

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

noide si rettificano. Una tale deformazione esiste effettivamente, come dimostra il teorema seguente, che ci limitiamo ad enunciare:

« Sia Σ una superficie applicabile sul catenoide, A una sua linea assintotica; se nei punti di A conduciamo le tangenti alle curve deformate dei meridiani del catenoide, la superficie rigata Σ' , che così si forma, ammette la medesima linea A per assintotica ed è applicabile sopra Σ in guisa che i punti di A corrispondono nell'applicabilità a sè stessi ».

Chimica. — *Osservazioni sulle Memorie del dott. Klein riguardanti la santonina.* Nota del Socio S. CANNIZZARO.

« In una nuova pubblicazione negli « Archiv der Pharmacie » (1) il dott. Joseph Klein persiste nella strana asserzione che l'acido santonosio, ottenuto da me e da Carnelutti per l'azione dell'acido jodidrico sulla santonina, abbia la formola $C_{15}H_{22}O_3$ (2) e non quella $C_{15}H_{20}O_3$ da noi adottata.

« Per cortesia verso il sig. Klein, voglio supporre che egli non abbia letto le varie Memorie originali nelle quali è dimostrata la formola $C_{15}H_{20}O_3$, e perciò stimo non sia superfluo ricordare alcune almeno di quelle Memorie.

« In quella sui due acidi isomeri santonosio ed isosantonosio di Cannizzaro e Carnelutti (3), non solo è riferito lo studio accurato di questi due acidi, ma sono altresì descritti molti derivati di essi, cioè: il santonito e l'iso-santonito etilico, il benzoil-santonito ed il benzoil-iso-santonito etilico, l'etil-santonito e l'etil-iso-santonito etilico, l'acido etil-santonosio e l'etil-iso-santonosio. Di tutti questi derivati, non che degli acidi, sono fedelmente riferite le analisi elementari, le quali tutte concordano mirabilmente, e non lasciano alcun adito al dubbio sulla formola $C_{15}H_{20}O_3$ assegnata ai due acidi isomeri.

« Recentemente il dott. Andreocci, avendo trovato il metodo di convertire quantitativamente la santonina in acido santonosio destrogiro, per l'azione cioè del cloruro stannoso in soluzione cloridrica (4), ha dimostrato l'identità dell'acido, così ottenuto, con quello preparato da me e da Carnelutti per azione dell'acido jodidrico; ne ha confermato i caratteri fisici, compreso quello importantissimo del potere rotatorio, e la formola $C_{15}H_{20}O_3$.

« Egli ha poi preparato due altri isomeri dell'acido santonosio (5): il

(1) Archiv der Pharmacie. 231 Bd. 9. Heft. 1893, pag. 695. *Ueber das Santonin*. IV.

(2) Idem, pag. 697-698.

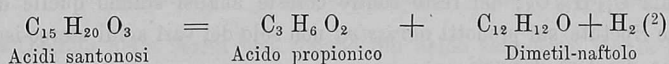
(3) Gazzetta chimica italiana, vol. XII (1882), pag. 393.

(4) R. Accademia dei Lincei. Rendiconti, anno 1893, serie 5^a, vol. II, pag. 376. — Gazzetta chimica italiana, t. XXIII, vol. II (1893), pag. 489.

(5) Gazz. chim. ital. t. XXIII (1893), vol. II, pag. 468. *Sopra due nuovi isomeri della santonina e due nuovi isomeri dell'acido santonosio*.

desmatropo-santonoso ed il levo-santonoso; ha dimostrato che i caratteri fisici di quest'ultimo sono eguali a quelli del santonoso destrogiro, salvo il senso del potere rotatorio che è precisamente eguale ed opposto; ha dimostrato altresì che unendo i due acidi santonosi con potere rotatorio opposto, si ottiene l'acido racemo-santonoso, il quale per tutti i suoi caratteri è identico all'acido iso-santonoso descritto da me e Carnelutti (1).

« Dalle analisi di tutti questi acidi stereo-isomeri e di alcuni dei loro derivati non può sorgere alcun dubbio che tutti hanno la formola $C_{15}H_{20}O_3$, la quale è poi mirabilmente confermata dalla decomposizione netta che tutti questi acidi egualmente subiscono per l'azione della potassa fusa. Il dott. Andreocci, avendo accuratamente determinato le quantità di naftolo, di acido propionico e di idrogeno, provenienti dalla detta decomposizione, ha dimostrato che corrispondono mirabilmente alla equazione:



« A tutta questa massa di risultati concordanti il dott. Klein contropone uno studio affrettato, incompleto ed inesatto dell'acido da lui preparato per l'azione dell'acido jodidrico sulla santonina (3), il quale per le sue speculazioni ha voluto chiamare ossisantogenico.

« Egli trova che il punto di fusione dell'acido da lui ottenuto è 174° in luogo di 179° da noi trovato per l'acido santonoso destrogiro; non sospetta che questa piccola differenza nel punto di fusione provenga da impurezza del prodotto e non si cura di assicurarsi, frazionando per cristallizzazione il suo prodotto, se le varie frazioni conservino costanti i caratteri fisici, soprattutto il potere rotatorio, il cui studio, tanto importante in questa serie di composti, egli ha del tutto ommesso.

« Chi ha più volte preparato l'acido santonoso per azione dell'acido jodidrico sulla santonina, come si è fatto in questo Istituto, sa che insieme all'acido santonoso destrogiro, fusibile a 179°, si ottengono variabili quantità di acido iso-santonoso inattivo, fusibile a 155°, la cui presenza abbassa il punto di fusione dell'acido santonoso destrogiro. L'abbiamo più volte avvertito nelle nostre Memorie e in quella, *Sui due acidi isomeri santonoso ed iso-santonoso*, a pagina 394 (4), abbiamo scritto quanto segue:

« *La misura del potere rotatorio specifico è il mezzo più sicuro di verificare la purezza dell'acido santonoso, che spesso trovasi mischiato all'isomero iso-santonoso inattivo.*

(1) Idem pag. 489.

(2) Idem, pag. 481, 482, 492.

(3) Archiv der Pharmacie. 230 Bb. Heft. 7 (1892), pag. 505. *Ueber das Santonin*, I. — Idem, 231 Bd. Heft. 9 (1893), pag. 697. *Ueber das Santonin*, IV.

(4) Gazz. chim. ital., vol. XXII (1882), pag. 394.

« Senza eseguire questa prescrizione categorica e senza curarsi di preparare un solo derivato, neppure un etere, il dott. Klein crede di aver trovato il nuovo acido colla formola acconcia alle sue speculazioni teoretiche $C_{15}H_{22}O_3$.

« Nella Memoria dell'agosto 1892 ⁽¹⁾ si esprime in modo da far credere che il suo sia un acido diverso dal nostro; ma nell'ultima del novembre 1893 ⁽²⁾ proclama che la nostra formola è errata, e che il prodotto di riduzione della santonina abbia la formola $C_{15}H_{22}O_3$, dimostrata dalle sue precedenti analisi e dai suoi concetti teoretici.

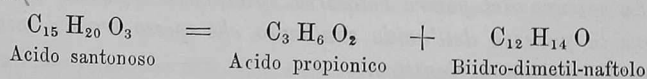
« Pare abbia dimenticato di correggere anche il nostro punto di fusione, i caratteri fisici e la composizione di tutti i derivati!

« Non discuto i risultati delle combustioni di quest'acido fatte dal dott. Klein, poichè non essendo dimostrata la purezza del prodotto, non mi meraviglia che abbia potuto ottenere un po' meno di carbonio di quello che richiede la formola $C_{15}H_{20}O_3$; del resto contro coteste analisi stanno quelle da noi più volte ripetute sui prodotti *purissimi* non solo dei varî acidi stereo-isomeri, ma anche dei loro derivati.

« Il dott. Klein, poi invoca l'analisi dell'anidride resinosa che resta scaldando l'acido santonosso fuso sin sopra 360° ⁽³⁾.

« Anche qui debbo deplorare che egli non abbia letto la mia Memoria originale sopra la decomposizione dell'acido santonosso ⁽⁴⁾; poichè se l'avesse fatto, avrebbe evitato due errori, cioè: 1° quello di considerare quel residuo amorfo resinoso come una sostanza unica capace di essere depurata soltanto sciogliendola nel cloroformio e precipitandola con alcool; 2° di avermi attribuito l'opinione che quella sostanza sia l'anidride dell'acido iso-santonoso inattivo; mentre che in quella Memoria a pagina 387 ho dimostrato che quel residuo contiene principalmente l'anidride del vero acido santonosso attivo, il quale si riottiene col suo potere rotatorio, col punto di fusione 179° e con tutti gli altri suoi caratteri; ed inoltre ho dimostrato che contiene sempre altri prodotti che per l'azione della potassa danno biidro-dimetil-naftolo e dimetil-naftolo, i quali prodotti non è facile eliminare nel modo spiccio adoperato dal dott. Klein.

« Il dott. Klein poi per sostenere la sua formola preconcepita $C_{15}H_{22}O_3$ dell'acido santonosso, da lui detto ossisantogenico, procura di distruggere l'argomento tratto dalla scissione dell'acido santonosso col riscaldamento, secondo l'equazione:



⁽¹⁾ Archiv der Pharmacie, Bd. 230, Heft 7 (1892), pag. 506.

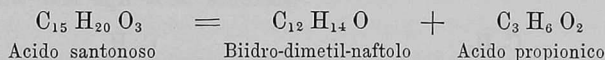
⁽²⁾ Idem, Bd. 231, Heft. 9 (1893), pag. 697-698.

⁽³⁾ Loco citato, pag. 697.

⁽⁴⁾ Gazz. chim. ital., vol. XIII (1883), pag. 385. *Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonosso*. Memoria di S. Cannizzaro.

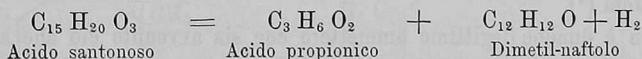
perciò rifà a modo suo e male quella decomposizione, senza essersi data la pena di leggere per esteso la sopra citata Memoria, nella quale sono minutamente descritte le condizioni e le varie fasi di quella decomposizione più volte da me ripetuta (1).

« Non è vero che la formazione dell'anidride resinosa preceda la formazione dei prodotti di scomposizione, come il dott. Klein vuol farmi dire. Scaldando l'acido santonosso fuso, prima a 300°, poi gradatamente a 360°, e più oltre avviene quanto segue: una parte dell'acido santonosso si va trasformando nell'anidride sviluppando vapori di acqua, una parte distilla inalterato con tale vapore, ed una parte si decompone dando biidro-dimetil-naftolo ed acido propionico che distillano, secondo l'equazione:



« Quando nella storta non rimane più acido santonosso, ma la sua anidride corrispondente a circa la metà dell'acido santonosso impiegato, e si scalda sopra 360°, non si ottiene più acido propionico libero e biidro-dimetil-naftolo, ma un olio che con la potassa si scinde nel dimetil-naftolo, nel biidro-dimetil-naftolo e nell'acido propionico, come se fosse miscuglio degli eteri propionici dei due naftoli; spingendo più oltre il riscaldamento, la decomposizione diviene irregolare e si ottiene un miscuglio dei due naftoli $\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{O}$ e $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}$ dei loro eteri propionici, anche dimetil-naftalina e sviluppo di gas.

« È poi veramente singolare che il dott. Klein nel mentre vuole fondare le sue speculazioni sui prodotti di scomposizione dell'acido santonosso, non tiene alcun conto della scissione netta e quantitativa del detto acido e dei suoi stereo-isomeri coll'azione della potassa, in perfetta conformità con l'equazione sopra ricordata:



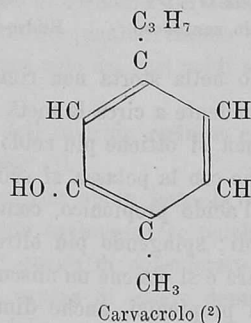
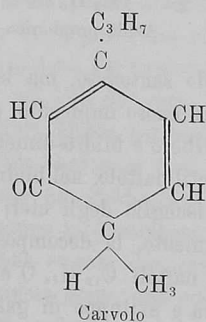
« Si direbbe che abbia ignorato le pubblicazioni del dott. Andreocci, ove quella decomposizione è descritta, se non avesse mostrato di averne notizia alla fine della sua Memoria (2), quando agli argomenti che dalle esperienze del dott. Andreocci scaturiscono spontaneamente contro la sua principale idea fissa, essere cioè il CO della santonina nella catena laterale tricarbonica e non nel nucleo naftalico, egli risponde in modo spiccio e con grande disinvoltura asserendo niente di meno che l'Andreocci è caduto in quell'errore logico detto circolo vizioso. Invece quando anche non fosse stato dimostrato da lavori precedenti sulla santonina altro che essa contiene un legame lat-

(1) Loco citato, pag. 386.

(2) Archiv der Pharmacie. Bd. 231, Heft. 9 (1893), pag. 704.

tonico ed un CO chetonico, le esperienze del dott. Andreocci da loro sole potrebbero dimostrare per la via più diretta che la santonina è un derivato della esaidro-dimetil-naftalina e che il CO chetonico è nel nucleo naftalico. Difatti:

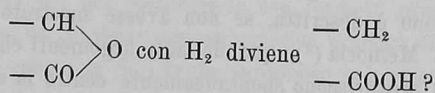
« La santonina mutasi in desmatropo-santonina e nella iso-desmatropo-santonina senza nulla perdere e nulla acquistare. Questi due stereo-isomeri contengono il legame lattonico come nella santonina dando, come essa, ossiacidi instabili; non contengono più il CO chetonico, ed invece contengono un ossidrile fenico (1). Dunque il CO chetonico che è sparito, si è convertito in —C.OH a spese dell'idrogeno attaccato ad un altro carbonio nel modo simile che il carvolo si converte in carvacrolo



« Il legame lattonico della santonina è rimasto nelle due desmatropo-santonine (3).

« Queste coll'idrogeno fissano H₂ e danno due acidi santonosi, i quali conservano l'ossidrile fenico, ma non sono più nè lattoni, nè ossiacidi che danno lattoni (4).

« Non è dunque legittimo ammettere che sia avvenuto ciò che avviene in tutti i lattoni, che cioè il legame lattonico



e che l'ossidrile fenico contenuto in essi è quello che esisteva nelle desmatropo-santonine?

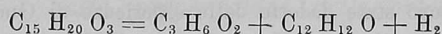
(1) Andreocci A., Gazzetta chim. ital., anno XXIII, vol. II, p. 472-485.

(2) Goldschmidt H. Berl. XX, 491.

(3) Andreocci, loco citato, pag. 476-486.

(4) Idem, pag. 476-487.

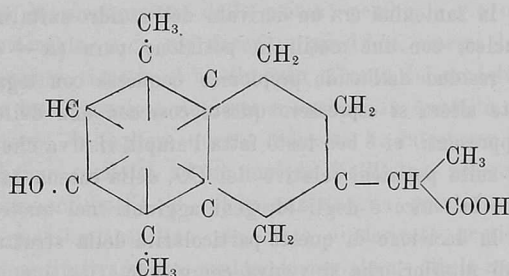
« Tutti questi acidi si scindono con la potassa quantitativamente secondo l'equazione più volte citata:



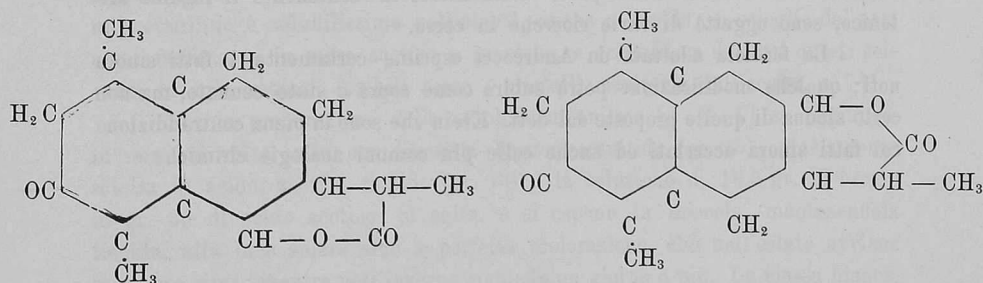
« Non è legittima la conclusione che l'ossidrilico fenico di questo naftolo ottenuto è quello stesso che preesisteva negli acidi santonosi e nelle desmatropo-santonine, e perciò al posto del CO della santonina?

« Dunque il CO della santonina è nel nucleo naftalico come l'ossidrilico fenico del naftolo che ne deriva.

« I caratteri poi di questo naftolo, il suo trasformarsi nella α - α' -dimetil-naftalina e l'equazione sopra indicata sono mirabilmente espressi dalla formola di struttura data agli acidi santonosi:



dai quali si ricavano per la santonina le formole:



« Affinchè il dott. Klein anche questa volta non mi attribuisca cose non dette, stimo prudente qui ripetere che io non affermo che le esperienze di Andreocci da loro sole bastino a dimostrare tutte le particolarità della formola da lui adottata; affermo soltanto che confermano per via direttissima ciò che io e Carnelutti deducemmo dai primi studi sulla santonina, e soprattutto escludono in modo decisivo l'ipotesi del dott. Klein, che ad ogni costo vuol porre il CO nella catena laterale tricarbonica.

« La formola però adottata da Andreocci non è arbitraria, poichè le posizioni relative del CO, del residuo propionico e dell'idrogeno aggiunto nel nucleo naftalico sono state dedotte dalle esperienze di Gucci e Grassi (1) e confermate da quelle di Cannizzaro e Gucci sull'acido fotosantonico (2).

« Riveda il dott. Klein in esteso quelle Memorie e si convincerà che nulla vi è stato affermato che non sia l'espressione fedele dei fatti.

« È qui luogo di difenderci da un rimprovero che il dott. Klein ci rivolge per le variazioni che sono state introdotte nella formole della santonina durante lo sviluppo delle ricerche (3).

« Dobbiamo qui ripetere la solita canzone: Il dott. Klein giudica senza aver seguito e letto le successive Memorie che si son pubblicate da me, da Carnelutti, da Gucci, Grassi ed Andreocci.

« Nelle prime pubblicazioni sulla santonina sopra ricordate non si è affermato altro che la santonina era un derivato dell'esaidro-naftalina con un CO cetonico nel nucleo, con due metili in posizione para ($\alpha - \alpha'$) e con una catena laterale residuo dell'acido propionico connessa con legame lattonico. Se qualche volta allora si espressero queste cose con una delle formole possibili che le rappresenti, si è ben tosto fatta l'ampia riserva che non si poteva nulla affermare sulle posizioni relative del CO, della catena laterale propionica, del legame lattonico e degli idrogeni aggiunti nel nucleo naftalico, e si è rimandata la decisione di queste particolarità della struttura della santonina agli studi ulteriori che si veniva compiendo.

« I risultati ottenuti dai lavori di Gucci e Grassi, e di Cannizzaro e Gucci hanno permesso di decidere alcune di tali particolarità; altre, specialmente la struttura della parte della molecola contenente il legame lattonico, sono oggetto di varie ricerche in corso.

« La formola adottata da Andreocci esprime certamente i fatti sinora noti; qualche modificazione potrà subire come sopra è stato cennato, ma non certo alcuna di quelle proposte dal dott. Klein che sono in piena contraddizione coi fatti sinora accertati ed anche colle più comuni analogie chimiche ».

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, *Sopra alcuni derivati della santonina*. Gazz. chim. ital., vol. XXII, parte I, pag. 1.

(2) S. Cannizzaro e P. Gucci, *Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico*. R. Accademia dei Lincei. Rendiconti 1892, 2° semestre, pag. 149. Gazz. chim. ital., vol. XXIII, parte I, pag. 286.

(3) Archiv der Pharmacie, Bd. 231, Heft 9 (1893), pag. 703.