

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

« Per 100 si ha:

	I	II	III
C	23,42	—	28,92
H	3,55	—	3,83
Br	50,58	38,88	17,39
S	10,48 10,31	17,31	33,27

« È evidente la formazione di prodotti bromurati molto instabili, i quali vanno man mano perdendo bromo sotto forma di acido bromidrico durante la distillazione.

« Dai risultati dell'analisi della I<sup>a</sup> porzione si calcola la seguente formula p. %.

	I	trovato		calcolato per $C_6H_{10}Br_2SO_2$
		II	III	
C	23,42	---	—	23,53
H	3,55	—	—	3,27
Br	—	50,58	—	52,28
S	—	10,48	10,31	10,46
O	—	—	—	10,46
				100,00

« La sensibile differenza che si riscontra per il bromo è da attribuirsi alla facilità di scomposizione con eliminazione di acido bromidrico.

« È probabile che la reazione in questo caso sia da rappresentarsi con una equazione diversa da quella esposta dal Bongartz; ma la grandissima facilità con la quale queste sostanze si scompongono, dando prodotti sempre meno bromurati, non mi hanno permesso di completare lo studio di questa reazione ».

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

« In una prima Nota pubblicata a quest'Accademia sulle cumarine carbossilate (2), feci cenno della reazione atta a produrre tali composti. Non nascosi fin d'allora lo scopo de' miei tentativi, che era quello di arrivare alle cumarine vere per una via relativamente facile, per applicarla a certi fenoli pei quali la reazione di Pechmann diventa difficile o di scarso rendimento.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica-farmaceutica della Regia Università di Roma.

(2) Acc. dei Lincei. vol. III, 1° semestre, fasc. IX.

« Come applicazione ho scelto subito, tra i fenoli, l'idrochinone perchè, secondo Pechmann e Welsh, è tra quelli che reagiscono più difficilmente (1).

« In questa seconda Nota, partendo dalle cumarine carbossilate, dimostrerò come si possa arrivare alle vere cumarine, e, nel caso mio speciale, alla metaossimetilcumarina di F. Tiemann e M. Müller (2) e quindi alla metaossicumarina di H. Von Pechman e W. Welsch (l. c.).

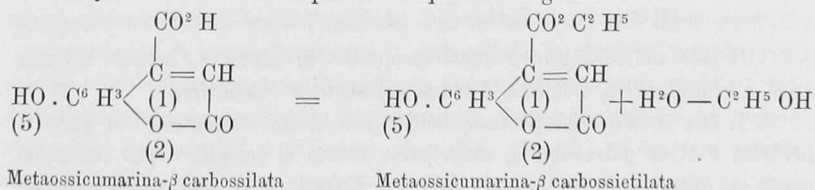
Metaossicumarine- $\beta$  carbossilate.

« Se la soluzione potassica o sodica di una delle metaossicumarine- $\beta$  carbossietilate descritte nella Nota precedente, si acidifica con un acido, lascia depositare una sostanza gialla formata da piccoli aghi solubili nell'alcool, nell'etere e nell'acqua specialmente a caldo. Da quest'ultima si depone in aghi più o meno lunghi e più o meno appiattiti, i quali fondono gli uni verso 279°-280°, e gli altri verso 283-284°.

« Questi aghi diedero all'analisi i seguenti risultati:  
gr. 0,2296 di sostanza diedero CO<sup>2</sup> gr. 0,4882 e H<sup>2</sup>O gr. 0,0672  
da cui si ricava per 100 parte:

	trovato	calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> O <sup>5</sup>
C	58,03	58,25
H	3,25	2,91

« Questa formola corrisponde all'equazione seguente:



« Questo nuovo composto è un acido, poichè è solubile nei carbonati con effervescenza e riprecipita inalterato da queste soluzioni per aggiunta di un acido qualunque. Anche di questi acidi se ne ottengono due poco diversi nella forma cristallina, tantochè l'uno è in aghi sottili terminanti in punta e l'altro in laminette aghiformi, corrispondenti alle due cumarine- $\beta$  carbossietilate descritte nella Nota precedente. L'uno di questi acidi fonde a 279°-280° e l'altro a 283°-284°. La soluzione acquosa di questi acidi trattata con percloruro di ferro si colora in verdastro. Tutti e due riscaldati fra 280°-290° prima fondono poi distillano e in parte si depongono sulle pareti del vaso in lamine

(1) D. chem. G. 17. 1646. Bull. Soc. chim. (2), 44, 628.

(2) D. chem. G. 14. 1985. Bull. Soc. chim. (2), 37, 417.

gialle aghiformi che fondono poi a 289°. Verso questa temperatura però oltre a distillare in parte si scompongono e sviluppano anidride carbonica. La soluzione potassica o sodica di questi acidi precipita colle soluzioni dei principali sali metallici; non precipita nelle stesse condizioni, nè coi sali di calcio, nè coi sali di bario. Il sale di piombo ottenuto precipitando con acetato di piombo, si depono subito in aghi gialli disposti a raggi; coi sali di rame precipita in verde, e in prismi giallo-scuro coi sali di platino. Col nitrato d'argento precipita in color caffè, ma dopo poco il sale si riduce e forma uno specchio d'argento metallico.

« Il sale sodico che si ottiene trattando questi acidi con soluzione di carbonato sodico, è solubilissimo in acqua, molto più dell'acido libero, cristallizza da essa in lunghi aghi setacei disposti a sfera che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione. Quest'acqua la mantengono alla temperatura ordinaria, e la perdono sia mantenuti nel vuoto e sopra acido solforico, sia se scaldati in istufa per 3-4 ore verso 100°. In questo caso gli aghi si disfanno e tutto si riduce in una polvere di color giallo più pallido.

« Gli aghi diedero all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,4420 di sale sodico fornirono gr. 0,1273 di  $\text{Na}_2\text{SO}^4$

» 0,4366 di sale sodico scaldato in istufa ad acqua per 4-5 ore a 96° perdettero del suo peso gr. 0,0341.

« Da cui si ricava:

	trovato	calcolato per $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{O}^5\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$
Na%	9,33	9,34
H <sup>2</sup> O%	7,81	7,31

« Il sale sodico anidro è quasi insolubile in alcool e, lasciato all'aria tende a ripigliare la molecola d'acqua colla quale cristallizza.

« Il sale sodico cristallizzato, bollito con alcool concentrato, in parte si disidrata e si fa polverulento, altra parte invece si scioglie e per raffreddamento si deposita come prismi laminari diversi dagli aghi precedenti. Se l'alcool che si adopera è alquanto diluito, allora tutto il sale sodico monoidrato si scioglie per poi deporsi sotto la nuova forma di prismi laminari. Questa nuova forma contiene alcool ed acqua riconoscibili facilmente e che non perde se non nelle stesse condizioni in cui il sale monoidrato perde l'acqua. I dati analitici portano ad un composto salino formato da due molecole di sale sodico, di cui una con una molecola d'acqua e l'altra con una molecola di alcool.

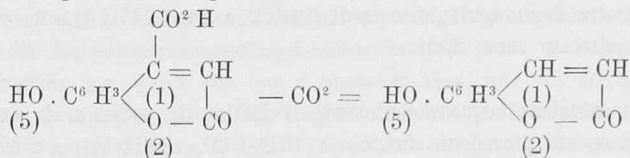
« Infatti gr. 0,4634 di sostanza tenuti per 36 ore sopra acido solforico e nel vuoto perdettero gr. 0,0561 di peso corrispondente a:

	trovato	calcolato per
$\left. \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{OH} \end{array} \right\} \%$	12,10	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{10}\text{H}^5\text{O}^5\text{Na} + \text{H}^2\text{O} \\ \text{C}^{10}\text{H}^5\text{O}^5\text{Na} + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH} \end{array} \right.$ 12,05

Anche questo sale è solubilissimo in acqua, e, come pel composto monoidrato, la sua soluzione acidificata con un acido minerale lascia deporre la metaossicumarina- $\beta$  carbossilata fusibile a 280° avanti descritta.

Metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossimetilata e  
Metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata.

« Descrivendo la metaossicumarina- $\beta$  carbossilata dissi che questa, riscaldata al disopra del suo punto di fusione, in parte si scompone e dà sviluppo di anidride carbonica. Probabilmente questa anidride carbonica proviene dal carbossile laterale della cumarina, il quale si elimina per sovrariscaldamento del composto. In questo caso doveva lasciare come residuo una vera metaossicumarina, e precisamente quella ottenuta da H. von Pechmann e W. Welsh.



« Ottenni bensì un residuo di color caffè-scuro, solubile in una soluzione di potassa o soda caustica e riprecipitabile per mezzo di una corrente di anidride carbonica, ma il precipitato rimaneva nero e di difficile purificazione. Supponendo che questo fatto potesse provenire da polimerizzazione del composto, prodotta specialmente dall'ossidril fenico libero a quella alta temperatura, pensai di eterificare l'ossidril. Per questo operai nel modo seguente:

« Gr. 6,5 di metaossicumarina- $\beta$  carbossilata (1 mol.) lo trattai prima con gr. 3,53 di KOH (2 mol.) sciolta in alcool metilico (soluz. 21 %) e dopo avere fatta poltiglia omogenea in un mortaio, versai il tutto in un palloncino a cui aggiunsi gr. 9 di joduro di metile (2 mol.) in leggiero eccesso. Il tutto poi feci bollire a ricadere per 5-6 ore e in principio, sotto pressione di 10<sup>cc</sup>-15<sup>cc</sup> di mercurio. In fine distillai l'alcool metilico e l'eccesso del joduro di metile e, dopo raffreddamento, ripigliai il residuo con acqua per esportare il joduro di potassio dall'etere che doveva essersi formato. M'accorsi che parte del residuo organico si scioglieva in acqua insieme al joduro.

« Il residuo raccolto e lavato lo feci cristallizzare dall'alcool caldo, dal quale ottenni dopo raffreddamento degli aghi riuniti a mamellone che fondono a 131°-132° senza scomporsi.

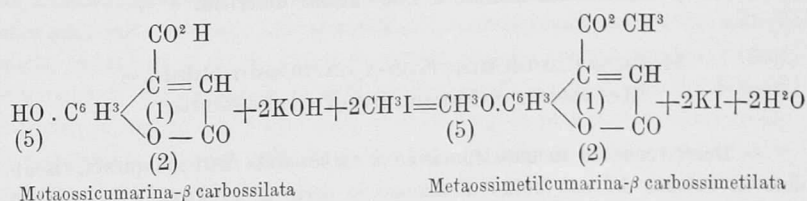
« Questi cristalli fornirono i seguenti dati analitici:

gr. 0,2167 di sostanza diedero CO<sup>2</sup> gr. 0,4870 H<sup>2</sup>O gr. 0,0867.

« Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>12</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
C	61,29	61,54
H	4,44	4,27

« Questi risultati portano alla formola della Metaossimetilumarina-β-carbossimetilata corrispondente alla equazione seguente :



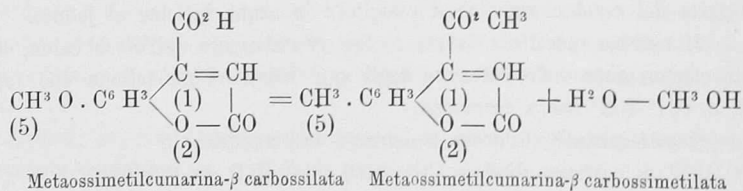
« Questo composto è insolubile negli acidi, nelle soluzioni dei carbonati alcalini e negli alcali caustici a freddo. A caldo in questi ultimi si scioglie dopo breve ebollizione, e la soluzione alcalina acidificata con acido cloridrico lascia deporre degli aghi giallo-verdi fusibili a 246°-247°. Questo composto distilla inalterato verso 290°.

« La soluzione acquosa contenente il joduro di potassio, da cui si separò il composto precedente fusibile a 131°-132°, acidificata con acido solforoso, lascia deporre una polvere cristallina giallo-verde, la quale fatta cristallizzare dall'alcool si depone in laminette gialle lucenti come oro fusibili a 246°-247°. Dunque si ottenne in questo caso lo stesso composto che si ottiene saponificando cogli alcali caustici il composto precedentemente descritto. I dati analitici di questo nuovo composto corrispondono difatti all'acido derivante dalla Metaossimetilumarina-β-carbossimetilata.

« Eccone i risultati:  
 gr. 0,2314 di sostanza fornirono CO<sup>2</sup> gr. 0,5058 H<sup>2</sup>O gr. 0,0775 da cui si ricava per per 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>11</sup> H <sup>8</sup> O <sup>6</sup>
C	59,60	60,00
H	3,72	3,63

Questa formola porta all'equazione seguente :



Questo composto è solubile nei carbonati alcalini e negli alcali caustici, ma non riprecipita più inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica; riprecipita soltanto inalterato dopo aggiunta di un acido.

« Dunque nelle condizioni dell'operazione l'eterificazione della metaossimarina- $\beta$  carbossilata fu anche parziale e si è limitata al semplice ossidrile fenico. Lo stesso fatto avviene anche partendo dal composto primitivo cioè dalla Metaossimarina- $\beta$  carbossietilata.

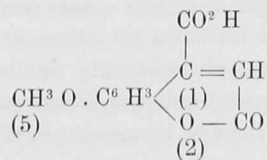
Metaossimetilcumarina.

« La metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata avanti descritta, scaldata da sola in istrato sottile, a bagno di lega, anche fino a 300° non sviluppa più anidride carbonica, come soleva avvenire nelle stesse condizioni coll'ossidrivato, ma arrivata appena alla temperatura di fusione, sublima in parte inalterata in lamine aciculari gialle. A temperatura superiore a poco a poco annerisce e si decompone.

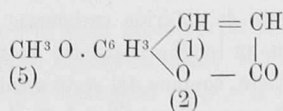
« Se si scalda una miscela ben polverizzata di soda caustica e di sale sodico della metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata, disposta in istrato sottile in una bevuta, per due o tre ore, a bagno di lega, fino ad arrivare verso 300°, una parte del composto si scompone e distilla un liquido oleoso aromatico. Per la maggior parte invece il sale rimane inalterato, dal quale si può ancora riottenere la metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata precipitando la sua soluzione acquosa con un acido.

« Riscaldando nello stesso modo una miscela di sale calcico e di calce, si ottengono quasi gli stessi risultati, solo che la decomposizione va un po' più lentamente.

« Sempre allo scopo di arrivare alla metaossimetilcumarina, tentai in parecchi altri modi di sostituire un atomo di idrogeno al carbossile della metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata, che questa differisce da quella soltanto per un carbossile nella catena laterale:



Metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata



Metaossimetilcumarina

« Il migliore metodo fra quelli provati è ancora quello di scaldare per due a tre ore, a bagno di lega fra 265°-270°, una mescolanza ben intima formata da volumi eguali di metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata e di polvere di ferro previamente arroventata. Le migliori condizioni poi sono quelle di disporre la miscela in istrati sottili entro bevute, e di operare con piccole porzioni di due grammi circa di metaossimetilcumarina- $\beta$  carbossilata.

« Appena che col riscaldamento si arriva di pochi gradi al disopra di 246° (punto di fusione del composto) esso si fonde e bagna tutta la massa. In

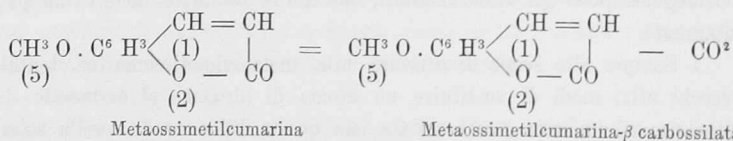
seguito una parte distilla inalterato e si depone sulle pareti del vaso in aghi gialli. Continuando il riscaldamento e portandolo fra 265-270°, alla massa cristallina aghiforme va soprapponendosi una specie di olio gialliccio, che si mantiene tale per tutto il tempo che dura il riscaldamento. Si sviluppa contemporaneamente dalla bevuta un forte odore di cumarina. Si raccoglie quest'olio di mano in mano che si forma; per raffreddamento esso si rapprende in massa cristallina. Si fa allora sciogliere in etere e la soluzione si sbatte con soluzione di carbonato sodico per esportare tutto l'acido distillato indecomposto. L'etere separato lascia come residuo della distillazione un olio paglierino di odore di cumarina, che per raffreddamento cristallizza e dà delle lamine prismatiche, le quali dopo lavate con etere diventano perfettamente bianche e fondono a 102°-103°. Se la stessa si fa cristallizzare lentamente per evaporazione del solvente, si può pure ottenere in grossi prismi.

« Questi cristalli diedero i seguenti risultati analitici:

gr. 0,2363 di sostanza fornirono CO<sup>2</sup> gr. 0,5896 H<sup>2</sup>O gr. 0,0989  
da cui si ricava per 100 parti:

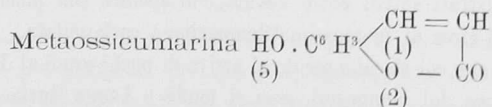
	trovato	calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup>
C	68,04	68,18
H	4,64	4,54

« La formola a cui portano questi dati, corrisponde all'equazione seguente:



« Queste lamine sono solubili nelle soluzioni di potassa e soda caustica e da queste soluzioni riprecipitano come sostanza inalterata per azione di una corrente di anidride carbonica, e se da soluzioni sufficientemente diluite, si depone in lunghe laminette bianche come la cumarina ordinaria. Sopra questa proprietà, comune del resto a tutte le cumarine, si fonda il metodo più rapido e più sicuro di purificazione del composto.

« Dunque le proprietà fisiche e chimiche di questa cumarina corrispondono in tutto e per tutto con quelle descritte per la metaossimetilcumarina di F. Tiemann e M. Müller, che l'hanno ottenuta scaldando all'ebollizione un miscuglio di aldeide metaossisalicilica con anidride acetica in presenza di acetato sodico (l. c.).





« Trattando a caldo la metaossimetilcumarina, avanti descritta, ben polverizzata con acido iodidrico d. 1,27, a tutta prima si scioglie, si sviluppa ioduro di metile, e dopo breve ebollizione si deposita una polvere cristallina gialliccia. Si getta allora tutto in acqua fredda, e si lascia a sè per ventiquattro ore affinchè tutto il composto abbia tempo di deporsi.

« Si filtra in seguito e si purifica il prodotto per cristallizzazione dall'alcool. Si ottengono in questo modo dei cristallini prismatici di color paglierino fusibile a 249°.

« All'analisi questo composto fornì i seguenti risultati:  
gr. 0,2306 di sostanza diedero CO<sup>2</sup> gr. 0,5604 H<sup>2</sup>O gr. 0,0807  
da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>9</sup> H <sup>6</sup> O <sup>3</sup>
C	66,27	66,66
H	3,88	3,70

« La formola C<sup>9</sup>H<sup>6</sup>O<sup>3</sup> a cui portano questi dati corrisponde precisamente a quella della Metaossicumarina di H. von Pechmann e W. Welsh (l. c.), ottenuta per fusione di acido malico e idrochinone e successivo riscaldamento con acido solforico concentrato.

« Il punto di fusione di questa, e tutte le altre proprietà fisiche e chimiche, corrispondono ancora perfettamente con quelle della metaossicumarina da me ottenuta.

#### CONCLUSIONE.

« Coll'avere ottenuta la metaossimetilcumarina di Tiemann e Müller, e la metaossicumarina di Pechmann e Welsh, resta dimostrato che anche colle cumarine carbossilate nella catena laterale, si può arrivare alle cumarine vere.

« Di questo nuovo metodo di sintesi spero di poter dare esempî migliori in seguito, applicando la reazione ad altri fenoli, ma specialmente al Diossimetilidrochinone di Will<sup>(1)</sup> pel quale, come già annunciai nella mia prima Nota, la reazione di Pechmann non mi dette risultati soddisfacenti.

« Il meccanismo della reazione generale, che avviene in tutti questi casi, è abbastanza semplice e si può dividere in due fasi nettamente distinte.

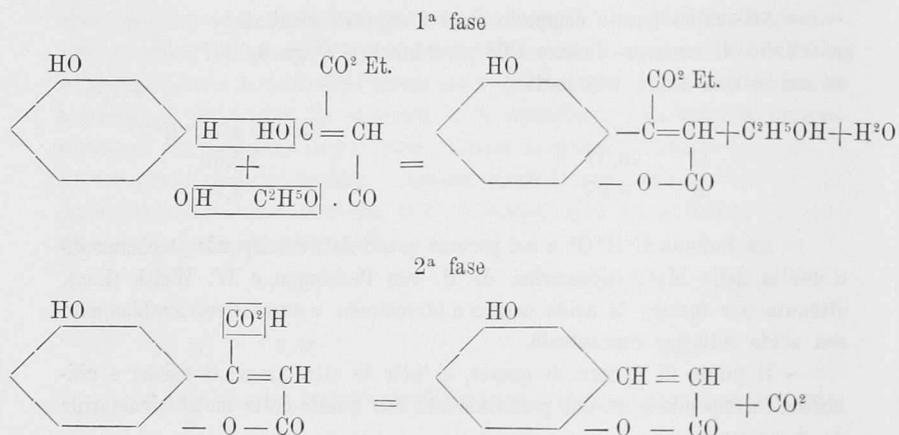
« Perciò che concerne la prima fase di tale reazione a me pare si possa ritenere come analoga a quella che avviene tra i fenoli e l'etere acetilacetico nella reazione di Pechmann e Duisberg<sup>(2)</sup>, e se qualche differenza non sostanziale potrà esistere sia solo in dipendenza della più facile reazionabilità del-

(1) Berichte der chem. G. Berlin, XXI, p. 608.

(2) Berichte der chem. G. Berlin, XXVI, 2122.

l'etere ossalacetico in confronto dell'etere acetilacetico, reazionabilità prodotta molto probabilmente dal gruppo acido che quello contiene al posto del metile di questo. Come seconda fase si ha il fatto, abbastanza comune in composti a catena chiusa, dell'eliminazione di anidride carbonica per distruzione dei carbossili laterali, prodotto per sovrariscaldamento del composto acido.

\* Tale meccanismo si potrà perciò rappresentare colle due equazioni seguenti che stanno ad indicare le due fasi distinte dalla reazione:



**Chimica.** — *Sopra un nuovo alcool della lanolina* (1). Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

\* H. Buisine (2) nel 1886 separò e descrisse gli acidi contenuti nelle acque di lavaggio della lana delle pecore e il dott. Desanctis (3) l'anno scorso quelli contenuti nell'untume della lana stessa depurato, che si adopera in terapia sotto il nome di lanolina.

\* La parte basica di questo composto farmaceutico, ossia quelle sostanze che si comportano come basi rispetto agli acidi in esso rinvenuti, non fu completamente studiata finora. Hartmann (4) per il primo ottenne, trattando con potassa l'untume della lana, una sostanza basica che dava le reazioni della colesterina; mentre non riuscì a constatare tracce di glicerina. Schultz (5)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Roma.

(2) Compt. Rend., t. 103, p. 66.

(3) Rend. Acc. Lincei, vol. II, p. 310.

(4) F. Hartmann, *Ueber den Fettschweiss der Schafwolle*. Inaug.-Diss. Göttingen 1864.

(5) Zeitsch. f. Chem., 1870, p. 453. Berichte 1872 p. 1075; id. 1873, p. 251; id. 1874, p. 570.