

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica. — *Ricerche sulla Sordidina*. Nota del Socio E. PATERNÒ, e F. CROSA.

« La sordidina fu scoperta da uno di noi nel 1876 nella *Zeora sordida* ⁽¹⁾ e gli fu assegnata la formola $C_{13}H_{10}O_8$ ⁽²⁾. Avendone constatata la presenza nella *Zeora sulphurea* da noi recentemente studiata ⁽³⁾, ed essendoci riuscito di averne alcuni grammi allo stato di purezza, abbiamo preso l'occasione per studiarla un poco meglio.

« Siamo partiti da circa 900 grammi di estratto etereo della *Zeora sulphurea*, che è un miscuglio di acido usnico e della sostanza $C_{27}H_{30}O_9$, con sordidina ed acido rangiformico.

« Sciolto tutto in benzolo bollente, si raccoglie la parte che cristallizza pel raffreddamento, quindi si distilla un terzo circa della benzina, si lascia raffreddare, si raccoglie un'altra porzione di sostanza cristallizzata, che si unisce alla prima e si tratta tutto con alcool bollente. L'alcool usato per questo trattamento si svapora a piccolo volume, il residuo cristallino si tratta con solfuro di carbonio, e si termina di purificare per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. Ottenemmo così gr. 25 di sordidina pura, fusibile a 210°.

« Una combustione ci ha dato i seguenti risultati che sono concordanti con quelli ottenuti precedentemente da Paternò:
gr. 0,4874 di sostanza fornirono gr. 0,9350 di CO_2 e gr. 0,1590 di H_2O .

« Cioè per 100:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_8$
Carbonio	52,32	53,06
Idrogeno	3,62	3,40

« A conferma di questa formola abbiamo determinato il peso molecolare col metodo ebullimetrico di Beckmann in soluzione benzolica; la poca solubilità della sordidina nella benzina e nell'acido acetico, non ci permise di avvalerci del metodo crioscopico.

« I risultati ottenuti furono i seguenti:

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Peso molecolare	
		trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_8$
0,74	0°,064	309	294

« Il dott. Luigi Brugnatelli ha avuto la gentilezza di esaminare cristallograficamente la sordidina, e ci ha comunicato quanto segue:

« I cristalli della sordidina, ottenuti dall'alcool, hanno l'aspetto di brevi e sottilissimi aghetti molto brillanti e di color bianco che, esaminati al mi-

(1) Gazz. Chim., t. VI, p. 129.

(2) Ibid, t. XVII, p. 281.

(3) Ibid, t. XXIV, p. 279.

croscopio, si presentano sotto forma di laminette molto allungate e limitate, quando non siano rotte od irregolarmente sviluppate, da contorno esagonale e più raramente rettangolare. Nei cristalli a contorno esagonale gli angoli piani tra i due spigoli paralleli, secondo i quali le laminette sono allungate e gli spigoli corti, furono misurati al microscopio e si ebbero valori molto vicini a 109° .

« Circa i caratteri ottici fu osservato quanto segue :

« L'estinzione è parallela (rispetto alla normale) alla direzione d'allungamento. A luce convergente si nota che la bisettrice acuta è alquanto inclinata, quasi al bordo del campo ottico del microscopio, essendo il piano degli assi ottici parallelo alla direzione di allungamento.

« Per questi caratteri si può quasi con sicurezza concludere che i cristalli di sordidina appartengono al sistema monoclino e che la forma, secondo le cui faccie essi sono tabulari, appartiene alla zona (010).

« La sordidina fonde fra 209° - 210° , è inattiva alla luce polarizzata; alla temperatura di 22° gr. 100 di alcool ne sciolgono gr. 0,46, e gr. 100 di acetone alla stessa temperatura gr. 4,34; è pure solubile nella benzina, nell'etere acetico ecc..., ma il miglior solvente è l'alcool nel quale si scioglie abbastanza a caldo e quasi niente a freddo; si scioglie pure nell'acido solforico si fumante che ordinario, riprecipitando inalterato per aggiunta di acqua.

« La potassa e la soda sciolgono la sordidina decomponendola, tantochè per l'aggiunta di un acido precipita una sostanza rossiccia resinosa che si scioglie in tutti i solventi e che non ci è riuscito di cristallizzare.

« La potassa e la soda in soluzione alcoolica diluita (10 %) la sciolgono prontamente a freddo, ed ancor meglio a caldo; la soluzione poi bollita con acqua e trattata con un acido, lascia precipitare una sostanza bianca, che raccolta, lavata e cristallizzata dall'acqua alcoolica si fonde fra 183° - 184° ; l'alcoolato sodico ci ha forniti dei risultati ancora più soddisfacenti, e di questa azione ce ne occupiamo più avanti; bollita per mezz'ora con una soluzione satura di carbonato sodico si scioglie completamente, ma per l'aggiunta d'un acido si separa in gran parte inalterata, trasformandosi solo in piccolissima quantità nella sostanza fusibile a 183° .

« Ossidata con acido nitrico diluito e con anidride cromica in soluzione acetica, si brucia completamente senza dare alcun prodotto caratteristico; fusa con potassa, si decompone profondamente; non reagisce coll'idrossilamina e con la fenilidrazina; non assorbe bromo, si resinifica per l'azione del pentacloruro di fosforo; non dà reazione col percloruro di ferro.

« L'acido iodidrico la riduce decomponendola.

« Una determinazione col metodo di Zeisel ci ha fornito i seguenti risultati: gr. 0,3315 di sostanza dettero gr. 0,2599 di ioduro d'argento.

« Supponendo che si sia formato ioduro di metile si deduce per 100

OCH₃ 10,34

numero che corrisponde molto bene alla formola $C_{12}H_7O_7 \cdot OCH_3$ per la quale si calcola

OCH_3 10,54

Azione dell'anidride acetica.

« Coll'intento di preparare il derivato acetilico, abbiamo fatto bollire a ricadere gr. 2 di sordidina con gr. 2 di acetato sodico e gr. 8 di anidride acetica per 5 ore; il prodotto della reazione ripreso con acqua, lascia un residuo solido appena colorato in giallo che si lava con soluzione di carbonato sodico, poi si raccoglie, si tratta con alcool a caldo che scioglie la sostanza colorante e quasi niente il prodotto della reazione, il quale viene ripreso con acetone nel quale si scioglie abbastanza a caldo, e per raffreddamento si separa in cristalli bianchissimi in parte opachi ed in parte trasparenti che si fondono fra 236° e 237° e che all'analisi ci fornirono i risultati seguenti: gr. 0,4770 di sostanza fornirono gr. 0,9142 di CO_2 e gr. 0,1536 di H_2O cioè per 100.

	Trovato
Carbonio	52,26
Idrogeno	3,57

« La teoria per un monoacetilderivato $C_{13}H_9(C_2H_3O)_3$ richiederebbe 53,98 % di carbonio e 3,70 % d'idrogeno.

« I risultati ottenuti invece portano alla stessa composizione della sordidina, per la quale si calcola

Carbonio	53,06
Idrogeno	3,40

e lo studio di questa sostanza mostra infatti, come vedremo, che essa non è altro che un polimero della sordidina.

« Ma prima d'ogni altro daremo luogo allo studio cristallografico fatto con la solita cortesia dal dott. Brugnattelli, il quale ci comunicò quanto segue:

« Anche per questa sostanza a motivo della piccolezza dei cristalli, non fu possibile eseguire che uno studio al microscopio, dal quale risulta che i cristalli appartengono con ogni probabilità al sistema triclino. Essi sono limitati generalmente da tre coppie di faccie, due a due parallele, delle quali due coppie alquanto più sviluppate della terza, cosicchè i cristalli hanno l'aspetto di brevi prismetti terminati da una base inclinata. Assumendo le due coppie di faccie più sviluppate come (100) e (010), e l'altra coppia come (001), si trova che l'angolo piano (100):(001) è uguale a circa $77^\circ,30$ e l'angolo (010):(001) è uguale circa a 89° . L'estinzione sopra le faccie delle forme (100) e (010) è inclinata, e per (100) la sua direzione fa con (001) un angolo di circa 5° nell'angolo ottuso (010):(001) (A) e per (010) la direzione d'estinzione fa con (001) e nell'angolo ottuso (100):(001) (B) un angolo di circa 39° .

« Dalle faccie di (100) esce un asse ottico all'estremità del campo ottico del microscopio, e dalle faccie di (010) esce di poco inclinata la bisettrice acuta.

« Questo nuovo composto non è affatto solubile nell'alcool alla temperatura di 22° ed è anche pochissimo solubile a caldo; nell'acetone ed alla stessa temperatura se ne sciolgono 0,66 %, mentre a caldo è molto più solubile separandosi pel raffreddamento nelle forme cristalline più sopra descritte e si fonde fra 236° e 237°.

« È pure solubile nel benzolo, nell'acido acetico, ma in proporzioni minori della sordidina.

« Insieme alle ricerche cristallografiche ed ai caratteri fisici riferiti, abbiamo creduto bene di determinare la grandezza molecolare col metodo di Beckman, scegliendo come solvente il benzolo, ed abbiamo avuto i risultati seguenti :

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare	
		Trovato	Calcolato per $(C_{13}H_{10}O_3)_3$
0,97	0,030	868	
1,93	0,068	886	882

« Questo composto, oltre che per l'azione dell'anidride acetica, si ottiene pure per una lunga ebollizione della sordidina (da 15 a 20 ore) con cloruro di acetile e col cloruro di benzoile, ma in questi casi accanto al polimero si formano pure i derivati acetilico e benzoilico, la cui separazione non è di attuazione tanto facile.

« La soda e la potassa alcoolica lo decompongono abbastanza profondamente, e l'alcoolato sodico fornisce l'acido fusibile a 184° che si ottiene direttamente per la stessa azione sulla sordidina.

Derivato benzoilico.

« L'abbiamo ottenuto facendo bollire a ricadere per un'ora gr. 2 di sordidina con gr. 10 di cloruro di benzoile; la sordidina si scioglie quasi subito senza colorarsi molto e si osserva uno sviluppo lento di acido cloridrico; finita la reazione si versa il prodotto in acqua, si aggiunge carbonato sodico e si riscalda a b. m. sino a decomposizione completa del cloruro, con che si separa una sostanza solida abbastanza colorata che si tratta prima con alcool e poi con acetone bollente, dal qual solvente si separa incolore e ben cristallizzata e si fonde fra 220°-223°.

« L'analisi ci ha forniti i risultati seguenti:

- I. gr. 0,4490 di sostanza fornirono gr. 0,9414 di CO_2 e gr. 0,1504 di H_2O .
- II. gr. 0,4442 di sostanza fornirono gr. 0,9470 di CO_2 e gr. 0,1494 di H_2O .
- III. gr. 0,3408 di sostanza fornirono gr. 0,7160 di CO_2 e gr. 0,1176 di H_2O .

	Trovato			Calcolato per $C_{13}H_5O_3 \cdot C_7H_5O$
	I.	II.	III.	
Carbonio	57,17	58,12	57,32	60,30
Idrogeno	3,72	3,73	3,83	3,51

« Naturalmente la poca concordanza di questi risultati con la teoria, indurrebbe facilmente a credere che si trattasse qui d'un prodotto di decomposizione più che d'un derivato benzoico, ma, e come più sopra abbiamo avuto occasione di notare, il cloruro di benzoile esercitando un'azione polimerizzante sulla sordidina, accanto al derivato benzoico si è pure formato in piccola quantità il polimero della sordidina, che forse per la piccola quantità che abbiamo avuto per le mani, o per la solubilità simile delle due sostanze, non ci fu dato in nessun modo di separare, dolenti che l'esigua quantità di sostanza ci abbia impedito di tentare la preparazione in una proporzione più grande. Pertanto, ammesso che si tratti qui d'un miscuglio intimo di questi due composti, è facile spiegare l'oscillazione dei risultati analitici riferiti, quando si pensi che il polimero della sordidina non contiene che 53,06 % di carbonio in confronto del 60,30 % che deve contenere il derivato benzoico. Del resto, che si tratti d'un vero derivato benzoico, ce ne siamo assicurati, saponificandolo con alcoolato sodico che lo ha scisso in acido benzoico e nell'acido fusibile a 184° che si ha per l'azione dell'alcoolato sodico sulla sordidina.

« Oltrechè nell'acetone, si scioglie questo derivato abbastanza bene nell'alcool, nel benzolo, e si separa in cristallini prismatici incolori o leggermente bianchi fondentisi fra 222°-223°.

Derivato acetilico.

« Bollendo gr. 2 di sordidina con gr. 20 di cloruro d'acetile, si osserva sviluppo di acido cloridrico che accenna di finire in capo a 4 ore; la sordidina si discioglie subito, ed il liquido si mantiene abbastanza incolore; finita così la reazione si allontana l'eccesso del reattivo, si tratta con acqua che precipita una sostanza solida bianca; questa si lava con poco carbonato sodico e si cristallizza dall'alcool bollente, dal qual solvente si separa subito ben cristallizzata, ma con l'apparenza d'un miscuglio di più sostanze, e difatti la massa era costituita a volte di cristalli trasparenti e duri, a volte di cristalli minutissimi aghiformi e che neppure dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dall'acetone, non ci è riuscito di separare; i cristalli più distinti e duri fondevano fra 236°-237° e quelli più minuti verso 198°-200°.

« Malgrado l'impossibilità di separazione di queste sostanze e la mancanza assoluta di dati positivi per arrivare a qualche conclusione nella composizione

chimica di esse, noi riteniamo che, come succede pel derivato benzoilico, anche qui il cloruro d'acetile eserciti un'azione polimerizzante più potente ancora del cloruro di benzoile, tanto da darci un miscuglio del derivato acetilico e del polimero.

Azione dell'amalgama di sodio in soluzione acetica.

« Gr. 5 di sordidina sciolti nella quantità sufficiente di acido acetico glaciale si trattano con amalgama di sodio; l'amalgama si aggiunge a poco per volta senza impedire che la massa si riscaldi, e se ne aggiunge tanto sino a che la soluzione si fa satura da lasciar separare l'acetato sodico nel liquido riscaldato in ultimo a b. m.; si tratta poi la massa con acqua che precipita una sostanza fioccosa di color giallo ranciato che si raccoglie, si lava e si cristallizza ripetutamente dall'alcool, dal quale solvente si separa sempre colorata e fonde verso 180°. Trattata per tre o quattro volte con alcool, si riprende poi successivamente per altrettante volte con benzol bollente, e si ottiene così una massa bianca voluminosa di cristallini aghiformi flessibili, che fondono fra 180°-181°, e che analizzati ci hanno forniti i dati seguenti:

I. gr. 0,41,20 di sostanza fornirono gr. 0,8225 di CO₂ e gr. 0,1566 di H₂O.
 II. gr. 0,2948 di sostanza fornirono gr. 0,5863 di CO₂ e gr. 0,1157 di H₂O.

« Ciè per 100

	Trovato		Medie
	I.	II.	
Carbonio	54,19	54,24	54,21
Idrogeno	4,22	4,35	4,19

da cui si ricava la formula C₅H₄O₃ per la quale si calcola

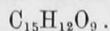
$$C = 53,57$$

$$H = 3,57$$

« Abbiamo eseguita la determinazione del peso molecolare di questa sostanza con l'apparecchio di Beckmann, in soluzione benzolica, ottenendone i seguenti risultati:

Concentrazione	Innalzamento	Trovato	Calcolato per (C ₅ H ₄ O ₃) ₃
0,83	0,070	317	336
2,49	0,198	341	

« Secondo queste determinazioni, la formula semplice ricavata dai dati analitici riferiti più sopra, va triplicata; per cui la formola del nuovo composto sarebbe:



« Questa sostanza, come dicemmo, è solubile nell'alcool, nel benzolo ed in quasi tutti i solventi comuni, ma per separarla meglio dalle materie coloranti che l'accompagnano, è conveniente scioglierla nel benzolo e poi aggiun-

gervi a caldo l'etere del petrolio (porzione bollente fra 30° e 50°) finchè il liquido comincia ad intorbidarsi, poi si aggiunge un altro poco di benzolo e si lascia raffreddare; allora la sostanza si separa bianchissima e fonde fra 180° e 181°. Il miscuglio poi di benzolo e ligroina svaporato, abbandona una sostanza rossa cristallizzata in ammassi prismatici durissimi fondentisi a 277°, e di cui, per l'esigua quantità, non ci è riuscito occuparci ulteriormente. Facendo bollire questo prodotto di riduzione per 10 ore con cloruro d'acetile, si osserva da principio un rapido ed abbondante sviluppo di acido cloridrico che decresce man mano senza che per questo il liquido si colori; poscia, distillata la massima parte del cloruro, si tratta il residuo con acqua e precipita una sostanza solida bianca che si lava con poco carbonato sodico e si cristallizza dall'alcool. Per il raffreddamento si separa una sostanza bianca in cristalli laminari fondentisi fra 149°-150°, che analizzammo.

gr. 0,4655 di sostanza fornirono gr. 0,9270 di CO₂ e gr. 0,1798 di H₂O.

« Cioè per 100

	Trovato	Calcolato per C ₁₅ H ₁₁ (G ₂ H ₄ O)O ₈
Carbonio	54,30	53,96
Idrogeno	4,29	3,70

« Da questa sola analisi non possiamo arguire che questa sia un derivato acetilico del prodotto di riduzione, tanto più che mancandoci la materia prima per seguitare le ricerche, non ci è riuscito fare adesso una determinazione d'acetile.

Azione dell'alcoolato sodico.

« Nell'alcool, prima raffreddato, abbiamo aggiunto sodio a pezzetti sino ad avere una certa concentrazione, poi senza impedire il riscaldamento abbiamo aggiunto tanto sodio d'avere una soluzione concentrata d'alcoolato; a questa soluzione aggiungemmo gr. due di sordidina ed abbiamo riscaldato per mezz'ora a b. m.: la sordidina si sciolse subito, e trattato con acqua il prodotto della reazione, si neutralizzò con acido solforico diluito che sposta una sostanza leggermente giallastra che si raccolse, si lavò e si cristallizzò da un miscuglio di volumi eguali di acqua ed alcool, da cui si separa in bei cristalli aghiformi e leggermente colorati; i quali purificati ancora per due successive cristallizzazioni si ottengono perfettamente incolori e si fondono fra 182°-183°. Analizzati ci dettero i risultati seguenti:

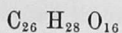
I gr. 0,3825 di sostanza fornirono gr. 0,7350 di CO₂ e gr. 0,1630 di H₂O;
 II gr. 0,3666 di sostanza formarono gr. 0,7050 di CO₂ e gr. 0,1555 di H₂O.

	Trovato		Calcolato per C ₁₂ H ₁₄ O ₈
	I	II	
Carbonio	52,49	52,42	52,34
Idrogeno	4,94	4,71	4,69

« Ne abbiamo poi determinato la grandezza molecolare col metodo di Beckmann in soluzione benzolica ed eccone i risultati:

Concentrazione	Innalzamento	Trovato	Peso molecolare
			Calcolato per $(C_{13}H_{14}O_8)_2$
1,36	0,065	571	596
2,91	0,135	577	

per cui secondo questi dati bisogna raddoppiare la formula data più sopra:



essendo probabile che la sordidina per azione dell'alcoolato sodico assorba una molecola d'idrogeno e si trasformi in questo nuovo composto.

« Ha reazione nettamente acida alle carte di tornasole, è solubilissimo nell'alcool, nel benzolo, nell'acido acetico, ed il miglior solvente è un miscuglio di volumi eguali di alcool ed acqua da cui si separa in bei cristalli bianchi aghiformi che fondono fra 182° e 183°.

« Si scioglie a freddo nella soda, nell'ammoniaca, nel carbonato sodico, dai quali solventi si separa nuovamente per l'aggiunta d'un acido; le soluzioni però di ammoniaca sono colorate in violetto, e si fanno pure violette se si riscaldano quelle di soda e di carbonato decomponendosi parzialmente.

« Questa sostanza ha carattere veramente acido e le soluzioni di ammoniaca e di carbonato trattate con sali metallici precipitano, dando così per doppia decomposizione dei sali insolubili; quello d'argento riscaldato si decompone colorando la soluzione in violetto intenso. Vista l'impossibilità d'avere dei sali caratterizzabili, abbiamo cercato di eterificarlo sciogliendolo nell'alcool metilico e saturando la soluzione con acido cloridrico, ma l'operazione non ci è riuscita perchè il composto è rimasto inalterato; e così pure ci è fallita l'azione del pentacloruro di fosforo e l'azione dell'ammoniaca nel prodotto della reazione del pentacloruro. Ossidato con permanganato in soluzione alcalina e con acido nitrico diluito ($d = 1,20$) si distrugge completamente.

« Questi sono i risultati delle ricerche che noi abbiamo istituite nella sordidina col pochissimo materiale che avemmo a nostra disposizione (gr. 25); da queste risulta probabilissimo che la sordidina contenga un ossimetile ed un ossidrile, ma nulla ancora ci è dato di affermare sulla sua costituzione. Se, come speriamo, ci sarà dato di avere una nuova quantità di sordidina, non mancheremo di continuare lo studio di questa sostanza, che sembra molto importante ».