trasposizione e ossidazione:



come avviene per il benzile, l'anisile, il piperonile ed altri, in cui la reazione è poco meno che quantitativa; ma sembra che la molecola, con la introduzione di nuovi metossili, sia divenuta più inerte rispetto a quella reazione e più adatta invece ad altre trasformazioni, a tutta prima imprevedute.

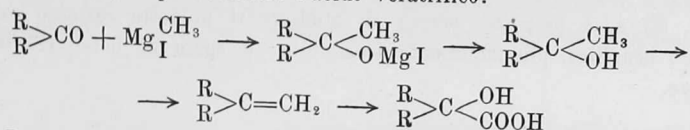
Per esempio, mentre il benzoino si trasforma direttamente in acido benzilico per semplice azione di una corrente d'aria, in presenza di alcali a caldo [Klinger ⁽¹⁾], il veratroino si ossida quantitativamente a veratrilico e l'ossidazione non procede oltre. Anche il trattamento del veratrilico con potassa acquosa, col metodo indicato da M. Marx per l'esametossibenzile ⁽²⁾, non conduce a migliori risultati, perchè neppure dopo 20 ore di ebollizione il veratrilico accenna minimamente a passare in soluzione. Solo l'aggiunta di alcool, o, meglio, il trattamento diretto del veratrilico con soluzione alcoolica di idrato potassico, permette il passaggio in soluzione, in seguito a contatto prolungato a caldo. Anche in questi casi, però, il rendimento è lungi dall'essere quantitativo; tuttavia l'acido si ottiene subito allo stato di sufficiente purezza, in piccoli gruppi di mammelloni bianchi, o in bellissimi aghi setacei, lunghi più di un centimetro, disposti a sfera. Il punto di fusione loro è [a circa 68°; a 105° avviene una parziale scomposizione (eliminazione d'acqua) e a 150° s'inizia un imbrunimento, che va aumentando con l'elevarsi della temperatura. All'analisi la molecola organica si mostra idratata: la composizione corrisponde cioè a C₁₈H₂₀O₇ · H₂O.

Con la speranza di trovare una via più acconcia per la preparazione di questa sostanza, ed avendo un po' di acido veratrilico gentilmente cedutomi dal prof. Koerner, è preparato del veratrofenone (3, 4, 3', 4'-tetrametossibenzofenone: punto di fus. 144°.5) attraverso il cloruro di veratroile (fondente a 70-71°), che fu combinato con una molecola di veratrolo, in presenza di AlCl₃. Dal veratrofenone, per addizione di ioduro di Mg-metile, è preparato il dive-

⁽¹⁾ Ber. d. d. Ges., 19, pag. 1868. — Secondo Biltz e Wienands (Lieb. Ann., 308, pag. 11), anche l'anisile, in presenza di potassa e in corrente d'aria, si trasforma in acido anisilico.

⁽²⁾ Lieb. Ann., 263, pag. 255.

ratrilmethylcarbinolo (punto di fus. 95-96°) e il diveratriletilene, dal quale, per ossidazione, si può ottenere l'acido veratrilico:



Descriverò, in altro luogo, anche queste sostanze; mi basti dire, per ora, che questa via non si mostrò conveniente per la preparazione dell'acido veratrilico, e dovetti perciò ricorrere ancora al veratrilico ed ebbi così occasione di studiarne meglio il comportamento verso l'idrato potassico a fusione. Questa reazione dà, per l'acido benzilico e per l'anisilico, dei rendimenti abbastanza elevati; meno per il piperilico. Col veratrilico le cose vanno ancor peggio; tanto che si può avere in prevalenza formazione di acido veratrico. I rendimenti variano inoltre, in sommo grado, col variare della temperatura alla quale si fa la fusione, e possono intervenire contemporaneamente delle trasformazioni più complicate, per le quali la massa assume una colorazione più scura e si ottengono sostanze di aspetto resinoso. Da queste sostanze resinose, per azione successiva di vari solventi, sono riuscito ad isolare una sostanza giallo-arancio, che cristallizza in laminette dall'aspetto dell'azobenzolo. Su di essa è tentato alcune prove, che mi hanno condotto a constatazioni molto interessanti. Essa è insolubile nell'acqua e nelle soluzioni alcaline calde, o fredde; solubile nei solventi organici. È sublimabile. Lasciata ricristallizzare dall'acido acetico, si deposita in bellissimi aghetti rosso-bruni lucenti; i quali alla temperatura di 110-120° si ritrasformano nel composto giallo aranciato fondente a 198°. Con acido solforico concentrato freddo dà una bella colorazione verde-azzurra, che in pochi minuti si muta in una colorazione rosea e, in seguito a diluizione spontanea, o provocata, dà luogo a un intorbidamento rossiccio, dovuto al riprecipitarsi della sostanza allo stato di polvere. Colorazioni simili sono date dal veratrilico e dall'acido veratrilico.

Da una prima analisi risulterebbe che la sua composizione è molto prossima a quella del veratrilico, con un po' meno d'idrogeno. L'aspetto ed il comportamento chimico fanno pensare ai derivati di nuclei condensati, tipo fenantrene, o antracene. Parrebbe trattarsi cioè del fenantrenchinone, o dell'antrachinone corrispondente; più probabilmente del secondo, perchè non si à, con o-fenilendiammina la nota reazione delle chinossaline⁽¹⁾; è inoltre da notarsi che per ossidazione non si è ottenuto l'acido deidroveratrico corrispondente, noto⁽²⁾, e d'altra parte il composto è perfettamente indifferente all'azione di SO₂ e dei bisolfiti alcalini.

Supposto che non si tratti di un composto proveniente da parziale smetilazione, il che è poco vero simile, credo che si potrà ricercare l'analogo

(¹) G. Körner, Atti Ist. lombardo, giugno 1881; O. Hinsberg, Ber. XVII, 318 (1884);
 e G. Körner, Rend. Acc. Linc., VIII, 219, transunti.

(²) Herissey e Doby, Centralbl., 1909, II, pag. 1807.

nella resina rossa che si ottiene dalla scomposizione termica dell'acido benzilico, dalla quale non credo si siano mai potute isolare sostanze cristallizzate⁽¹⁾. Mi sono proposto, perciò, di studiare il prodotto resinoso rosso dell'acido benzilico, più facilmente accessibile; e spero di poter riferirne tra breve.

Microbiologia. — *Ulteriori ricerche sull'attività proteolitica dei fermenti lattici.* II. *L'influenza del substrato* ⁽²⁾. Nota del prof. COSTANTINO GORINI, presentata dal Socio G. BRIOSI ⁽³⁾.

Nell'anno 1907 ⁽⁴⁾, descrivendo un tipo di batterio acido-presamigeno isolato dalle mammelle vaccine, davo il primo esempio di un fermento lattico il quale rivelava il proprio potere proteolitico solamente nelle culture in latte e non nelle culture in gelatina. Nell'anno 1910 ⁽⁵⁾, descrivendo un tipo di cocco acido-presamigeno isolato dal formaggio, davo un secondo esempio di mancata corrispondenza proteolitica fra le culture in gelatina e le culture in latte di un medesimo fermento lattico. Venni così a mettere sull'avviso che la incapacità di liquefazione della gelatina non fornisce un criterio bastevole per escludere l'azione peptonizzante di un dato fermento lattico sulla caseina ⁽⁶⁾. Dimostrai, peraltro, che tale diverso comportamento non è attribuibile ad una differenza fra l'enzima proteolitico agente sulla gelatina e quello agente sulla caseina; infatti, se si prende della gelatina sterile, la si fonde, la si addiziona di qualche goccia di lattocultura peptonizzata dei suddetti batteri, la si mette solo per qualche ora alla temperatura di digestione, e la si riporta poi alla temperatura ambiente od anche in ghiaccio, essa, a differenza della gelatina di controllo, non risolidifica più, dando così segno indubbio che la sua peptonizzazione è avvenuta in grazia dell'enzima proteolitico che era contenuto nella lattocultura aggiunta ⁽⁷⁾.

A spiegazione del non parallelismo della gelatinocultura colla lattocultura io addussi allora la deficiente attitudine eugenesica della gelatina verso quei tipi di batteri, i quali effettivamente nella gelatinocultura si sviluppavano

⁽¹⁾ A. Jena, Ber., II (1869); Nef, Lieb. Ann., 298, pag. 241.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di batteriologia della Scuola superiore di agricoltura di Milano.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 ottobre 1915.

⁽⁴⁾ Gorini C., Il *Bacillus minimus mammae*, in Rendic. Ist. lomb. sc. e lett., 1907, pag. 947; 1908, pag. 122.

⁽⁵⁾ Gorini C., *I cocci acido-presamigeni del formaggio*, in Rendic. R. Acc. Lincei, 1910, pag. 150.

⁽⁶⁾ Le mie ricerche furono poi confermate da vari autori, fra cui S. H. Ayers di Washington (28° Annual Report of the Bureau of animal industry of the U. S. Department of agriculture, 1911, pag. 229).

⁽⁷⁾ Ved. anche il mio lavoro *Sui presami animali e microbici*, in Rend. R. Ist. lomb. sc. e lettere 1908, XLI, pag. 117.