

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

Chimica. — *Intorno ad un isomero della Frassetina e derivati di esso* (1). Nota del dott. PIETRO BIGINELLI, presentata a nome del Socio KOERNER.

« Come è stato dimostrato nella Nota intorno alla costituzione della frassina e frassetina (2), quest'ultima è un primo rappresentante di una cumarina derivante da un fenol tetravalente. Nella reazione del Pechmann tra fenoli ed acido malico vi ha un mezzo di giungere alla sostanza madre della frassetina e ai suoi isomeri impiegando come fenoli le tre tetraossibenzine isomere; mentre la reazione scoperta da Pechmann e Duisburg, che si compie coll'etere acetil-acetico in sostituzione dell'acido malico doveva condurre a derivati analoghi, metilati nella catena laterale. I fenoli tetravalenti, in oggi, sono difficilmente accessibili; un derivato dimetilato di uno di essi, il dimetossilidrochinone, ottenuto la prima volta dal Hofmann nelle sue ricerche intorno al creosoto, si prepara con relativa facilità partendo dall'etere trimetilico del pirogallol come ha fatto vedere il Will (3).

« Dietro invito del prof. Koerner ho intrapreso lo studio del prodotto di condensazione di questo dimetossilidrochinone coll'etere acetil-acetico per giungere in tal modo, per sintesi, a sostanze prossimi parenti della frassetina. La previsione si è verificata e la descrizione dei composti ottenuti forma l'oggetto di questa Nota.

« Lo studio dell'azione dell'acido malico in presenza di acido solforico e di altri disidratanti sopra questo diossimetil-idrochinone non dette fin'ora buoni risultati, la reazione invece dell'etere acetil-acetico va secondo le previsioni, e condusse ai risultati che saranno descritti in appresso, dopo aver accennato al miglior modo della preparazione del dimetossilidrochinone.

« Si sa che il trimetil-pirogallol reagisce violentemente con acido nitrico d. 1,205 e dà due composti diversi, il nitrotrimetil-pirogallol e il diossimetilchinone, il primo dei quali è molto solubile nell'alcool mentre il secondo lo è poco anche nel bollente e quasi affatto nell'alcool freddo. Si ottengono questi due composti in quantità pressochè eguali e con rendimento quasi teorico, nitrando il trimetil-pirogallol in soluzione acetica e precisamente adoperando le proporzioni seguenti:

1 p Trimetil-pirogallol
3 p Acido acetico glaciale
3 p Acido nitrico d. 1,25.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano.

(2) Rendiconti dell'Accademia vol. VII, 2° sem., fasc. 4.

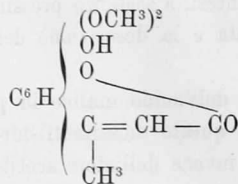
(3) Berichte der chem. Gesellsch. Berlin XXI, p. 608.

« Dopo viva reazione si separano cristalli aghiformi gialli la cui quantità aumenta per aggiunta di molt'acqua. Questi cristalli raccolti e lavati parecchie volte con acqua, dopo asciugati si mettono ripetutamente a bollire con alcool. La parte che rimane indisciolta è diossimetil-chinone quasi puro, mentre le soluzioni alcooliche, concentrate gradatamente lasciano depositare dapprima altre porzioni di diossimetil-chinone puro e successivamente miscele dei due composti, e per ultimo il nitro-composto quasi esclusivamente. Dalle miscele in cui prevale il diossimetil-chinone si esporta più prontamente il nitro-composto mediante trattamento con etere caldo. Le proprietà tutte, tanto fisiche che chimiche, coincidono con quelle descritte dal Will.

« Nella riduzione di questo diossimetil-chinone, l'impiego dell'acido solforoso diede i risultati migliori.

« Trattando tale chinone sospeso in 5-6 volte il suo peso d'acqua a bagno-maria con una rapida corrente di anidride solforosa fino a dissoluzione completa e a colorazione paglierina, ottenni per raffreddamento cristalli aghiformi o scaglie, incolori, fusibili a 159°-160°. All'aria e specialmente allo stato umido imbruniscono prontamente.

β -metil-diossimetil-ossicumarina.



« Si prepara facilmente questa cumarina scaldando fino a dissoluzione gr. 10 di diossimetil-idrochinone in gr. 50 di etere acetil-acetico e aggiungendo a questa soluzione calda gr. 80 di acido solforico concentrato, regolando quest'aggiunta in modo da evitare un'ebollizione spontanea troppo viva, e ciò si ottiene aggiungendo l'acido a piccole dosi in principio e poi andando via via aumentando a misura che la reazione si completa. Dopo due ore di riposo si versa il tutto in ghiaccio e si lascia la miscela a se fino a che l'olio dapprima separatosi si sia trasformato in una polvere cristallina giallognola. Questa si raccoglie su filtro, si lava con acqua fino a reazione neutra o quasi, e poi si fa cristallizzare dall'alcool bollente, il quale fornisce per raffreddamento cristalli tabulari coloriti leggermente in giallo. Il prodotto si ottiene incolore facendolo cristallizzare dalla benzina bollente, nella quale è pochissimo solubile.

« La sostanza, al pari di altre cumarine, si può ottenere impiegando nelle stesse condizioni, in sostituzione dell'acido solforico concentrato, altri

disidratanti e in ispecie il cloruro stannico. Le proporzioni migliori in questo caso sono le seguenti:

a gr. 5 di diossimetil-idrochinone fatto sciogliere in gr. 35 di etere acetil-acetico, si aggiungono in una volta gr. 25 di cloruro stannico.

« In questo caso il rendimento è alquanto inferiore a quello che si ottiene col metodo primo indicato, il quale fornisce il prodotto in quantità quasi teorica se ci si attiene alle prescrizioni indicate, mentre non si forma affatto se si opera nelle condizioni stabilite per preparare altre cumarine.

« Per lenta evaporazione di soluzioni alcooliche di questa cumarina, la si ottenne cristallizzata in tavole rombe fusibili a 191-191,5, le quali per insufficienza di faccie non permisero la misurazione cristallografica.

« Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati:
gr. 0,2928 di sostanza produssero gr. 0,6563 di CO² e gr. 0,1341 di H²O per cui

$$C \% = 61,13$$

$$H \% = 5,08$$

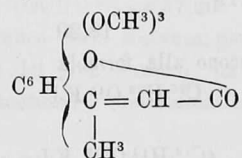
« Questi risultati conducono precisamente alla formola della β -metil-diossimetilossicumarina C¹² H¹² O⁵ per la quale si calcola:

$$C \% = 61,01$$

$$H \% = 5,08$$

« Essa cumarina si scioglie in potassa, colorando la soluzione in giallo. In determinate condizioni di alcalinità e diluizione la soluzione possiede pure un po' di fluorescenza azzurro verde.

β -metil-triossimetilcumarina
e suo composto con joduro potassico.



« Trattando la β -metil-diossimetilossicumarina con un equivalente di potassa sciolta in alcool metilico e uno di joduro di metile, speravo di ottenere esclusivamente della β -metil-triossimetilcumarina, invece ebbi bensì questo composto, ma in piccola quantità; per la maggior parte risultò un composto formato da due molecole di questa β -metil-triossimetilcumarina unite ad una molecola di joduro di potassio. Questo composto è quasi insolubile nei solventi ordinari ad eccezione dell'alcool assoluto bollente; coll'acqua e cogli acidi si scompone in joduro di potassio e β -metil-triossimetilcumarina. Si scompone pure scaldandolo a 222°, fondendo in parte. Cristallizza abbastanza bene dall'alcool assoluto in piccoli prismi misurabili di color giallo chiaro, quasi bianco.

* L'operazione si eseguisce con:
gr. 4 di β -metil-dirossimetilossimarina, gr. 1 di potassa caustica sciolta in alcool metilico e gr. 2,5 di joduro di metile, e il tutto si mette a bollire a refrigerante ascendente con pressione di 15-20 cm. di mercurio per 5-6 ore.

* Si polverizza prima finissimamente la β -metil-dirossimetilossimarina, poi vi si aggiunge la quantità voluta di soluzione di potassa nel mortaio stesso, e dopo aver ben rimescolato e reso in poltiglia, s'introduce in un palloncino colla quantità calcolata di joduro di metile, e si fa bollire dapprima per 3-4 ore. Dopo questo tempo vi si aggiunge ancora qualche goccia di joduro di metile, si fa bollire per altra ora o due e finchè il liquido abbia acquistato reazione neutra o leggermente acida. Si distilla poi via l'alcool e l'joduro di metile in eccesso, si fa bollire il residuo con etere solforico per esportare la β -metil-trirossimetilumarina libera ed il residuo si fa cristallizzare dall'alcool assoluto, dal quale si deposita il composto formato da 2 mol. di β -metil-trirossimetilumarina + 1 mol. di KJ. I prismetti ottenuti analizzati diedero i seguenti risultati:

I gr. 0,3862 di sostanza combustionata con cromato di piombo fornirono gr. 0,6661 di CO_2 e gr. 0,1457 di H_2O ;

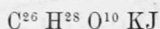
II gr. 0,2425 di sostanza combustionata con calce diedero gr. 0,0821 di Ag J.

III gr. 0,4700 di sostanza scomposta con acqua calda fornirono gr. 0,1641 di Ag J.

* Per cui si ha:

	I	II	III
C % =	47,03		
H % =	4,19		
I % =		18,29	18,86

* Questi risultati conducono alla formola



ossia a quest'altra



formole, per le quali si calcola:

$$\text{C \%} = 46,98$$

$$\text{H \%} = 3,91$$

$$\text{I \%} = 19,12$$

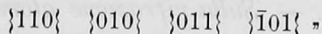
* Questo composto trattato con acqua anche fredda si scompone più o meno lentamente in joduro di potassio e β -metil-trirossimetilumarina. Il prof. Sansoni ha avuto la compiacenza di misurare questi cristalli e mi ha comunicati i seguenti dati:

* trimetossil- β -metilumarina e joduro di potassio.

* Sistema monoclinico

$$a:b:c = 0,5942:1:0,3658 \quad B = 85^\circ.48'$$

forme osservate:



« La β -metil-triossimetilcumarina che si ottiene per la scomposizione con acqua calda, è solubilissima in alcool, meno negli altri solventi. È pure un po' solubile in acqua calda e specialmente se allo stato nascente. In questo caso cristallizza una piccola parte, per raffreddamento dell'acqua, in lunghi aghi, che fondono fra 116°-117° gradi.

« Dall'alcool, invece, anche quella parte in aghi ottenuta dall'acqua, cristallizza in prismi bianchissimi fus. fra 113°-113°,5.

« L'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,2635 di sostanza fornirono gr. 0,6036 di CO² e gr. 0,1393 di H² O da cui

$$C \% = 62,47$$

$$H \% = 5,87$$

« Questi risultati portano alla formola della β -metil-triossimetilcumarina C¹³ H¹⁴ O⁵ per la quale si calcola:

$$C \% = 62,40$$

$$H \% = 5,60$$

« La sostanza si volatilizza parzialmente col vapor d'alcool. Ho determinato inoltre per questa cumarina il numero degli (OCH³) che contiene, col noto metodo di Zeisel, e si ottennero i seguenti risultati:

gr. 0,2598 di sostanza diedero gr. 0,7357 di Ag J da cui si calcola:

$$(OCH^3) \% = 37,35$$

« Questo risultato conduce ancor esso alla vera formola della β -metil-triossimetilcumarina, la quale richiede:

$$(OCH^3) \% = 37,20$$

« Lo studio cristallografico della sostanza, gentilmente eseguito dal sig. dott. Boeris nel laboratorio del prof. Sansoni, ha dato i seguenti risultati:

« trimetossil- β -metilcumarina.

« Sistema monoclinico

$$a:b:c = 0,9187:1:1,2551 \quad \beta = 84^{\circ}19'$$

forme osservate:



Chimica fisica. — *Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

Chimica fisica. — *Sul tiofosgene polimero.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

Queste due Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.