

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Chimica. — *Sintesi di nuovi glucosidi* (1). Nota di REMO DE FAZI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Tra i glucosidi naturali quelli contenuti nelle foglie di sena, nel rizoma del rabarbaro, nella cascara sagrada, nell'aloè si possono considerare come derivati dell'antracene. L'azione medicamentosa di queste piante è dovuta al principio attivo rappresentato dal glucoside che contengono.

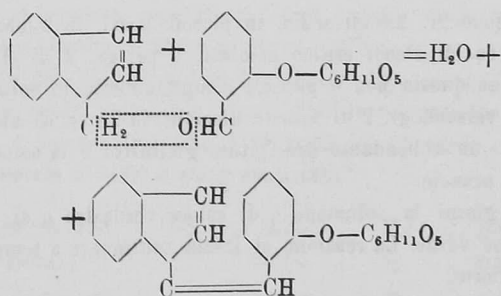
Per quanto tali composti siano molto diffusi nel regno vegetale non sono ancora stati trovati glucosidi derivati dall'indene, dal fluorene, e dall'acenaftene.

Si conoscono già glucosidi artificiali preparati per condensazione di altri più semplici (come l'elicina, la glucovanillina, ecc.) con aldeidi (2), chetoni (3), cianuro di benzile (4), malonato di etile (5), e con ossi-chetoni (6). Però non erano mai stati ottenuti glucosidi complessi per condensazione di glucosidi con idrocarburi, quali l'indene, il fluorene, ecc., o con derivati dell'acenaftene.

Sono riuscito a fare la sintesi del glucoside del 2-ossi-benziliden-indene, del 2-ossi-benziliden-fluorene ed anche del 2-ossi-benziliden-acenaftene.

Il glucoside del 2-ossi-benziliden-indene l'ho ottenuto facendo reagire a temperatura ordinaria per parecchi giorni, l'indene e l'elicina con etilato sodico in alcool etilico assoluto.

La reazione è la seguente:



(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola per gli Ingegneri in Roma.

(2) Tiemann e Kees, B., 18, 1955 (1885).

(3) Tiemann, B., 18, 3481 (1885).

(4) Fischer, B., 34, 629 (1901).

(5) Hjelt e Elving, C. B. (1), 89 (1903).

(6) Bargellini G., Gazz. Chim. Ital., 44(b), 520 (1914).

In modo simile ho eseguito la sintesi del glucoside del 2-ossi-benzilidenfluorene, mettendo a reagire l'elicina con il fluorene.

Invece il glucoside del 2-ossi-benziliden-acenaftenone l'ho preparato per condensazione dell'elicina con l'acenaftenone in presenza di una soluzione concentrata di idrato sodico.

Questi nuovi glucosidi sono intensamente colorati in giallo, hanno punto di fusione elevato, e danno con acido solforico intense colorazioni.

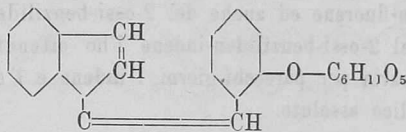
La piccola quantità ottenuta, di questi glucosidi, non mi ha permesso di provare a scinderli con gli acidi diluiti, ma seguiranno senza dubbio il comportamento di quelli artificiali: non saranno scissi dall'emulsina ed apparterranno perciò ai glucosidi della serie α secondo la classificazione fatta da E. Fischer.

Continuerò ed ampliarò queste ricerche impiegando altri glucosidi e differenti idrocarburi.

Sento il dovere di ringraziare il gentile prof. Guido Bargellini per avermi fornito l'elicina che mi è stata necessaria per questo studio.

PARTE SPERIMENTALE.

Glucoside del 2-ossi-benziliden-indene



Si aggiungono gr. 2,5 di sodio, in piccoli pezzi, lentamente e raffreddando, in 100 cc. di alcool etilico assoluto, e poi gr. 4 di elicina e si riscalda fino a che questa non è passata completamente in soluzione.

Quindi si versano gr. 2 di indene disciolti in 25 cc. di alcool assoluto. Si forma subito un abbondante precipitato giallastro e la soluzione diviene di color giallo arancio.

Dopo due giorni la soluzione è di colore verdastro e si nota un prodotto semi-oleoso verde. La reazione si lascia continuare a temperatura ordinaria per 15 giorni.

Si filtra alla pompa: la sostanza solida, dopo averla lavata bene con alcool, all'aria resinifica rapidamente, e dal colore verde passa subito al verde bruno intenso: è indene polimerizzato.

Dalla soluzione alcoolica si distilla a pressione ridotta il solvente fino a che rimangono circa 50 cc. di liquido.

Dopo qualche giorno si depositano dei cristalli aghiformi di colore giallo bruno, che fondono a 198-200°. Riceristallizzati più volte dall'alcool,

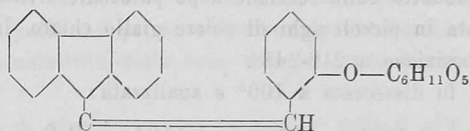
in cui sono molto solubili, si presentano in begli aghi di colore giallo pallido, lucenti, che fondono a 205-206°.

Il glucoside così ottenuto è stato disseccato a 100° e analizzato:

sostanza gr.	0,1792;	CO ₂ gr.	0,4538;	H ₂ O gr.	0,0958
trovato %:	C	69,06	;	H	5,98
per C ₂₂ H ₂₂ O ₆ calcolato %:	C	69,11	;	H	5,76

L'acido solforico concentrato colora in verde il glucoside del 2-ossi-benziliden-indene, il quale si discioglie poi completamente dando una soluzione di un bel colore verde smeraldo. Dopo qualche ora diviene di colore rosso ciliegia, che permane per parecchi giorni.

Glucoside del 2-ossi-benziliden-fluorene



Si prepara allo stesso modo del glucoside del 2-ossi-benziliden-indene. Si impiegano gr. 2,5 di sodio, 100 cc. di alcool assoluto, 4 gr. di elicina e gr. 2,5 di fluorene disciolti in 25 cc. di alcool etilico assoluto. La soluzione diviene di colore giallastro e dopo qualche ora è giallo arancio. Il giorno dopo si nota al fondo del recipiente una polvere giallastra che va poi aumentando giornalmente. La reazione si lascia continuare a temperatura ordinaria, tenendo il recipiente ben chiuso, per 10 giorni. Quindi il prodotto della reazione si filtra e si lava con poco alcool; così impuro fonde a 180°-185°.

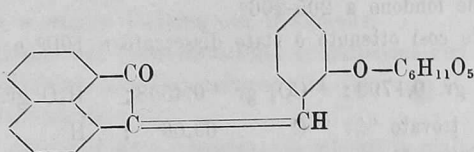
È una sostanza molto solubile in alcool etilico, da cui cristallizza in piccoli aghi gialli che fondono a 198-200° anche dopo parecchie cristallizzazioni. Le acque madri alcooliche iniziali, distillate depositano una mescolanza di elicina e fluorene inalterati e un poco del glucoside.

Questo disseccato a 100° è stato analizzato:

sostanza gr.	0,1268;	CO ₂ gr.	0,3352;	H ₂ O gr.	0,0642
trovato %:	C	72,09	;	H	5,67
per C ₂₆ H ₂₄ O ₆ calcolato %:	C	72,22	;	H	5,56

Il glucoside del 2-ossi-benziliden-fluorene disciolto in alcool etilico puro e assoluto, per aggiunta di H₂SO₄ conc. dà nella superficie di contatto fra i due liquidi un anello colorato intensamente in rosso-viola. L'acido solforico conc. colora il glucoside in rosso bruno, che vi si discioglie dando una soluzione colorata in rosso-viola.

Glucoside del 2-ossi-benziliden-acenaftenone



In 50 cc. di alcool etilico si disciolgono gr. 1,7 di elicina e gr. 1 di acenaftenone, preparato secondo le indicazioni di Graebe⁽¹⁾. Alla soluzione debolmente colorata in giallo si aggiungono 5 gr. di idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua. Si nota debole riscaldamento e la soluzione diviene prima di colore rosso ciliegia e poi rosso bruno. Si lascia a reagire ancora per 24 ore a temperatura ordinaria. Si aggiunge quindi un po' di acqua: precipita allora una sostanza di colore giallo-arancio, che si filtra; così impura fonde a 196-200°. Il prodotto della reazione dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool si presenta in piccoli aghi di colore giallo chiaro, lucenti, che fondono con decomposizione a 246-248°.

La sostanza fu disseccata a 100° e analizzata:

sostanza	gr. 0,2024;	CO ₂	gr. 0,5124;	H ₂ O	gr. 0,0952	
trovato	%:	C	69,04	H	5,26	
per C ₂₅ H ₂₂ O ₇	calcolato	%:	C	69,12	H	5,07

Il glucoside del 2-ossi-benziliden-acenaftenone si colora, con acido solforico concentrato, in arancio e vi si discioglie dando una soluzione intensamente colorata in arancio con fluorescenza verde.

Chimica. — *Cloriti di sodio e di altri metalli.* Nota di G. R. LEVI⁽²⁾, presentata dal Corrispondente G. BRUNI⁽³⁾.

Quando Bruni ed io abbiamo iniziato nel 1914 lo studio dei cloriti⁽⁴⁾ non erano noti che tre sali e cioè i cloriti di argento, piombo e potassio. I primi due erano stati ottenuti allo stato puro per la loro poca solubilità mentre il terzo era stato separato, per cristallizzazione frazionata e precipitazione con alcool, dal clorato corrispondente che è meno solubile; era anche stato dimostrato che non esistono l'anidride e l'acido cloroso liberi. Nel corso di queste ricerche Bruni ed io abbiamo condotto misure termochimiche ed elettrochimiche sui cloriti ed abbiamo anche preparato i cloriti

⁽¹⁾ Graebe. A, 327, 77 (1903).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

⁽³⁾ Presentata nella seduta del 5 marzo 1922.

⁽⁴⁾ Atti R. Istituto Veneto, Vol. 74, pag. 1711.