

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Keplero. Ora ciò non è: l'unico modo con cui quelle orbite sono state calcolate è basato sulle misure di velocità *ed ammette come vere le leggi di Keplero*. Ma senza insistere su questo punto ricorderò ancora che nel mio lavoro è scritto: le doppie per le quali le leggi di Keplero sono state *direttamente verificate* sono le *doppie* telescopiche; e questo solo interessava a me di stabilire, per potere dare come dimostrato che nel caso *dell'osservazioni telescopiche* (le sole che potrebbero subire quei disturbi temuti dal prof. De Sitter nella sua Nota del 1914) la condizione *Kb* minore di $1/30$, indicata nel mio lavoro fosse più che soddisfatta.

Concludendo: sono convintissimo che queste mie spiegazioni basteranno a chiarire ogni dubbio ed a provare l'insostenibilità delle obiezioni fattemi. Ma vorrei di più; vorrei che esse dessero occasione a qualche valente astronomo di conoscere le mie idee e di *occuparsene*, per sottoporle a rigoroso esame. Mette conto, infatti, che il mio audace tentativo di opporre *solidi argomenti di fatto alle astrazioni della « relatività »* e di dare una coordinazione ai grandiosi e oscuri fenomeni delle *« stelle variabili »*, sia o abbattuto, o confermato.

Chimica. — *A proposito della costituzione della santonina* ⁽¹⁾.

Nota del Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Ancora nell'anno 1907, assieme con L. Marino, ho pubblicati i risultati di alcune ricerche eseguite allo scopo di studiare i prodotti di demolizione graduale della santonina operata per mezzo degli ossidanti; trattandosi di una sostanza che facilmente fornisce un acido (acido santoninico), ho preferito naturalmente di far reagire la soluzione diluita di permanganato sopra la soluzione acquosa dell'acido stesso.

La Memoria, che contiene la descrizione dettagliata delle esperienze e tutte le conseguenze che ne abbiamo ricavate, è stata pubblicata negli Atti di questa Accademia ⁽³⁾; ma forse, per il fatto che il lavoro è comparso nelle Memorie e non nei Rendiconti, esso non è stato riassunto dai soliti periodici scientifici e, così, non se ne trova cenno nella letteratura chimica.

Sebbene io non avessi allora mancato di inviare copia del lavoro a coloro che si occupano di tale argomento, in questi ultimi tempi, vale a dire a molti anni di distanza, sono comparse all'estero diverse pubblicazioni nelle quali non solo non si fa menzione dei risultati da noi ottenuti, ma (quello

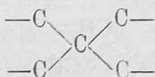
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica dell'Istituto superiore di Firenze.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 18 maggio 1924.

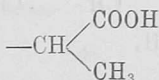
⁽³⁾ Memorie Accademia dei Lincei, 6, 5^a (1907), pag. 385.

che maggiormente rincresce) si cerca di attribuire ad altri le stesse deduzioni alle quali noi eravamo pervenuti.

Così p. es. il prof. E. Wedekind, nell'esecuzione dei suoi studi, aveva sempre posta come fondamento la formola di struttura della santonina stabilita da Cannizzaro, ed anzi egli riteneva che il contributo da lui portato rappresentasse un nuovo appoggio alla stessa formola; non solo: ma, sempre fermo nelle sue vedute, alcuni anni dopo la comparsa del nostro lavoro, a proposito di un acido malonico bisostituito da noi ottenuto dalla santonina, in data 20 luglio 1913 il Wedekind mi scriveva: « nel caso dell'acido $C_{11}H_{16}O_8$, per il fatto che per riscaldamento perde anidride carbonica, non si può arguire che nella molecola della santonina sia contenuto l'aggruppamento

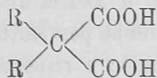


perchè un acido malonico può formarsi anche dal residuo propionico

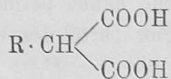


dell'anello lattonico durante il processo di ossidazione ».

Da queste parole il prof. Wedekind mostra evidentemente di non aver capito quello che io avevo detto in modo ben chiaro: che da tale residuo propionico possa prendere origine un acido malonico, è possibile; ma il prodotto da me ottenuto è un *acido malonico bisostituito*,



e non un acido malonico monosostituito come vorrebbe il Wedekind:

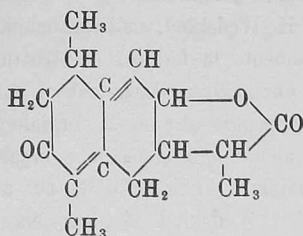


Appunto in questo risiede la differenza sostanziale, da noi espressamente posta in rilievo.

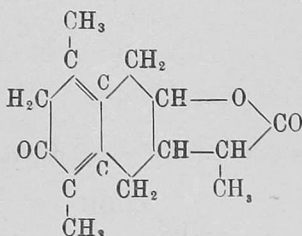
Inoltre è risaputo che gli acidi malonici che si formano nei processi di demolizione profonda delle sostanze organiche, sia naturali sia sintetiche, sono tutti bisostituiti.

D'altra parte lo stesso Wedekind, dopo esseré stato, come ho detto, per tanti anni fautore della formola di Cannizzaro, mi scrive: « Seguendo una idea del mio collega Straus, ora sono proclive ad ammettere la seguente

modificazione (spostamento di un doppio legame):



della formola di Cannizzaro



che spiega in modo più plausibile la trasformazione in desmotroposantonina, giacchè una sostanza della seconda formola dovrebbe esistere soltanto nella forma enolica ».

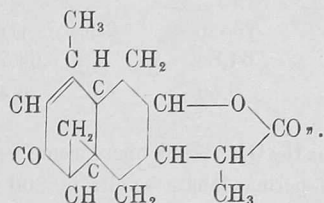
A questo proposito io mi limiterò a far osservare al prof. Wedekind, che d'altra parte conosce i miei lavori, che nè l'una nè l'altra delle due formole è in accordo col fatto che per ossidazione profonda della santonina io ho ottenuto un *acido saturo a undici atomi di carbonio*, mentre invece, secondo la sua formola, si potrebbe pervenire ad un acido saturo contenente al massimo otto atomi di carbonio; e rispettivamente, secondo la formola di Cannizzaro, ad un acido saturo a nove atomi di carbonio.

Fare altre supposizioni non è lecito, giacchè i procedimenti da noi seguiti sono precisamente quelli che hanno permesso di fissare in modo definitivo la struttura della maggior parte dei composti terpenici che si rinvengono in natura.

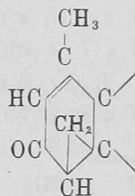
Dal 1913, non sono stato più in corrispondenza col prof. Wedekind; però, da una conferenza che egli ha tenuto davanti la Società chimica di Francoforte (1), apprendo che egli nel 1919 aveva modificato completamente le sue idee in proposito, tanto da poter asserire che « le nuove ricerche sulla santonina hanno dimostrato la necessità di ammettere l'esistenza di un ponte nella molecola di questa sostanza » e che la « vecchia formola di Cannizzaro deve venire modificata ».

(1) Zeit. für angew. Chemie 32 (1919), pag. 483.

La mia sorpresa è diventata ancora maggiore esaminando l'« Handbuch der experimentellen Pharmakologie » redatto dal prof. A. Heffter (1); a pag. 393 infatti, nel capitolo « Santonina » il prof. P. Trendelenburg dice: secondo Wedekind, la costituzione della santonina è la seguente:



Non riesco a comprendere come il Wedekind in questi ultimi anni abbia potuto mutare così profondamente le sue vedute in proposito, e meno ancora come il Trendelenburg attribuisca tale struttura al Wedekind stesso, dal momento che io ancora nel 1907 avevo detto che le trasformazioni da me osservate si spiegano nel miglior modo ammettendo che nella santonina sia contenuto un anello della forma



Formole più complete non ho voluto stabilire nè scrivere, giacchè le mie esperienze non mi permettevano di farlo; ed anche le poche esperienze che ho eseguite in proposito hanno avuto solamente origine da una discussione che a suo tempo ho avuta col prof. Cannizzaro e non già dalla mia intenzione di occuparmi di una questione che per me non ha mai presentato nessun interesse.

Nelle righe che seguono riassumerò i dettagli sperimentali che vennero pubblicati, nella speranza che servano a non far attribuire ad altri il piccolo contributo che io e Marino abbiamo portato a questo argomento.

Bioissantonina $C_{15}H_{18}O_5$. — Gr. 20 di santonina, sciolti in 50 c. cub. di idrato sodico al 15%, si trattano lentamente, in presenza di ghiaccio, con una soluzione di 30 grammi di permanganato di potassio in 500 c. cub. di acqua. Il filtrato si acidifica con acido solforico diluito, si satura con solfato ammonico e si estrae più volte con etere. Il residuo sciropposo contiene bioissantonina e l'acido chetonico che verrà più sotto descritto. Per

(1) Volume II, fasc. 1 Berlino 1920, I. Springer.

isolare la biossantonina il residuo liberato dall'etere si tratta con poco acido solforico diluito e si riscalda a b.m.; si separa una sostanza bianca che, ricristallizzata da benzolo, fonde a 261°.

gr. 0,2271 diedero 0,5400 di CO₂ e 0,1348 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₅ O ₅
C . . .	64,80	64,76
H . . .	6,50	6,47

Acido chetonico C₁₅H₂₀O₇. — Si opera come nel caso precedente, impiegando però gr. 40 di permanganato sciolti in 800 c.c. di acqua. Si presenta sotto forma di un olio che anche dopo alcuni mesi non accenna a cristallizzare. Per questa ragione venne trasformato nel fenilidrazone, trattandolo con fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito. Si purifica sciogliendolo in soda e riprecipitando con acido solforico diluito. Fonde a 100° in un liquido rosso.

gr. 0,3025 diedero 0,7271 di CO₂ e 0,1848 di H₂O
 " 0,2323 " 21,6 N a 9° e 752
 " 0,1778 " 0,4277 di CO₂ e 0,1107 H₂O
 " 0,2397 " 22,6 N a 7° e 760
 " 0,2679 " 0,6480 di CO₂ e 0,1651 H₂O
 " 0,1968 " 18,8 N a 8° e 757.

	Trovato			Calcolato per
	I.	II.	III.	C ₁₅ H ₂₀ O ₅ (N ₂ H.C ₆ H ₅) ₂
C . . .	65,55	65,61	65,95	65,85
H . . .	6,78	6,91	6,85	6,50
N . . .	11,08	11,50	11,45	11,38

Il fenilidrazone si comporta come acido bibasico. L'acido libero, con potassa e iodio, dà iodoformio; bollito con biossido di piombo, sviluppa CO₂ e dà origine ad un nuovo acido chetonico C₁₄H₂₀O₇ sciropposo che del pari venne identificato per mezzo del fenilidrazone e che fonde a 114°-116 con decomposizione.

gr. 0,1928 diedero 0,4584 di CO₂ e 0,1255 di H₂O
 " 0,2150 " 21,2 N a 14° e 759.

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₂₀ O ₅ (N ₂ H.C ₆ H ₅) ₂
C . . .	64,84	65,00
H . . .	7,23	6,66
N . . .	11,71	11,66

Entrambi questi acidi chetonici, per azione degli ossidanti, con tutta facilità forniscono una molecola di acido ossalico.

Il primo sembra identico a quello ottenuto più tardi da G. Bargellini per azione dell'ozono sopra la santonina (1).

Acido eptantetracarbonico $C_{11}H_{16}O_8$. — Gr. 20 di santonina, sciolti in 50 c. cub. di soda al 15 %, si ossidano, in presenza da ghiaccio, con una soluzione di 120 gr. di permanganato in 2200 c.c. di acqua. Il liquido filtrato viene evaporato sino a circa 200 c.c. e poi si tratta con acetato di piombo fino a che precipita. Dal sale di piombo si pone in libertà con acido solforico diluito, si satura con solfato di ammonio e si estrae con etere. Si ottiene uno sciroppo che viene trattato con barite; ed il sale di bario viene successivamente decomposto con acido solforico diluito e si estrae di nuovo con etere. Evaporato l'etere, rimane un residuo da cui si separano cristalli impregnati di uno sciroppo. Questo si elimina nel miglior modo bollendo il tutto con acido nitrico concentrato, evaporando a b. m. e stendendo su piastra porosa il residuo. Rimane l'acido bianchissimo, che viene purificato sciogliendolo in etere ed aggiungendo benzolo. Mano a mano che l'etere evapora, si separa l'acido sotto forma di grandi cristalli splendidi che fondono a 165° con sviluppo di CO_2 .

gr. 0,2083 diedero 0,3645 di CO_2 e 0,1129 di H_2O

" 0,3034 " 0,5340 " 0,1638 "

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{16}O_8$
C . . .	47,72	48,00
H . . .	6,02	6,00
		5,80

Il sale d'argento ha fornito i seguenti numeri :

gr. 0,4804 diedero 0,2907 di Ag.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{16}O_8 Ag_4$
Ag . . .	60,51	61,00

Acido eptantricarbonico $C_{10}H_{16}O_8$. — L'acido precedente viene riscaldato verso 170°-180° sino a completa eliminazione dell'anidride carbonica.

Rimane un residuo che, purificato da xilolo, fonde a 145° ed è costituito dall'anidride dell'acido.

gr. 0,2132 diedero 0,4368 di CO_2 e 0,1265 di H_2O .

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O_8$
C . . .	55,87	56,07
H . . .	6,59	6,54

(1) Questi Rendiconti 17, I, 248 (1908).

Sciolta in acqua, questa anidride fornisce l'acido che fonde a 88°.

gr. 0,1762 diedero 0,3328 di CO₂ e 0,1096 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₆
C . . .	51,51	51,77
H . . .	6,91	6,90

Per fusione con idrato sodico, quest'acido si trasforma in un isomero che fonde a 127°.

gr. 0,2948 diedero 0,5582 di CO₂ e 0,1854 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₆
C . . .	51,64	51,77
H . . .	6,98	6,90

L'acido eptantetracarbonico, ossidato con acido cromico in presenza di acido solforico diluito, fornisce un acido sciropposo che venne identificato per mezzo del sale d'argento:

gr. 0,2084 di sale diedero 0,1395 di CO₂ e 0,0410 di H₂O;
" 0,1763 » 0,1082 di Ag.

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₈ O ₆ Ag ₃
C . . .	18,26	18,28
H . . .	1,71	2,20
Ag . . .	61,37	61,71

Ne segue che all'acido spetta la composizione C₈H₁₂O₆.

Chimica. — *La struttura atomica secondo Bohr e l'isomorfogenismo dei metalli delle terre rare con quelli del gruppo del calcio* ⁽¹⁾. Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI ⁽²⁾.

È ben noto che i metalli delle terre rare presentano, nel loro comportamento chimico, un complesso di somiglianze tali, con i metalli alcalino-terrosi, che i chimici, fino a Mendeleev, considerarono come bivalenti. Il celebre investigatore russo ritenne, invece, che fossero per lo più trivalenti, salvo il torio, nettamente tetravalente, ed il cerio, con due serie di sali CeX₃ e CeX₄, nelle quali è, rispettivamente, trivalente e tetravalente. Le idee

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 luglio 1924.