

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

« Io non attribuisco una grande importanza, sino a che non siensi scoperti nuovi fatti, all'aver l'azoto nelle tre basi rifrazioni atomiche multiple: bisognerebbe ammettere che soltanto l'azoto cambi di rifrazione e che invece il gruppo fenile resti inalterato, la qual cosa non è probabile. Può darsi che si tratti qui di una esaltazione nel potere rifrangente dovuta alla vicinanza dei gruppi fenilici: però vi è questo di notevole che l'accrescimento si ha sebbene i gruppi non sieno uniti fra di loro direttamente, ma uniti invece all'azoto: pel solito come è noto questi aumenti anomali si notano quando atomi o gruppi aventi forte potere rifrangente si uniscono direttamente fra loro; anche è da aggiungersi che se fosse causa esclusiva dell'aumento il condensarsi del fenile nella molecola, si avrebbe dovuto avere un aumento notevole per l'introduzione del terzo fenile. Ad ogni modo ho creduto opportuno di pubblicare i risultati delle mie esperienze adesso che questi casi di esaltazione nel potere rifrangente, di *cooperative action* come l'ha chiamata ultimamente l'Armstrong (1), vengono discussi e studiati (2) ».

Chimica. — *Sopra un isomero della Santonina ed un nuovo isomero dell'acido santonosio* (3). Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Le ultime ricerche sopra il nuovo isomero della Santonina, ottenuto da questa per l'azione dell'acido cloridrico, e già da me descritta in un Nota preliminare (4) mi hanno condotto a dei risultati che per la via più diretta confermano quella formola di struttura che il prof. Cannizzaro ha attribuito alla Santonina fondandosi su vari studi fatti in questo Istituto Chimico (5).

(1) Proceedings of the chem. Society, 2 marzo 1893.

(2) Debbo aggiungere che il Brühl studiò, a metildifenilammina per la quale trovò un forte potere rifrangente (Liebig's Annalen CCXXXV, pag. 7) e che il Gladstone studiò pure la stessa sostanza e la confrontò con la benzilanilina, la quale ha un potere rifrangente un pò minore (Journ. Chem. Society LIX, pag. 298).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(4) *Sopra un isomero della Santonina*, Rendiconti R. Acc. Lincei, 2° sem., 1893, pag. 328.

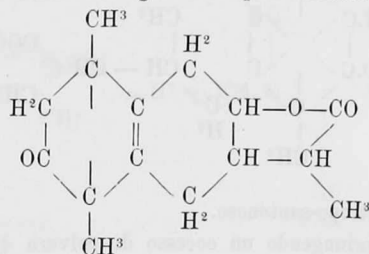
(5) S. Cannizzaro e Carnelutti, *Su due acidi isomeri Santonosio ed Isosantonosio*, Gazz. Chim. it., vol. XII, pag. 393. — S. Cannizzaro, *Sui prodotti di scomposizione dell'acido Santonosio*, Gazz. Chim. ital., vol. XIII, pag. 385. — P. Gucci, *Ricerche sulla Santoninossima e suoi derivati*, Gazz. Chim. ital., vol. XIX, p. 367. — G. Grassi Cristaldi, *Sul Santonin-fenilidrazone, Iposantonina ed Isoiposantonina*, Gazz. Chim. ital., vol. XIX, pag. 382. — P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, *Sopra alcuni derivati della Santonina*, Gazz. Chim. ital., vol. XXII, p. 1°, pag. 1. — S. Cannizzaro e P. Gucci, *Sopra alcuni derivati dell'acido Fotosantonico*. Questi Rendiconti 1892, 2° sem., pag. 149. — G. Grassi-Cristaldi, *Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone*, Gazz. Chim. ital., XXII, parte 2ª, p. 123.

L'analisi elementare del nuovo isomero e la determinazione del peso molecolare col metodo ebolliscopico in soluzione alcoolica conducono alla formola  $C^{15}H^{18}O^3$ . È dunque un vero isomero della Santonina, da cui differisce per tutti i caratteri fisici compreso il potere rotatorio sulla luce polarizzata essendo destrogira, col potere rotatorio specifico di circa  $+112$ ; mentre la Santonina è levogira, col potere rotatorio di  $-173$ .

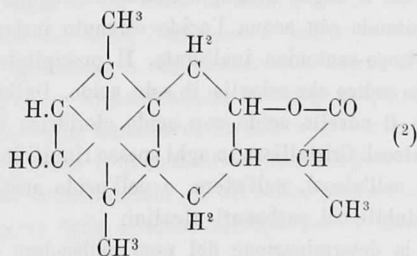
« Ricorderò come l'idrossilammina e la fenilidrazina non hanno alcuna azione su questa nuova sostanza, essa dunque non contiene più il CO chetonico della Santonina, ma invece un ossidrile fenico, infatti dà un derivato acetilico.

« Quest'isomero della Santonina è come quest'ultima il lattone di un ossiacido pochissimo stabile; non si scioglie nei carbonati alcalini, si scioglie negli idrati alcalini ed alcalini terrosi dando i sali dell'ossiacido  $C^{15}H^{20}O^4$ , dei quali ho analizzato quello baritico. Dalla soluzione di questo sale raffreddata, l'acido cloridrico diluito non dà alcun precipitato e l'etere estrae l'ossiacido, che svaporando l'etere rimane prima vischioso e dopo cristallino, ma lasciato a se stesso effiorisce lentamente mutandosi nel lattone.

« Partendo dalla formola assegnata dal prof. Cannizzaro alla Santonina (1)



Quest'isomero della Santonina deve avere la formola seguente:



« Il lato della molecola della Santonina contenente



(1) Questi Rendiconti, 2° sem., 1892, pag. 149.

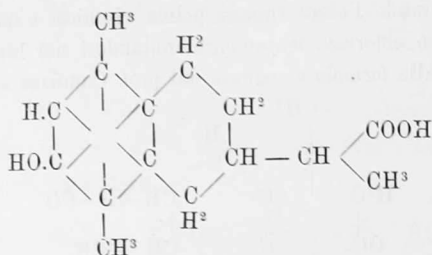
(2) Adopero il modo di Bamberger per indicare l'anello aromatico al solo fine di distinguerlo dall'anello alifatico.

si è mutato per desmotropia in



e così si è formato l'anello aromatico più stabile rimanendo tetraidrogenato perciò aliciclico l'altro anello della naftalina, la nuova sostanza è dunque il lattone dell'acido dimetil-ossitetraidro-ossinaftil-propionico. L'avrei detta Iso-santonina se questo nome non fosse stato già dato ad altro isomero d'ignota costituzione; la chiamerò invece Desmotropo-santonina per esprimere la reazione che le dà origine.

- L'ossiacido di cui è lattone si chiamerà perciò Desmotropo-santoninico.
- L'idrogeno nascente agisce nella Desmotropo-santonina come sopra altri lattoni e forma l'acido dimetil-ossitetraidro-naftil-propionico.



che chiamerò Desmotropo-santonoso.

• Si prepara aggiungendo un eccesso di polvere di zinco ad una soluzione di 1 parte di Desmotropo-santonina in 50 di acido acetico al 72 % e scaldando per più ore a bagno maria, filtrando in seguito la soluzione acetica calda e precipitando con acqua l'acido ottenuto insieme ad una piccola quantità di Desmotropo-santonina inalterata. Il precipitato si tratta con soluzione di carbonato sodico che scioglie il solo acido. Dalla soluzione alcalina filtrata si precipita il novello acido con acido cloridrico e si depura per cristallizzazione dall'alcool. Cristallizza in aghi spesso riuniti in mammelloni, fonde a 175°, è solubile nell'alcool, nell'etere, e nell'acido acetico, insolubile nell'acqua; fa sali solubili coi carbonati alcalini.

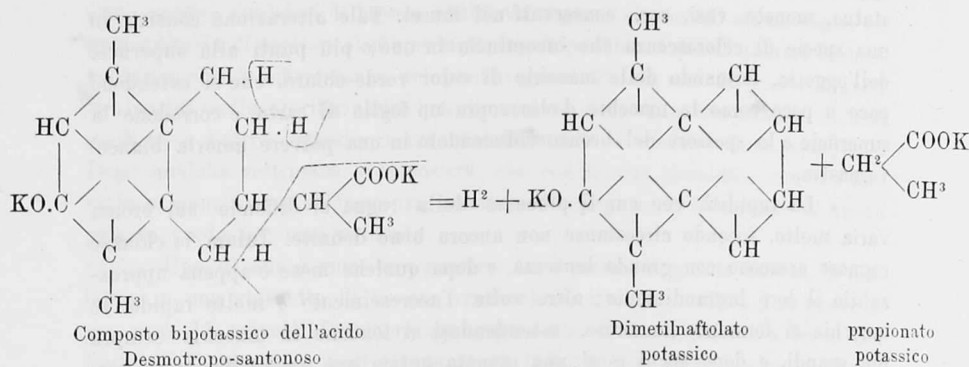
• L'analisi e la determinazione del peso molecolare conducono alla formula  $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{O}^3$ . È dunque un isomero dell'acido Santonoso studiato (1) dai sigg. Cannizzaro e Carnelutti dal quale differisce per tutti i caratteri fisici compreso il potere rotatorio sulla luce polarizzata. Difatti esso è levogiro col potere rotatorio specifico — 53,3, mentre l'acido santonoso è destrogiro col potere rotatorio specifico + 74.9.

(1) Gazz. Chim. ital., vol. XII, pag. 393.

« Fuso col doppio peso di potassa in un palloncino immerso in un bagno di lega metallica scaldato a 360° sviluppa idrogeno e si scinde nei sali potassici dell'acido propionico e del dimetilnaftolo.

« Sciogliendo il contenuto del pallone in acqua, con una corrente di CO<sup>2</sup> si precipita il dimetilnaftolo leggermente colorato; dal liquido filtrato con aggiunta di acido solforico si separa per distillazione in corrente di vapore l'acido propionico, che ho trasformato in sale baritico e quindi in sale argenteo, che ho depurato ed analizzato.

« Ho ripetuto più volte questa trasformazione, raccogliendo e misurando l'idrogeno che si sviluppa, pesando il naftolo prodotto, e l'acido propionico allo stato di propionato baritico. Le quantità di questi prodotti corrispondono in modo molto soddisfacente alle quantità espresse dall'equazione:



« Il dimetilnaftolo è del tutto identico a quello ottenuto dai prof. Cannizzaro e Carnelutti dell'acido Santonoso e dell'acido isosantonoso (1).

« La netta e quantitativa scomposizione a temperatura fissa dell'acido Desmotropo-santonoso in dimetilnaftolo, in acido propionico ed idrogeno non lascia alcun dubbio sulla formola di struttura del detto acido. Le successive trasformazioni poi blande e quantitativamente complete che dalla Santonina conducono infine al dimetilnaftolo ed all'acido propionico sono, mi pare, la conferma più evidente della formola adottata per la Santonina ».

**Chimica.** — *Sull'acido Disantonoso.* Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Gazz. Chim. ital., vol. XII, pag. 406.