

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.** — *Cumarine carbossilate* (1). Nota di P. BIGINELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« In una Nota pubblicata alla R. Accademia dei Lincei intorno ad un isomero della Frassetina (2), accennai al tentativo di sintesi di questa interessante cumarina. Essendomi riusciti vani i tentativi fatti mediante la reazione di Pechmann (3) coll'acido malico sopra il diossimetilidrochinone, provai con quella di Pechmann e Duisberg (4) coll'etere acetilacetico in presenza di un disidratante. Questa reazione mi condusse alla  $\beta$ -metilfrassetina che descrissi nella Nota sopracitata.

« Allo scopo di riuscire ad una tale sintesi ho applicato la reazione di Pechmann e Duisberg all'etere ossalacetico. Questo etere, fatto reagire sopra i diversi fenoli, mi doveva in primo luogo portare ad una nuova serie di cumarine, carbossilate nella catena laterale. Fino qui le previsioni si avverarono come descriverò in seguito. Questo genere di cumarine poi, spero, mi porgerà il mezzo di arrivare alla sintesi delle cumarine vere prive di carbossile.

« Per ora mi limito, con questa prima Nota, a descrivere la reazione sopra citata applicata all'idrochinone ed i composti che con esso si ottengono; riservandomi in una prossima Nota, di descrivere la stessa reazione estesa ad altri fenoli, ed altri composti che da tali cumarine si possono ricavare.

#### Metaossicumarine $\beta$ -carbossietilate.

« Si ottengono queste cumarine operando con gr. 5 di idrochinone, gr. 16 di etere ossalacetico e gr. 30 di acido solforico concentrato. Dapprima si fa sciogliere l'idrochinone nell'etere ossalacetico riscaldando fra 50°-60°, la soluzione poi si versa a poco a poco nell'acido solforico procurando di agitare continuamente. Il liquido, che prende una tinta oscura, si lascia a sè per qualche tempo affinchè quasi si raffreddi, e poi si versa pure a poco a poco in un bicchiere contenente ghiaccio pesto. In questo modo si separa quasi subito una sostanza solida di color giallo. Si lascia però il tutto a sè per 12-24 ore affinchè tutta la massa si sia completamente separata e solidificata, poi si raccoglie, si lava con acqua e si fa cristallizzare dall'alcool diluito oppure dall'etere. Si ottengono in questo modo spesso due sostanze diversamente cristallizzate, che si separano per differenza di solubilità.

(1) Lavoro eseguito del Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Roma.

(2) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, vol. VII, 2° sem., fasc. IV.

(3) Pechmann, Berichte, 17, 929.

(4) Pechmann, Duisberg, Berichte, 16, 2122.

« La prima che si deposita, cristallizza in laminette giallo-chiaro come oro, talora raggruppate, fusibili a 177°-178° e dopo fusione a 179°-180°. Talora questa può mancare affatto per cedere il posto all'altra che cristallizza in prismi come buste da lettera talora riuniti e talora aciculari di color giallo-scuro fusibili fra 180°-182° e dopo fusione fra 181°-182°.

« Si ottiene però in prevalenza la prima sostanza, anzi quasi esclusivamente, se nella reazione si aumenta la quantità di etere ossalacetico fino a gr. 20-25, e quindi si procura di fare la soluzione dell'idrochinone a temperatura più bassa. Pare però che la forma di quest'ultima fusibile a 179°-180° tenda già a trasformarsi in quella fusibile a 181°-182° per lunga ebollizione con alcool diluito. Nondimeno intorno alle vere condizioni di passaggio dall'una all'altra forma di queste cumarine, mi riservo di studiarci meglio.

« Il liquido acido, da cui si separano le due cumarine descritte, contiene sempre ancora una piccola quantità di quella fusibile a 181°-182°, più un'altra sostanza di cui tratterò in una prossima Nota. Tutte e due si possono estrarre dibattendo il liquido parecchie volte con etere.

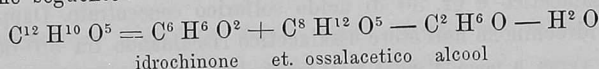
« Le due cumarine fornirono i seguenti dati analitici:

I. gr. 0,2358 di sostanza fus. a 177°-178° diedero CO<sup>2</sup> gr. 0,5294 H<sup>2</sup>O gr. 0,0968  
 II. gr. 0,2215 " " 181°-182° " CO<sup>2</sup> " 0,4965 H<sup>2</sup>O " 0,0924

« Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sup>12</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
	I.	II.	
C	61,23	61,13	61,54
H	4,56	4,63	4,27

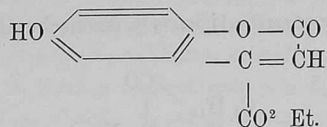
« Questa formola a cui portano le analisi delle due cumarine corrisponde all'equazione seguente:



« Queste cumarine sono quasi insolubili nell'acqua, solubili invece nell'alcool e nell'etere, e le soluzioni sono un poco dotate di fluorescenza verde come alcune cumarine vere. Trattata un po' di soluzione idroalcolica dei due composti con percloruro di ferro, non si altera per nulla la colorazione gialla della soluzione. Sono insolubili nei carbonati a freddo. Trattati con soluzione diluita di potassa o soda caustica, dapprima si colorano intensamente in rosso come fa la frassetina, e poi si sciolgono colorando la soluzione in giallo scuro. Da queste soluzioni i composti non riprecipitano più anche dopo aver fatto agire a lungo una corrente di anidride carbonica.

« Nel modo di comportarsi di queste cumarine in confronto di quello delle altre conosciute, si vede che non vi è nulla di veramente speciale, tranne l'alterazione che subiscono ogni qualvolta si sciolgono anche a freddo negli alcali caustici, conseguenza del gruppo carbossietile che queste contengono.

« Perciò, mi pare si possa dare anche a queste una formola analoga di costituzione:



« La differenza di forma cristallina e di punto di fusione delle due cumarine che si ottengono nel mio caso, si potrebbero attribuire a due stereoisomeri, dipendenti dalla orientazione del carbossietile rispetto al nucleo ».

**Chimica.** — *Azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora.*

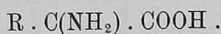
Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« In una Nota presentata l'anno scorso a questa Accademia ho fatto rilevare come il comportamento delle ammine primarie rispetto all'azione dell'acido nitroso sia una proprietà eminentemente costitutiva di queste, ed ho richiamata l'attenzione sopra la notevole influenza che esercita il carattere del radicale R, nelle ammine



sopra i prodotti che per mezzo di questo reattivo si possono ottenere. Ho dimostrato come la natura di questo radicale sia quella che nelle ammine, in generale, determina la loro facoltà di dare diazocomposti, e come dall'esame dei fatti finora noti risulti che quelle ammine nelle quali R rappresenta o contiene, in una determinata posizione, certi gruppi negativi sieno quelle che per azione dell'acido nitroso possono dare composti diazoici.

« Ho fatto osservare come, contrariamente alle osservazioni di Curtius, le quali si trovano riportate nei più recenti e migliori trattati, tutti i diazoeteri che finora sono stati preparati derivano da  $\alpha$ -amminoacidi (glicocola, alanina, leucina ecc.):



« Guidato da questo concetto, ho intrapreso lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine:



nella supposizione che il carbonile potesse esercitare sul gruppo amminico una influenza analoga a quella del carbossietile e, conformemente a quanto io aveva preveduto, ho potuto preparare il monochetazofenilgliossal ed il monochetazocanforchinone (1).

(1) Nello stesso lavoro, io aveva annunciato che intendeva di studiare anche l'influenza di altri radicali negativi (CN, SO<sub>2</sub> ecc.) sopra il residuo amminico, nella supposizione che anche gli amminonitrili p. e. fossero in grado di dare diazocomposti. In una Me-