

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

Chimica — *Sopra una nuova sostanza estratta dai licheni.*
Nota del Socio E. PATERNÒ e di F. CROSA.

« Già da alcuni anni uno di noi aveva fatto raccogliere una certa quantità di un lichene che cresce sulle rocce calcari dei monti che circondano Piana dei Greci in Provincia di Palermo, e che all'apparenza si avvicina alla *Zeora sordida* ed alla *Lecanora atra*, e solo era un poco meno colorato della prima e meno bianchiccio della seconda. Il prof. R. Pirotta, che ha avuto la gentilezza di esaminare questo lichene, lo ha riconosciuto per *Lecanora (Zeora) sulphurea* Schaer.

« Questo lichene trattato con l'etere in un apparecchio a spostamento cede a questo solvente oltre ad una resina bruna, un abbondante quantità di una sostanza cristallina colorata più o meno in giallo secondo che provenga dalla prima o dalle ultime estrazioni. Questa sostanza cristallina è un miscuglio essenzialmente formato di acido usnico, e di una nuova sostanza ben cristallizzata ed incolore. Contiene ancora una notevole quantità di sordidina, estratta da Paternò dalla *Zeora sordida*, ed in piccola proporzione dell'acido rangiformico estratto dallo stesso Paternò dalla *Cladonia rangiferina*. Dopo una serie di tentativi abbiamo trovato che il miglior metodo di separare la nuova sostanza dall'acido usnico, era quello di trattare il miscuglio dopo una prima purificazione per cristallizzazione dall'alcool o dalla benzina, con solfuro di carbonio a caldo, filtrare la soluzione bollente e lavare con nuovo solfuro di carbonio la parte indisciolta; il solvente trasporta tutto l'acido usnico, e la nuova sostanza che rimane indisciolta, premuta fra carta e disseccata all'aria, si consegue facilmente pura cristallizzandola ancora una o due volte dall'alcool bollente. Da 615 grammi del prodotto di estrazione grezzo si ebbero così 235 grammi della nuova sostanza pura, ossia il 38 %.

« Questa sostanza dall'alcool ordinario cristallizza in magnifiche lamelle di splendore madreperlaceo e di color bianco lievemente perlaceo. Si fonde a 92-93°. Essa contiene dell'acqua di cristallizzazione, che perde per la lunga esposizione all'aria e molto facilmente nel vuoto in presenza di acido solforico, e riprende se ritorna a cristallizzarsi dall'alcool ordinario. Se la sostanza disidratata si cristallizza dalla benzina, dalla ligroina, dall'etere o dall'etere acetico, nei quali è più o meno solubile, allora si ottiene in minuti cristalli che hanno il punto di fusione situato a 123-124°.

« La sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso e fusibile a 92-93°, se si scalda in una stufa ad aria perde rapidamente l'acqua e si trasforma in un liquido abbastanza mobile, che pel raffreddamento si rapprende in una massa vetrosa, perfettamente trasparente, durissima ed a frattura concoide, che pel raffreddamento si contrae frangendosi in diversi sensi. Questa modi-

ficazione vetrosa si fonde verso 65°, e si trasforma facilmente in quella cristallina fusibile a 123-124° per effetto della semplice polverizzazione in un mortaio: umettata con alcool acquoso ed abbandonata per pochi minuti assorbe l'acqua con forte elevazione di temperatura, si rigonfia, e diventa bianca polverosa trasformandosi nel composto idrato fusibile a 92-93°. L'andamento esteriore del fenomeno è analogo a quello dello spegnimento della calce anidra.

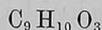
« La sostanza completamente disidratata per disseccamento nel vuoto, o cristallizzata da un miscuglio di benzina e ligroina, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I.	gr. 0,3356	fornirono	gr. 0,7955	di CO ₂	e	gr. 0,1905	di H ₂ O.
II.	gr. 0,4177	fornirono	gr. 0,9892	di CO ₂	e	gr. 0,2365	di H ₂ O.
III.	gr. 0,3421	fornirono	gr. 0,8155	di CO ₂	e	gr. 0,2020	di H ₂ O.
IV.	gr. 0,3540	fornirono	gr. 0,8373	di CO ₂	e	gr. 0,2016	di H ₂ O.
V.	gr. 0,3933	fornirono	gr. 0,9299	di CO ₂	e	gr. 0,2204	di H ₂ O.
VI.	gr. 0,4062	fornirono	gr. 0,9569	di CO ₂	e	gr. 0,2206	di H ₂ O.
VII.	gr. 0,3287	fornirono	gr. 0,7955	di CO ₂	e	gr. 0,1943	di H ₂ O.
VIII.	gr. 0,5115	fornirono	gr. 1,2270	di CO ₂	e	gr. 0,2917	di H ₂ O.

« Ossia per 100:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Media
Carbonio	64,73	64,58	65,01	64,50	64,48	64,16	65,98	65,42	64,84
Idrogeno	6,30	6,28	6,55	6,32	6,22	6,02	6,56	6,33	6,32

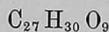
« Questi risultati conducono alla formola grezza:



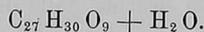
per la quale si calcola:

Carbonio	65,06
Idrogeno	6,02

« Però, secondo tutta probabilità, essa deve triplicarsi e trasformarsi in quella



« Ammessa quest'ultima formola per la sostanza anidra, a quella idrata che si fonde a 92-93°, corrisponde l'altra



« Infatti:

gr. 2,6236 di sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso riscaldata per 4 ore a 100° perdettero gr. 0,1041; ossia per 100

Acqua 3,96

mentre per la formola sopraindicata si calcola

Acqua 3,48

« In principio del nostro studio avevamo supposto che la sostanza cristallizzata dell'alcool, anzichè dell'acqua, contenesse di questo solvente. Ad eliminare ogni dubbio, oltre alle esperienze qualitative, che ci provarono che trattavasi veramente di acqua, ne abbiamo fatto una che crediamo decisiva. Abbiamo cioè riscaldato una porzione di sostanza contenuta in un tubo ad U in un bagno di paraffina a 130°, ed in corrente di ossigeno; il prodotto volatile trasportato dall'ossigeno lo abbiamo fatto traversare per un tubo a combustione pieno di ossido di rame riscaldato, al quale erano legati i soliti apparecchi per condensare l'acqua ed assorbire l'anidride carbonica. Partendo da gr. 1,8351 di sostanza abbiamo da un lato constatato una perdita di peso di gr. 0,0818 e dall'altra nel tubo a cloruro di calcio abbiamo avuto un aumento di peso di gr. 0,0863 e nelle bolle a potassa di gr. 0,074. Questa esperienza esclude in modo assoluto che il nostro prodotto cristallizzasse con alcool, dopoichè gr. 0,0818 di alcool avrebbero dovuto fornire gr. 0,1564 di CO₂.

« La quantità di acqua che si calcola da quest'ultima determinazione corrisponde per 100 a

4,45

il che prova soltanto che la sostanza non era perfettamente disseccata, e forse conteneva ancora tracce piccolissime del solvente.

« Abbiamo voluto fare una combustione della sostanza idrata. gr. 0,6497 ci fornirono gr. 1,4863 di CO₂ e gr. 0,387 di H₂O.

« Cioè per 100:

Carbonio	62,39
Idrogeno	6,63

mentre per la formola C₂₇H₃₀O₉ + H₂O si calcola:

Carbonio	62,79
Idrogeno	6,20.

« In quanto concerne la natura chimica di questa sostanza, i risultati finora ottenuti non ci permettono di fare nessuna supposizione fondata. Essa si scioglie facilmente negli idrati alcalini a freddo, ed è riprecipitata inalterata dagli alcali; però le soluzioni alcaline, si colorano rapidamente all'aria alterandosi; anche la soluzione ammoniacale si colora fortemente all'aria resinificandosi in poche ore. La soluzione alcoolica si colora col cloruro ferrico in violetto intenso, riduce la soluzione di nitrato di argento, ed anche abbastanza rapidamente il liquore di Fehling.

« La soluzione ammoniacale preparata di recente precipita colla maggior parte delle soluzioni saline, sia dei metalli alcalino-terrosi, sia dei metalli pesanti; ma non ci è riuscito di ottenere composti che presentassero le necessarie garanzie di purezza, tranne di quello argenteo. Questo si prepara trattando la soluzione alcoolica della sostanza con ammoniaca goccia a goccia

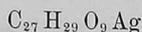
sino a leggera reazione alcalina, e mischiandola a freddo e nell'oscurità con una soluzione parimenti alcoolica di nitrato di argento. Si ottiene così un precipitato bianco gelatinoso, che si raccoglie sopra un filtro, si lava con alcool, poi si spappola nell'acqua, si raccoglie nuovamente sul filtro e si lava con acqua fino che questa non dia più reazione sensibile di sali di argento, e si dissecca finalmente nel vuoto sopra acido solforico preservandolo dall'azione della luce. Questo composto argenteo ci ha dato all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0,5609 fornirono gr. 1,1173 di CO₂, gr. 0,2648 di H₂O, e gr. 0,0999 di Ag;
 II. gr. 0,4965 fornirono gr. 0,9950 di CO₂, gr. 0,2316 di H₂O e gr. 0,0880 di Ag;
 III. gr. 0,4641 fornirono gr. 0,9245 di CO₂, gr. 0,2182 di H₂O e gr. 0,0821 di Ag.

« Cioè per 100:

	I	II	III
Carbonio	54,32	54,64	54,32
Idrogeno	5,24	5,18	5,22
Argento	17,81	17,72	17,68

« La formola più semplice che si calcola da questi dati, ammettendo nella molecola un solo atomo di argento, è quella



per la quale si calcola:

Carbonio	53,55
Idrogeno	4,79
Argento	17,85

« Ed è appunto per la composizione di questo sale argenteo che noi abbiamo creduto di assegnare alla nuova sostanza la formola C₂₇H₃₀O₉, invece di quella più semplice C₉H₁₀O₃ che si deduceva dall'analisi elementare.

« Il peso molecolare che si calcola per il nuovo prodotto dalla quantità di argento trovato nelle analisi riportate è

I	II	III
498	502	503

mentre alla formola C₂₇H₃₀O₉ corrisponde il peso molecolare 498.

« Noi abbiamo fatto numerose esperienze per determinare il peso molecolare della nostra sostanza sia col metodo crioscopico di Raoult, sia con quello ebullioscopico di Beckmann; ma l'innalzamento nel punto di ebollizione e le depressioni nel punto di congelamento dei vari solventi adoperati sono stati così piccoli e portano a pesi molecolari così elevati, da non per-

mettere di trarne alcuna conseguenza attendibile, e noi ci esentiamo dal riportare i dati ottenuti.

« Come abbiamo già accennato, nulla possiamo pel momento affermare sulla natura chimica di questa sostanza, e dal fatto della sua facile solubilità nelle soluzioni alcaline, e dalla esistenza del composto argentico non ci crediamo neanche autorizzati ad ammettere che essa abbia i caratteri di un vero e proprio acido. Ed invero il composto argentico è una sostanza amorfa, pochissimo stabile, che si decompone per l'ebollizione con l'acqua; trattato con acido cloridrico diluito, si rigenera la sostanza primitiva; esso per l'azione del joduro di etile non dà un etere corrispondente, ma forma bensì del joduro argentico, rigenerando la sostanza primitiva, che cristallizzata dall'alcool, si fonde a 92-93°, e diede all'analisi i seguenti risultati
gr. 0,3851 fornirono gr. 0,8891 di CO₂ e gr. 0,2253 di H₂O.

« Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₂₇ H ₃₀ O ₆ + H ₂ O
Carbonio	62,94	62,79
Idrogeno	6,49	6,20

mentre per l'etere etilico C₂₇H₂₉O₈.O.C₂H₅ si calcola

Carbonio	66,16
Idrogeno	6,46

« Abbiamo studiato l'azione degli acidi su questa sostanza e brevemente accenneremo ai principali risultati ottenuti. Se si fa bollire con acido cloridrico o jodidrico diluiti per tre o quattro ore, essa in principio si fonde e si attacca alle pareti del pallone prendendo un'apparenza vischiosa, poi mano mano che l'ebollizione procede si solidifica in una massa amorfa giallastra. Questa, raccolta, lavata e purificata per cristallizzazione dall'alcool, si ottiene sotto forma di cristalli prismatici trasparenti ed incolori, che all'aria effloriscono, perdendo dell'acqua, e trasformandosi in una polvere bianca, opaca, che si fonde a 142-143°. All'analisi questa nuova sostanza ha fornito i seguenti risultati:

- I. gr. 1,7615 di sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso e non efflorita riscaldata per 4 ore a 120°, perdettero gr. 0,0719 di acqua;
- II. gr. 0,3332 di sostanza disseccata fornirono gr. 0,8952 di CO₂ e gr. 0,1720 di H₂O;
- III. gr. 0,3837 fornirono gr. 0,9519 di CO₂ e gr. 0,2160 di H₂O.

« Cioè in 100 parti:

	I	II	III
Acqua	4,08	—	—
Carbonio	—	67,79	67,65
Idrogeno	—	5,73	6,23

« Questi risultati conducono alla formola $C_{27}H_{28}O_8 + H_2O$ per la quale si calcola:

Acqua	3,75	} nella sostanza anidra
Carbonio	67,50	
Idrogeno	5,79	

« Come si vede, adunque, per l'ebollizione con gli idracidi diluiti si forma un prodotto di disidratazione per eliminazione di una sola molecola di acqua. Questo stesso prodotto sembra inoltre formarsi riscaldando la sostanza primitiva per alcuni minuti con acido solforico e precipitando con acqua; per trattamento con cloruro di acetile, ed anche facendo bollire con soluzione diluita di carbonato sodico, e precipitando con un acido la soluzione che si forma.

« Questo prodotto di disidratazione, a differenza della sostanza primitiva, non si scioglie più negli idrati alcalini, a meno che siano in soluzione concentratissima nel quale caso si decompone; da esso non si riesce ad ottenere un composto argenteo.

« Risultati in qualche modo migliori abbiamo ottenuto per l'azione della potassa in fusione. Gr. 13 di sostanza, e gr. 130 di potassa alla calce un poco umettata si riscaldarono per circa un'ora a bagno di paraffina fra 180 e 210°: avviene una reazione abbastanza energica, e la massa si rigonfia, senza che si svolgano gaz. Dopo raffreddamento si trattò con acqua e poscia con acido solforico diluito sino a leggiera reazione acida; si separa un olio bruno, che fu distillato in una corrente di vapore, la quale trasporta un acido volatile che in parte si separa sotto forma di goccioline oleose ed in parte resta in soluzione nell'acqua. Agitando con etere, e distillando il solvente, si ottennero gr. 5 circa del nuovo acido. Sottoposto alla distillazione passa completamente a 199-200° e si ottiene facilmente incolore e puro. Una combustione fornì i seguenti risultati, che conducono alla formola $C_6H_{12}O_2$. Infatti gr. 0,3251 di sostanza diedero gr. 0,7350 di CO_2 e gr. 0,3032 di H_2O

« Cioè per 100 :

	trovato	calcolato
Carbonio	61,64	62,06
Idrogeno	10,33	10,33

« Si tratta adunque di un acido caproico, come del resto era stato svelato dall'odore caratteristico di burro rancido. — Per caratterizzare meglio l'acido caproico da noi ottenuto, dopo esserci assicurati che esso si solidificava in un miscuglio frigorifero di sale e neve, dando una massa bianca cristallina, che si fonde completamente a -2° , ne abbiamo preparato alcuni derivati.

« Il sale di bario ottenuto neutralizzando l'acido con idrato baritico, cristallizza dall'acqua in lamine brillanti che non contengono acqua di cristallizzazione.

« Il sale di argento ottenuto precipitando la soluzione del sale precedente con nitrato argentario, si precipita sotto forma di polvere pesante, che dall'acqua bollente cristallizza in laminette splendide giallastre, poco sensibili all'azione della luce e del calore. All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr. 0,1052 di sale diedero gr. 0,1268 di CO_2 , gr. 0,0511 di H_2O e gr. 0,0512 di Ag.

« Ossia per 100:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$
Carbonio	32,87	32,28
Idrogeno	5,38	4,93
Argento	48,66	48,43

« Abbiamo pure preparato l'amide, seguendo le indicazioni di Hoffmann, scaldando cioè a 230° in tubo chiuso il sale di ammonio; essa si presenta in laminette bianchissime, trasparenti, untuose al tatto e fusibili a 100° .

« Il punto di fusione dell'amide, ed il fatto che il sale di bario cristallizza anidro, non lasciano dubbio che l'acido caproico da noi ottenuto sia identico all'acido caproico normale, preparato la prima volta sinteticamente da Lieben e Rossi (1); e lo differenziano sicuramente dagli altri isomeri finora conosciuti.

« La formazione dell'acido caproico normale dalla sostanza che abbiamo estratto dalla Lecanora Sulphurea non è certo priva d'importanza, tanto più che è la prima volta che si ottiene da un prodotto di licheni un acido grasso già abbastanza elevato nella serie. È pure notevole il fatto che ammessa per la nuova sostanza la formola $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_9$, poichè da essa si forma quasi il 50% di acido caproico, che è un composto a 6 atomi di carbonio, è evidente che nella sua molecola debbono esistere più aggruppamenti che per l'azione della potassa possono dare origine a un tale acido.

« Non essendo presumibile che l'acido caproico sia l'unico prodotto dell'azione della potassa fusa sulla nostra sostanza, noi abbiamo fatto numerosi tentativi per rintracciare i prodotti complementari di questa reazione, ma i nostri sforzi sono riusciti finora vani.

« Continueremo queste ricerche nella speranza di potere chiarire la natura chimica del nuovo corpo in esame, e le relazioni di costituzione che la collegano all'acido caproico ».

(1) Gazz. Chim., t. I, p. 314, e t. III, p. 27.