

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. — *Sulle variazioni di volume nei miscugli dei liquidi, in relazione al comportamento crioscopico.* Nota del Socio E. PATERNÒ e del dott. G. MONTEMARTINI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

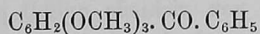
Chimica. — *Sintesi dell'etere trimetilico della benzofloroglucina (metilidrocotoina o benzoilidrocotone)* Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di PAOLO SILBER.

« Fra le sostanze che si rinvengono nelle cortecce di *Coto* e di cui noi in questi ultimi anni abbiamo determinata la costituzione chimica, la cosiddetta metilidrocotoina (o benzoilidrocotone) è senza dubbio quella che più facilmente può essere riprodotta per sintesi. Avendo compiuta la parte analitica dei nostri studi, dovette sembrarci necessario complemento a questi la produzione artificiale di qualcuna delle sostanze da noi esaminate ed abbiamo incominciato dalla metilidrocotoina.

Etere trimetilico della benzofloroglucina.

« Questo composto si forma riscaldando a ricadere in un bagno ad olio 3 gr. dell'etere trimetilico della floroglucina, sciolti in 30 c. c. di benzolo, con 2, 5 gr. di cloruro di benzoile e 2 gr. di cloruro di zinco. Svaporando il benzolo e riprendendo più volte il residuo vischioso con acqua e carbonato sodico si ottiene un prodotto, che cristallizza facilmente dall'alcool e che fonde a 115°. Nei liquidi alcoolici rimangono sciolte piccole quantità dell'etere floroglucinico inalterato.

« Il composto ha la formola:



come lo prova l'analisi e la determinazione dell'ossimetile.

0,1927 gr. di sostanza dettero 0,4992 gr. di CO_2 , 1024 gr. di H_2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{16}O_4$
C	70.65	70.59
H	5.90	5.88

0,1590 gr. di materia dettero, col metodo di Zeisel, 0,4077 gr. di AgJ.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_7O(OCH_3)_3$
OCH_3	33.82	34.19

« Esso ha tutte le proprietà della metilidrocotoina naturale, cristallizza però in squame, mentre il prodotto naturale non era stato ottenuto che in prismi o in aghi; anche il punto di fusione è un po' diverso da quello ordinario 115° cioè invece di 113° . Hesse (1), recentemente, ha trovato la metilidrocotoina naturale con le stesse proprietà. Queste piccole differenze non hanno però nessuna importanza, come risulta dall'esame cristallografico.

« Noi ci siamo rivolti al prof. G. B. Negri dell'Università di Genova, la di cui perizia nelle misure cristallografiche ci è stata già più volte di grandissimo aiuto per la soluzione di vari problemi, onde egli anche questa volta, determinando la forma cristallina del prodotto artificiale e comparandola con quella della metilidrocotoina naturale, venisse a dare un'ulteriore conferma dell'identità dei due prodotti. Tale conferma appariva viè maggiormente necessaria, perchè tanto noi che Hesse avevamo trovato che la metilidrocotoina poteva cristallizzare ora in squame ed ora in aghi.

« Il prof. Negri, che già lo scorso anno (2) aveva studiato la forma cristallina della metilidrocotoina naturale, trovò anzitutto che i due prodotti, quello naturale e quello sintetico, malgrado il loro diverso aspetto, erano perfettamente identici, ma trovò altresì, e questo è il fatto più interessante, che oltre alle forme ordinarie e già note, l'etere trimetilico della benzofloriglucina ne mostra delle altre, che assai più raramente si rinvencono e che appartengono ad un altro sistema cristallino.

« Anche questa seconda modificazione, più rara, è stata riscontrata dal Negri in entrambi i prodotti, tanto nel naturale che in quello sintetico.

« Ecco i risultati delle misure del prof. Negri.

Misurati			
Angoli	prodotto sintetico	<i>n</i>	prodotto naturale
011:0 $\bar{1}$ 1	51°.39'	5	51°.38'
100:011	62. 09	5	62. 06
100:120	73. 39	1	73. 39
120:011	56. 39	1	56. 31
$\bar{1}$ 20:011	73. 07	1	73. 21
100:110	59. 37	3	59. 32

Questa è la *forma monoclina* già nota, che è la più comune.

(1) Liebigs Annalen der Chemie, 276, pag. 340.

(2) Gazzetta chimica 23, I, pag. 474.

« Nelle soluzioni alcooliche dei due prodotti si rinvengono raramente, scrive il prof. Negri, commisti ai cristalli della forma ordinaria, *cristalli trimetrici* che mostrano le forme

$$(100), (120), (201).$$

« Dalle misure, che qui sotto riportiamo, risultano le costanti:

$$a:b:c = 1,6371:1:0,5411 \text{ (}^1\text{)}.$$

Angoli	Prodotto sintetico, misurati			Prodotto naturale, misurati			calcolati
	limiti	<i>n</i>	medie	limiti	<i>n</i>	medie	
100:120	72° 44' — 73° 16'	16	73° 01'	73° 03' — 73° 11'	5	73° 06'	73° 01'
100:201	56. 03 — 56. 57	15	56. 32	56. 27 — 56. 27	2	56. 27	56. 32
120:120	33. 43 — 33. 54	8	33. 50	33. 42 — 33. 43	2	33. 42½	33. 58
201:201		1	66. 46	66. 44 — 67. 10	2	66. 57	66. 56
201:120	80. 20 — 80. 49	25	80. 46	80. 39 — 80. 47	3	80. 43	80. 44

« Fra i valori angolari delle due modificazioni esistono relazioni assai strette, che, sebbene si tratti di cristalli riferiti a sistemi diversi, pure accennano alla loro isomorfia, massime rispetto alle forme della zona [001]. L'identità delle due modificazioni è però esclusa dalla forte divergenza nei valori angolari tra le facce della zona [010]. L'identità delle due forme è però esclusa dalla forte divergenza nei valori angolari tra le facce della zona [010].

« Trasformando, per i cristalli della modificazione più comune, il simbolo della (011) in $\bar{2}11$ e conservando per le altre forme gli stessi simboli della vecchia orientazione, si ottengono dagli angoli fondamentali:

$$\bar{2}11:\bar{2}\bar{1}1 = 51^{\circ}38'$$

$$\bar{1}00:\bar{2}11 = 62. 06$$

$$\bar{1}10:\bar{2}11 = 52. 13\frac{1}{2}$$

le costanti:

$$a:b:c = 1,7039:1:0,5663 \quad \beta = 86^{\circ}43'$$

mentre quelle della modificazione più rara sono:

$$\bar{a}:b:c = 1,6371:1:0,5411 \quad \beta = 90^{\circ}00'$$

Da queste costanti si hanno:

	modificazione ordinaria		forma rara	
	calcolati		calcolati	misurati
$\bar{1}00:\bar{2}01$	58° 41'		56° 32'	
100:201	54. 08		56. 32	56° 03' — 56° 57'
	diff. 4° 33'			diff. 0° 54'

(1) Calcolato dalle misure fatte sui cristalli del prodotto artificiale.

« Questi ultimi valori, benchè non differiscano notevolmente fra loro, pure, risultando da misure attendibili, confermano senz'altro la non identità delle due serie di cristalli.

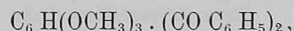
« Quelli della forma più rara sono estremamente piccoli, ma limpidi e lucenti e si presentano in tavole rettangolari o quadrate, con la 100 dominante. Le facce in generale risplendono bene e riflettono al goniometro immagini semplici, sebbene alquanto diffuse.

« Il prof. Negri non è ancora riuscito a separare in quantità un po' rilevante le due forme di cristalli per fare uno studio delle loro proprietà fisiche e chimiche; egli ha però osservato, e noi l'abbiamo confermato, che il punto di fusione è lo stesso per entrambe, cioè 115°.

Etere trimetilico della dibenzoilflogluccina.

« Se nella precedente preparazione si impiega un eccesso di cloruro di benzoile in luogo del prodotto ora descritto, si ottiene un altro composto formato principalmente dell'etere trimetilico della dibenzoilflogluccina. A tale scopo noi abbiamo riscaldato 3 gr. di trimetilflogluccina, in soluzione di 50 c. c. di benzolo, con 9 gr. di cloruro di benzoile e 5 gr. di cloruro di zinco. La massa trattata, dopo avere distillato il benzolo, successivamente con acqua, carbonato di soda ed alcool a freddo, si converte in cristalli, che si purificano dall'alcool bollente.

« Nei liquidi alcoolici si trovano piccole quantità dell'etere già descritto. Il prodotto principale cristallizza in aghi bianchi, che fondono a 179°. Esso ha la formola



a cui corrispondono i risultati della seguente analisi e della determinazione dell'ossimetile.

0,1603 gr. di sostanza dettero 0,4303 gr. di CO₂ e 0,0774 gr. di H₂O.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₂₃ H ₂₀ O ₃
C	73.21	73.40
H	5.36	5.32

0,1402 gr. di materia dettero 0,2639 gr. di Ag J.

	trovato	calcolato per C ₂₀ H ₁₁ O ₂ (OCH ₃) ₃
OCH ₃	24.83	24.73

« Il nuovo composto è poco solubile a freddo nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico, nell'acqua e negli alcali non si scioglie punto. Con acido nitrico non dà la reazione azzurra del composto monobenzoilato.

« Noi speriamo di potere continuare questi studî sintetici e di poter riprodurre artificialmente anche le altre diverse sostanze, che sono state trovate nelle cortecce di *Coto*.

« Infine crediamo opportuno di riunire in un quadro tutte le sostanze da noi studiate, che si rinvennero nelle cortecce di *Coto*. Era in principio nostra intenzione di proporre per questi corpi dei nuovi nomi, più razionali di quelli usati da Jobst e Hesse, però riflettendo, che i nomi empirici contribuiscono piuttosto a complicare che a semplificare la nomenclatura, ce ne siamo astenuti. Ci limitiamo soltanto a chiamare *Cotoine*, tutte le sostanze che derivano dalla *floroglucina*, e *Paracotoine*, i due composti che derivano dalla *cumalina*.

Cotoine.

Jobst e Hesse	Ciamician e Silber
<i>Cotoina</i> , $C_{22}H_{18}O_6$.	<i>Etere monometilico della benzofloroglucina</i> $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_2(OCH_3)(OH)_2.CO.C_6H_5$.
<i>Idrocotoina</i> , $C_{15}H_{14}O_4$.	<i>Etere dimetilico della benzofloroglucina</i> , $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2OH.CO.C_6H_5$.
<i>Dibenzoilidrocotone</i> , $C_{32}H_{32}O_8$.	<i>Etere trimetilico della benzofloroglucina</i> , $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_3.CO.C_6H_5$.
	<i>Etere dimetilico della piperofloroglucina (Protocotoina)</i> , $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2OH.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$.
<i>Ossileucotina</i> , $C_{34}H_{32}O_{12}$.	<i>Etere trimetilico della piperofloroglucina</i> , $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$.
<i>Cotogenina</i> , $C_{14}H_{14}O_5$.	<i>Etere trimetilico della protocatecofloroglucina</i> , $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3.CO.C_6H_3(OH)_2$.
<i>Leucotina</i> , $C_{34}H_{32}O_{10}$.	Non è un individuo chimico, ma un miscuglio di ossileucotina e metilidrocotoina.
<i>Dicotoina</i> , $C_{44}H_{34}O_{11}$.	Non è un composto unico.

Paracotoine.

<i>Paracotoina</i> , $C_{19}H_{12}O_6$.	<i>Biossimetilenfenilcumalina</i> , $C_{12}H_8O_4 = (CH_2O_2)C_6H_3.C_5H_3O_2$.
	<i>Fenilcumalina</i> , $C_{11}H_8O_2 = C_6H_5.C_5H_3O_2$.

« La *Cotogenina* non è stata fin'ora trovata in natura; essa fu ottenuta da Jobst e Hesse per fusione con potassa della cosiddetta leucotina e deriva come si vede dall'etere trimetilico della piperofloroglucina ».