

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

ragione che il punto di congelamento cambi: ciò che vi è di strano però è che la base alla sua volta si comporta in modo normale o quasi nel benzolo, e sarà assai interessante di cercare per quali ragioni in questi casi è l'acido e non la base che determina il comportamento crioscopico del sale. Le basi da me studiate nella mia prima Nota erano tutte molto deboli, eccettuate la diisobutilammina e la diisoamilammina: si avevano quindi dei valori assai elevati per gli acetati, e che per quello di anilina e di dietilanilina raggiungevano la somma dell'abbassamento spettante all'acido e di quello spettante alla base: il numero ottenuto per l'acetato di nicotina, che allora considerai come normale, sarebbe invece anormale anch'esso, e mostrerebbe che il composto è dissociato parzialmente nel benzolo.

« Del tutto anormale mi sembra il comportamento dell'acetato di piperidina nell'acqua; si ha per esso un valore normale, mentre non lo si ha mai nè per acetati di basi molto più forti (soda, potassa), nè per quelli di basi molto più deboli (anilina, piridina, nicotina), nè finalmente per quelli che offrono nel benzolo comportamento analogo (diisoamilammina). Mi sembrerebbe quasi che non ci sarebbe altro modo di spiegare il fatto che ricorrendo alla ipotesi che la piperidina formi con l'acido acetico a bassa temperatura un composto speciale, del genere delle anilidi. In conferma di questa supposizione c'è il fatto che l'acetato di piperidina nel benzolo dà un notevole intorbidamento prima che il congelamento incominci e spesso i movimenti della colonna termometrica non sono molto regolari: ciò rende assai difficili e poco sicure le esperienze. Quando il liquido poi ritorna alla temperatura ordinaria l'intorbidamento sparisce.

« Mi sembra non esservi dubbio, per quanto gli studi sulle basi non sieno ancora molto completi, che il comportamento crioscopico degli acetati nel benzolo sta in stretto rapporto colla energia delle basi ed è a ritenersi che si potrà avere in esso un buon criterio per giudicarne: è perciò che mi propongo di studiare sistematicamente questo argomento ».

Chimica. — *Sopra un'altro nuovo isomero della Santonina e sopra un'altro nuovo isomero dell'acido Santonoso* ⁽¹⁾. Nota di AMERICO ANDREOCCHI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Azione dell'idrato potassico sulla Desmotropo-santonina.

Iso-desmotropo-santonina.

« La Desmotropo-santonina fusa col doppio peso di potassa caustica al di là di 300° subisce una scomposizione assai profonda; infatti la massa fusa disciolta nell'acqua dà un tenue precipitato coll'anidride carbonica, mentre

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio del R. Istituto chimico di Roma.

il restante si precipita bruno e vischioso con un acido. Non è così, se la potassa agisce verso 210°; la Desmotropo-santonina si trasforma rapidamente e completamente nel sale potassico di un ossiacido isomero al Desmotropo-santoninico e da questo sale per mezzo di un acido si precipita il lattone corrispondente, che è isomero alla Desmotropo-santonina.

« Ho trattato nelle stesse condizioni la Santonina colla potassa caustica a 210°; essa in un modo analogo si trasforma nettamente nel sale potassico di un ossiacido isomero all'acido Santoninico di Hesse (1) cioè nello stesso acido Santonico, che fu preparato da S. Cannizzaro e Sestini per l'azione prolungata della barite sulla Santonina (2).

« Col seguente processo trasformai la Desmotropo-santonina nel suo isomero:

« Introdussi in piccoli palloncini a collo stretto della capacità di 100 cmc., grammi 5 di Desmotropo-santonina, grammi 5 d'idrato potassico e 5 cmc. di acqua: quindi immersi i palloncini in un bagno di lega riscaldato fra 210° e 220°. Sul primo si disciolse il tutto nell'acqua, poi per rapida ebollizione il liquido si concentrò sinchè si rapprese in una massa solida e biancastra, che mi affrettai togliere dal bagno, poichè un'ulteriore riscaldamento l'avrebbe colorata in bruno. Durante l'ebollizione non notai sviluppo di gas. Disciolsi il contenuto dei palloncini in acqua, saturai la soluzione con anidride carbonica per assicurarmi l'assenza di sostanze di natura esclusivamente fenica e naftolica; infine aggiunsi poco a poco acido solforico diluito, il quale precipitò una sostanza molle, che si ridiscioglieva subito nel bicarbonato potassico ancora non decomposto.

« Il precipitato da molle diviene dopo qualche ora duro e cristallino; invece subisce rapidamente tale trasformazione se si riscalda in seno all'acqua a 100°. Così modificato non è più solubile nei carbonati alcalini. Il rendimento è teoretico. Il prodotto si purifica facilmente cristallizzandolo prima coll'alcool e poi coll'etere; si presenta in aghi solubili nell'alcool e nell'acido acetico più a caldo che a freddo, poco solubili nell'etere e nell'acqua bollente. Fonde fra 187°-188° con leggera scomposizione.

« I risultati delle analisi di un campione seccato a 110°, conducono alla formula $C^{15}H^{18}O^3$.

Gr. 0,1913 diedero gr. 0,5134 di CO^2 e gr. 0,1285 di H^2O

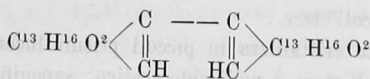
	calcolato	trovato
C	73,17	73,19
H	7,32	7,46

« Il gruppo lattonico di questo secondo isomero della Santonina si apre facilmente quando si discioglie tale sostanza nelle soluzioni degli idrati alcalini ed alcalini terrosi e con un prolungato riscaldamento anche in quelle

(1) Berl. Ber. 6, p. 1280.

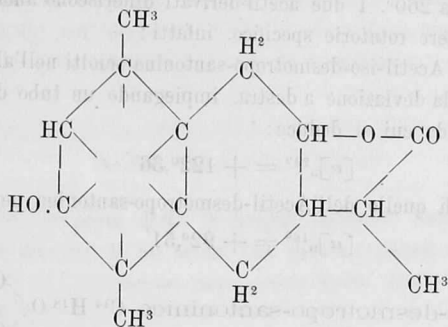
(2) Gazz. chim. ital. vol. III, p. 241.

dei carbonati alcalini, e così si formano i sali dell'ossiacido $C^{15}H^{20}O^4$, dei quali ho preferito il baritico per l'analisi e per ottenere l'acido libero. Conserva l'OH fenico della Desmotropo-santonina dalla quale deriva; infatti dà un'acetil derivato: ridotta con acido acetico a polvere di zinco si trasforma in un acido $C^{14}H^{19}O-COOH$ isomero al Desmotropo-santonoso; mentre la Santonina ridotta collo stesso metodo, contenendo invece il CO chetonico, genera il Santonone ⁽¹⁾



prodotto di condensazione, che può considerarsi come un composto intermedio di riduzione della Santonina, poichè ne conserva il gruppo lattonico.

« Il secondo nuovo isomero della Santonina deve avere la stessa struttura della Desmotropo-santonina,



e differire soltanto per la posizione nello spazio degli atomi d'idrogeno rispetto al gruppo laterale lattonico; perciò credo opportuno chiamarla *Iso-desmotropo-santonina*.

« Il suo potere rotatorio specifico è nello stesso senso di quello della Desmotropo-santonina, ma un po' più forte, infatti:

« Per grammi 1,3204 d'Iso-desmotropo-santonina, sciolta in alcool al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di mm. 219,65 la deviazione a destra fu di $3^\circ.42'.36''$, da cui si deduce

$$[\alpha]_D^{28.0} = +127^\circ,55'$$

mentre la media di due determinazioni del potere rotatorio specifico della Desmotropo-santonina è per

$$[\alpha]_D^{18.0} = +110^\circ,18'.$$

⁽¹⁾ G. Grassi Cristaldi, *Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone*. Gazz. chim. ital. vol. XXII, parte II.

Acetil-iso-desmotropo-santonina $C^{15}H^{17}O^3, C^2H^3O$.

« L'acetil-composto si prepara facendo bollire per circa mezz'ora l'Iso-desmotropo-santonina disciolta nel decuplo del suo peso di anidride acetica con il doppio di acetato sodico fuso. Dopo aver distillato l'eccesso di anidride acetica a pressione ridotta, si lava con acqua il residuo e si purifica con ripetute cristallizzazioni coll'etere.

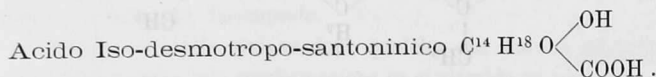
« L'acetil-derivato cristallizza in piccoli prismi lucenti, fusibili a 154° , solubili nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico: saponificato con idrato potassico si scinde in acido acetico e nell'Iso-desmotropo-santonina (fusibile a 187°); mentre l'acetil-derivato della Desmotropo-santonina, che fonde presso a poco alla stessa temperatura, cioè a 156° , oltre all'avere un'altra apparenza cristallina, saponificato analogamente colla potassa caustica ridà la Desmotropo-santonina fusibile a 260° . I due acetil-derivati differiscono anche fra loro per l'intensità del potere rotatorio specifico, infatti:

Per gr. 1,3556 di Acetil-iso-desmotropo-santonina sciolti nell'alcool al volume di 100 cmc., la deviazione a destra, impiegando un tubo di mm. 219,65, fu di $3^\circ,39'$ da cui si deduce:

$$[\alpha]_D^{28^\circ} = +122^\circ,36'$$

è più forte di quello dell'Acetil-desmotropo-santonina per la quale:

$$[\alpha]_D^{18^\circ} = +92^\circ,51'$$



« Ne preparai il sale di bario disciogliendo l'Iso-desmotropo-santonina nella barite, saturando l'eccesso di questa con anidride carbonica (la quale oltre al carbonato di bario precipita a lungo andare anche un poco di lattone) ed infine svaporando nel vuoto la soluzione filtrata. Il sale baritico si presenta in croste cristalline molto solubili nell'acqua.

« La determinazione di bario del sale suddetto, seccato a 150° , ha dato i seguenti risultati:

	calcolato per $(C^{15}H^{19}O^4)^2 Ba$	trovato
Ba	20,64	20,90

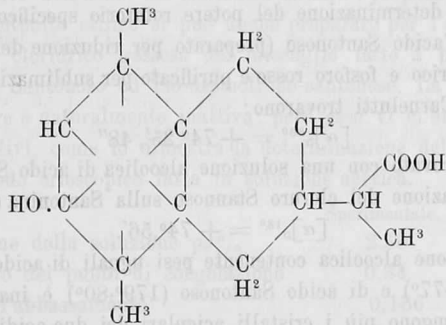
« La soluzione del sale baritico acquosa, diluita e raffreddata a 0° con acido cloridrico, pure freddo e diluito ed in difetto, non dà nessun precipitato; ma estraendo con etere e lasciandolo evaporare, resta l'acido Iso-desmotropo-santoninico, dapprima vischioso, poi si rapprende in una massa cristallina formata da minutissimi aghi, i quali si conservano alla temperatura

ordinaria e perciò sono un po' più stabili di quelli dell'acido Desmotropo-santoninico, che, come in altra nota ho detto, spontaneamente sfioriscono e si convertono nel lattone corrispondente. Però riscaldando a b. m. l'acido Iso-desmotropo-santoninico in soluzione acquosa, per eliminazione di una molecola d'acqua si converte nel suo lattone, che si depone cristallino. La maggior stabilità dell'acido Iso-desmotropo-santoninico relativamente al Desmotropo-santoninico trova una certa analogia con quella dell'acido Santonico relativamente all'acido Santoninico. Ciò fa supporre che l'azione della potassa a 210°, tanto sulla Desmotropo-santonina, quanto sulla Santonina, produca una modificazione simile per la quale i due nuovi ossiacidi, che ne derivano, sono più stabili degli ossiacidi dei quali le Santonine adoperate sono i lattoni. È anche possibile che la stabilità degli ossiacidi dipenda dalla solubilità nell'acqua del loro corrispondente lattone; infatti, la Desmotropo-santonina (che è meno solubile della Santonina e della Iso-desmotropo-santonina) dà un'ossiacido instabilissimo e non si discioglie che difficilmente ed in piccola quantità nelle soluzioni bollenti dei carbonati alcalini; mentre gli ossiacidi delle altre due Santonine si conservano meglio e queste si disciolgono dopo una prolungata ebollizione anche nelle soluzioni dei carbonati alcalini.

Riduzione dell'Iso-desmotropo-santonina.

Acido Levo-santonoso.

« L'idrogeno nascente disfà il gruppo lattonico della Iso-desmotropo-santonina e la converte in un acido, che per ora chiamerò Iso-desmotropo-santonoso, la di cui costituzione deve essere molto simile a quella dell'acido Desmotropo-santonoso ⁽¹⁾



perchè entrambi derivano da due Santonine che con molta probabilità sono fra loro isomere geometricamente.

« Ridussi l'Iso-desmotropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco,

(¹) A. Andreocci, Questi Rendiconti, 1° semestre, 1893, pag. 496.

presso a poco nelle stesse condizioni che ho indicato nella preparazione dell'acido Desmotropo-santonoso. Alcune volte la riduzione è completa, altre volte si ottiene mescolato con una sostanza insolubile nei carbonati alcalini, per lo meno a freddo, che ancora non ho studiato; e siccome fonde a 198°, posso ritenere sin d'ora che non è nè l'Iso-desmotropo-santonina inalterata, che fonde a 187°, e nemmeno la Desmotropo-santonina, che fonde a 260°.

« L'acido purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool cristallizza in aghi riuniti a mammelloni; è solubile nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico; è quasi insolubile nell'acqua e fonde fra 176°-177°.

« I dati analitici di un campione di acido, disecato a 100°, confermano la sua formola $C^{15}H^{20}O^3$.

I. gr. 0,1776 diedero gr. 0,4727 di CO^2 e gr. 0,1282 di H^2O .

II, " 0,1881 " " 0,4988 " e " 0,1374 "

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C	72,58	72,58	72,32
H	8,06	8,02	8,12

« La determinazione del potere rotatorio specifico dell'acido Iso-desmotropo-santonoso ha rilevato delle importantissime relazioni esistenti fra esso e gli acidi, Santonoso (fusibile 179°-180°) ⁽¹⁾ ed Iso-santonoso (fusibile a 153°) ⁽²⁾; relazioni, che oltre a stabilire la loro stereo-isomeria, servono anche a stabilire la vera costituzione di questi due ultimi acidi, infatti:

Per gr. 4,9068 di acido Iso-desmotropo-santonoso, disciolto in alcool al volume di 100 emc., ed impiegando un tubo di mm. 219,65, la deviazione a sinistra fu di 8°. 1'. 48'', da cui si deduce:

$$[\alpha]_D^{28^\circ} = -74^\circ, 30'$$

Mentre da una determinazione del potere rotatorio specifico di una soluzione alcoolica d'acido Santonoso (preparato per riduzione della Santonina con acido jodidrico e fosforo rosso e purificato per sublimazione) i sigg. Cannizzaro e Carnelutti trovarono:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +74^\circ, 25', 48''$$

ed io ho trovato con una soluzione alcoolica di acido Santonoso (preparato per l'azione del cloruro Stannoso sulla Santonina ⁽³⁾).

$$[\alpha]_D^{18^\circ} = +74^\circ, 56'.$$

« La soluzione alcoolica contenente pesi uguali di acido Iso-desmotropo-santonoso (176°-77°) e di acido Santonoso (179°-80°) è inattiva. Se si evapora non si ottengono più i cristalli aciculari dei due acidi attivi, ma bensì dei piccoli cristalli duri che hanno la stessa apparenza di quelli dell'acido Iso-santonoso inattivo fusibile (153°-55°) ottenuto dai sigg. Cannizzaro e Car-

(1) S. Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital. XII, p. 393.

(2) S. Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital. XII, p. 400.

(3) A. Andreocci. Questi Rendiconti 1° semestre 1893.

nelutti insieme al Dimetilnaftolo nell'azione della barite sull'acido Santonoso (1).

« I piccoli cristalli però fondono fra 153°-158°; ma non v'è alcun dubbio sulla loro identità con quelli dell'acido iso-santonoso inattivo, poichè essi ancora contengono un po' delle due forme attive non combinate, basta soltanto fonderli e poi farli solidificare perchè rifondino completamente a 153°.

« La stereo-isomeria degli acidi, Iso-desmotropo-santonoso, Santonoso ed Iso-santonoso è anche confermata in un modo assai elegante dai loro eteri etilici. L'etere etilico dell'acido Iso-desmotropo-santonoso fonde come quello dell'acido Santonoso fra 116°-17° e ne presenta anche le stesse apparenze e gli stessi caratteri di solubilità, ma non è identico, perchè devia il piano della luce polarizzata di altrettanti gradi a sinistra, quanti ne devia a destra l'etere etilico dell'acido Santonoso. Infatti:

Per gr. 1,3540 d'Iso-desmotropo-santonito-etilico, sciolto in alcool al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di mm. 219,65, la deviazione a sinistra fu di 2°,6', da cui si deduce:

$$[\alpha]_D^{27^\circ} = -70^\circ,37'.$$

Per gr. 1,3540 di Santonito-etilico disciolto in alcool al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di mm. 219,65 la deviazione a destra fu di 2°,6', 36'', da cui si deduce:

$$[\alpha]_D^{27^\circ} = +70^\circ,57'.$$

« La soluzione alcoolica poi contenente pesi uguali dei due eteri è inattiva e per svaporamento dà dei cristalli di un etere fusibile a 125°-126°, cristallizzato con un'apparenza del tutto differente da quella dei due eteri attivi che, come ho detto, fondono entrambi fra 116°-117° ed è invece identico all'etere etilico dell'acido Iso-santonoso inattivo, preparato dal prof. Cannizzaro. L'Iso-santonito etilico si può anche preparare per l'eterificazione con alcool ed acido cloridrico gassoso del miscuglio fatto a parte uguali dei due acidi attivi, Santonoso ed Iso-desmotropo-santonoso. La soluzione alcoolica di quest'etere è naturalmente inattiva; però esso vi ci si trova dissociato nei due eteri attivi, come lo dimostra la determinazione del peso molecolare mediante il metodo crioscopico fatta in soluzione acetica.

	Sperimentale.	Teoretico.
Concentrazione della soluzione p. %	2,50	
Abbassamento del punto di congelazione	0,34	
Coefficiente d'abbassamento	0,136	
Costante per l'acido acetico	37. 53	39.
Peso molecolare	287.	276.

« Anche gli eteri metilici dei due acidi attivi si rassomigliano moltissimo: entrambi sono solubilissimi nei solventi ordinari e cristallizzano con estrema

(1) Gazz. chim. ital. vol. XII, p. 400.

difficoltà; il loro punto di fusione può dirsi uguale, poichè l'etere metilico Santonoso fonde fra 81° e 84° e l'Iso-desmotropo-santonoso a 82°. Senza dubbio differiranno soltanto per il senso del loro potere rotatorio sulla luce polarizzata.

• Di più gli eteri dei tre acidi santonosi stereo-isomeri sono come gli eteri dell'acido Desmotropo-santonoso solubili nell'idrato potassico formando i composti potassici del tipo $C^{14}H^{18} \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown COOR \end{matrix}$ i quali vengono decomposti

dall'anidride carbonica con precipitazione dell'etere inalterato. Se si lascia però la soluzione alcalina a sè per qualche tempo e subito se si riscalda, gli eteri sono saponificati dall'eccesso di idrato potassico e si formano i sali bipo-

tassici del tipo $C^{14}H^{18} \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown COOK \end{matrix}$ che per azione dell'anidride carbonica si tra-

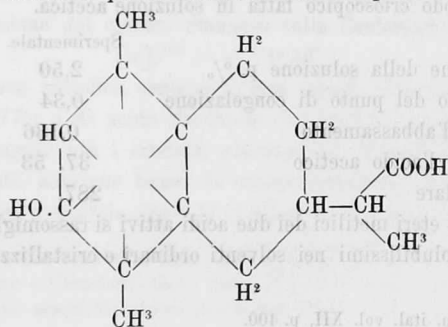
sformano nei mono-potassici $C^{14}H^{18} \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOK \end{matrix}$ ed infine dalle soluzioni di

questi sali si precipitano i corrispondenti acidi Santonosi per mezzo di un acido forte.

• Siccome gli eteri cristallizzati difficilmente vengono bagnati dalla potassa, lentamente vi ci si disciolgono e l'anidride carbonica non dà che un tenue precipitato, perchè la più gran parte di quel po' che s'è disciolto è già saponificata; ma se alla loro soluzione fatta in poco alcool, si aggiunge un egual volume di una soluzione concentrata di potassa, si può diluire con acqua quanto si vuole, la soluzione resta sempre limpida e coll'anidride carbonica si può totalmente precipitare l'etere inalterato.

• La solubilità di quest'eteri nella potassa caustica serve a confermare l'esistenza dell'OH fenico in tutti gli acidi Santonosi conosciuti. Colla rivelazione poi della stereo-isomeria fra i due antichi acidi Santonosi e l'acido Iso-desmotropo-santonoso e colla genesi di quest'ultimo mediante reazioni nette, che non lasciano alcun dubbio sulla sua struttura, si può concludere:

• 1.° Che gli acidi Iso-desmotropo-santonoso, santonoso hanno una costituzione molto simile a quella dell'acido Desmotropo-santonoso:



infatti, fusi colla potassa a 360°, si scindono tutti nettamente in idrogeno, Dimetil-naftolo ed acido propionico. Si possono pertanto chiamare tutti con il solo nome di acido Ossi-dimetil-tetraidro-naftil-propionico, consistendo molto probabilmente le loro differenza solo per la diversa orientazione nello spazio degli atomi d'idrogeno e della catena laterale appartenenti al nucleo tetraidrogenato.

« 2.° L'acido Iso-santonoso inattivo risulta dalla combinazione delle due forme attive; cioè dall'acido Iso-desmotropo-santonoso sinistrogio e dal Santonoso destrogio; perciò questi acidi si devono chiamare d'ora innanzi così: Racemo-santonoso, l'inattivo; Destro-santonoso, il Santonoso e Levo-santonoso, l'Iso-desmotropo-santonoso. Per l'acido Desmotropo-santonoso, che si distacca da tutti gli altri, è giusto conservare il nome che gli fu dato.

« 3.° Delle 4 Santonine desmotropiche corrispondenti ai 4 acidi Santonosi per ora non sono conosciute che due: la Desmotropo-santonina da cui deriva l'acido Desmotropo-santonoso e l'Iso-desmotropo-santonina da cui deriva l'acido Levo-santonoso. È molto probabile l'esistenza delle altre due Santonine, e tenterò con ulteriori ricerche di ottenere quella corrispondente all'acido Santonoso destrogio, dalla quale mi sarà facile preparare l'inattiva.

« Sarà pure importante contributo alla chimica della Santonina lo studio delle relazioni esistenti fra la struttura ed il potere rotatorio dei numerosissimi suoi derivati; per esempio, si è già osservato tutte le volte che si scioglie o si disfa il legame lattonico, il potere rotatorio specifico diminuisce notevolmente e molte volte cambia anche di segno; come pure la differenza fra i poteri rotatori specifici di due isomeri si mantiene con certa approssimazione anche per i loro derivati.

« Mi riservo pubblicare in seguito lo studio di altri derivati degli acidi Santonosi stereo-isomeri e d'illustrarli mediante lo studio cristallografico, che sarà fatto da persona competente ».

P. B.