

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

questione di valori assoluti, ma di relativi, i quali provano abbastanza bene che specialmente in solventi diversi dall'acqua (ed un tal poco anche nell'acqua) esiste realmente una differenza nella velocità dello stesso jone a seconda del sale di cui fa parte nel medesimo solvente, indicando così che la velocità degli joni, oltrechè dipendere dall'attrito col solvente, può anche dipendere dal reciproco attrito degli joni stessi, chè anche per dissociazione completa il valore limite della conducibilità molecolare non implica che essi siano estremamente distanti. Per cui a me non sembra punto giustificato il modo di calcolo che solitamente si tiene in ricerche di questo genere quando, determinate direttamente le velocità degli joni per un dato sale nell'acqua od in altro solvente, per esempio per un cloruro, per avere poi il valore della velocità dei singoli cationi di altri cloruri nello stesso solvente, si sottrae la velocità del cloro direttamente trovata dalle conducibilità limiti dei cloruri sepradetti.

Se questo modo di calcolo fosse giustificato, si potrebbe colla scorta delle mie presenti determinazioni eseguirlo per i cloruri di bario, di zinco e di ferro da me studiati per la conducibilità elettrica in glicerina ⁽¹⁾, e così si avrebbero le velocità dei tre cationi in soluzione glicerica; ma mi dispenso dal calcolo, appunto perchè i risultati che si otterrebbero, per quanto ora si è detto, si avrebbe ragione di non ritenerli conformi al vero.

Fisica. — *Sopra un punto della teoria dei raggi catodici.* Nota di A. GARBASSO, presentata dal Corresp. NACCARI.

Fisica. — *Indice di rifazione dell'acqua per onde elettriche da 2 metri a 25 cm. di lunghezza.* Nota del prof. D. MAZZOTTO, presentata dal Corresp. NACCARI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santónico* ⁽²⁾. Nota di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Acidi tetrabasici $C^{13}H^{18}O^8$.

Per ossidazione dell'acido santónico $C^{15}H^{20}O^4$ con permanganato potassico a *freddo* ⁽³⁾ si ottiene un acido $C^{13}H^{18}O^8$ secondo la reazione seguente:



⁽¹⁾ Cattaneo, Rend. Accad. Lincei, 1° sem., fasc. 7°, 1893.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽³⁾ Gazz. chim., t. XXIII, pag. 457. — Berichte 27, Ref. p. 125.

Questo acido *tetrabásico* (α) al punto di fusione 176° dà una *monoanidride* $C^{13} H^{16} O^7$ (f. 193°), e con anidride acetica a caldo una *bianidride* $C^{13} H^{14} O^6$ (β' f. 151°) le quali riassorbendo gli elementi dell'acqua danno un acido pure tetrabásico diverso dal primitivo, ma suo *isomero* (β). L'acido (α) con anidride acetica a freddo dà invece una *bianidride* (α' , f. 134°) la quale con gli elementi dell'acqua ripristina l'acido (α) e riscaldata al punto di fusione si converte nell'altra *bianidride* (β').

L'acido (α) cristallizza inalterato dall'acido cloridrico conc. e bollente, ma si trasforma nel suo isomero con a. cloridrico a 180° .

Comparando i due acidi α β ed i relativi derivati si ha:

Acido α	Acido β
1° Cristallizza facilmente dall'acqua, fonde a 176° trasformandosi nella <i>monoanidride</i> dell'acido β .	Cristallizza a stento dall'acqua, e verso 130° elimina acqua senza fondere, e si converte nella sua <i>monoanidride</i> .
2° Potere rotatorio specifico $\alpha_D = +28^\circ,56$.	Potere rotatorio specifico $\alpha_D = +29^\circ,16$.
3° Etere tetrametilico vischioso $\alpha_D = +56^\circ,02$	Etere tetrametilico cristallino f. 101° inattivo.
4° Deriva dalla <i>bianidride</i> (α' f. 134°) . . .	Deriva dalla <i>monoanidride</i> e dalla <i>bianidride</i> (β' f. 151°).
5° Con acido cloridrico a 180° si converte nell'acido β .	Con acido cloridrico a 180° rimane inalterato.

Il comportamento comune ad entrambi è il seguente: 1° Non si combinano con idrossilammina e fenilidrazina. 2° Non decolorano il permanganato potassico a freddo. 3° Non aggiungono bromo.

Essendo questi due acidi *tetracarbossilici* e non avendo legami etilenici, debbono essere *acidi Ciclometilenici*.

Acidi tribásici $C^{10} H^{16} O^6$. — Riscaldando l'acido α con quattro volte il suo peso di idrato sodico alla temperatura di 250° - 260° , si svolge una molecola di idrogeno, e dal residuo ripreso con acqua ed acidificato con acido fosforico, distilla in corrente di vapore dell'*acido acetico*, e si estrae con etere un acido tribásico $C^{10} H^{16} O^6$ il quale si forma secondo l'equazione:

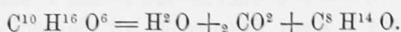


Dalle ultime ricerche risulta che il prodotto di questa reazione è un miscuglio di due acidi isomeri, uno *inattivo* (f. 125°) già descritto, e l'altro *attivo destrogiro*, più fusibile e che si separa successivamente dalle acque madri in proporzione sempre maggiore insieme col primo, abbassandone il punto di fusione ed innalzando il potere rotatorio.

Anche questi due acidi si comportano ugualmente: 1° Non si combinano con idrossilammina e fenilidrazina. 2° Non decolorano il permanganato potassico a freddo. 3° Non aggiungono bromo.

Chetone $C^8 H^{14} O$. — Se la massa alcalina contenente allo stato di sali sodici i due acidi tribásici suddetti si riscalda a 380° - 400° , distilla un olio dall'odore penetrante di menta piperita, dal sapore fresco, bollente a

169°-171° dalla formula $C^8 H^{14} O$ il quale si forma secondo l'equazione seguente:

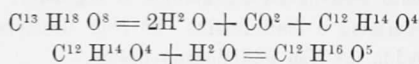


Si ottiene in quantità che non supera il 15 % dell'acido α . È interessante per la sua costituzione l'aver ottenuto una *ossima* fus. $117\frac{1}{2}-8\frac{1}{2}$ ed un *Semicarbazone* fus. 175°-76° perchè insieme col fatto che non addiziona bromo dimostrano che esso è un *chetone ciclico*.

Questo chetone è *inattivo*, e se per la sua preparazione si parte dal miscuglio degli acidi tribasici già isolati, si ha una resa tanto maggiore quanto minore è l'attività ottica del miscuglio.

Idrocarburo $C^8 H^{16}$. — Si ottenne dal chetone per riscaldamento con acido jodidrico e fosforo rosso. Ha odore gradevole tra l'aromatico ed il petrolico e bolle a 134°. Assorbe bromo svolgendo contemporaneamente acido bromidrico, proprietà che presentano gli idrocarburi ciclometilenici a differenza degli idrocarburi non saturi della serie grassa (1).

Acido chetonico bibasico $C^{12} H^{16} O^5$. — Riscaldando l'acido α a 190°-200° si ottiene la monoanidride dell'acido β , la quale riscaldata ulteriormente a 260°-280° elimina contemporaneamente acqua ed anidride carbonica e dà l'*anidride* di un *acido bibasico chetonico* $C^{12} H^{16} O^5$ secondo l'equazione:



Questo acido cristallizzato dall'acqua fonde a 213° e dall'acido cloridrico a 216° convertendosi nell'anidride. Dà un sale di *bario* solubile, ed uno di *argento* quasi insolubile nell'acqua. Disciolto nell'alcool metilico, dà con acido cloridrico gassoso un *etere dimetilico* $C^{10} H^{14} O$: $(COOCH^3)^2$ fusibile 92°-93° ed un *etere monometilico* $C^{10} H^{14} O$. $COOCH^3$. $COOH$ che cristallizza con mezza molecola di acqua. Questo etere acido fonde a 90° perdendo l'acqua di cristallizzazione, e riscaldato ulteriormente si converte nell'anidride fus. 135°.

Dal sale argenteo con joduro di metile si ha l'*etere dimetilico*. Dall'acido con anidride acetica e cloruro di acetile si ha l'*anidride* $C^{12} H^{14} O^4$ f. 196° e con cloridrato di idrossilammina una *ossima* f. 188°.

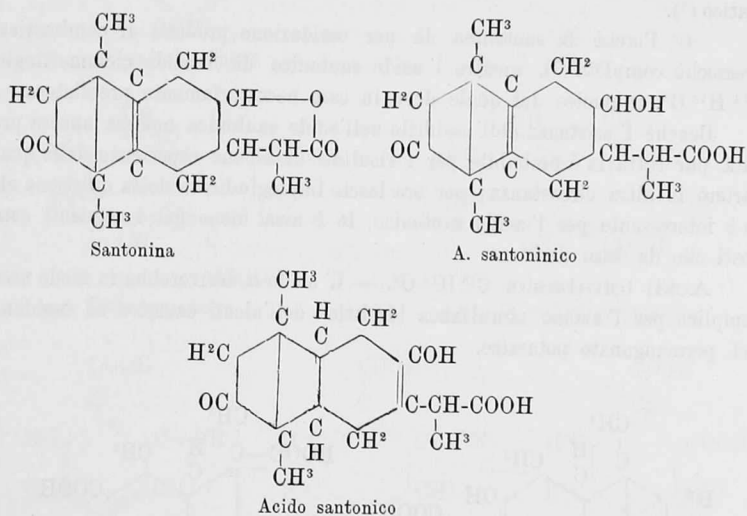
Dall'etere dimetilico si ha una *ossima* f. 121° ed un *semicarbazone* f. 168°.

I loro poteri rotatori specifici sono i seguenti:

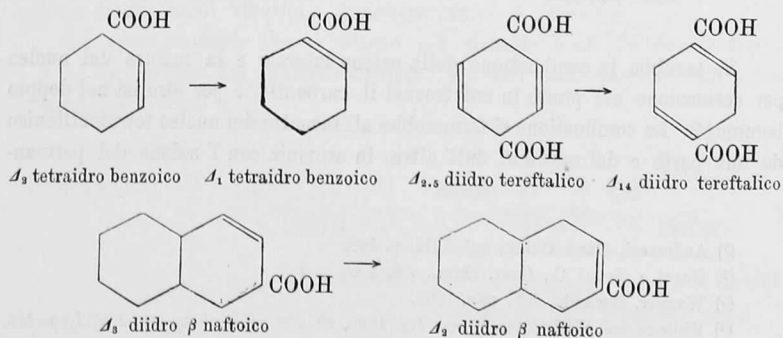
Acido cristallizzato dall'acqua	$\alpha_D = -128^\circ, 1$
" " dall'acido cloridrico	" = $-117^\circ, 7$
Etere dimetilico (dall'acido cloridrico ed alcool)	" = $-106^\circ, 6$
" " (dal sale di Ag e Joduro di metile)	" = $-111^\circ, 4$
Etere monometilico	" = $-94^\circ, 5$
Ossima dell'etere dimetilico	" = $+25^\circ, 62$

(1) Wreden, Annalen, vol. 187, pag. 153.

Dai fatti sin qui conosciuti risulterebbe per l'acido santonico una formula che essendo in armonia col suo comportamento chimico, spiega in modo assai semplice la *genesi* e le proprietà dei composti precedentemente accennati, la sua relazione ed origine dalla santonina e dall'acido santoninico, come pure il suo modo di comportarsi diverso da queste due sostanze. Attribuendo ad esse le note formule (1) 1^a e 2^a, ne verrebbe all'acido santonico la 3^a



L'azione della barite si ridurrebbe a spostare il doppio legame verso la catena laterale carbossilica, a seconda della regola generale del V. Baeyer riguardante l'azione degli alcali caustici sui derivati aliciclici degli acidi Benzoico Tereftalico Ftalico α e β Naftoici (2)



(1) Vedi Cannizzaro, Gucci, Grassi, Andreocci.

(2) Aschan, Annalen 271, p. 268; V. Baeyer, Annalen 258, p. 148; 269, p.14 5-170; 266, p. 169.

Si formerebbe nell'acido santonico un nucleo *tetrametilenico* che nella santonina non esiste. Ciò spiega :

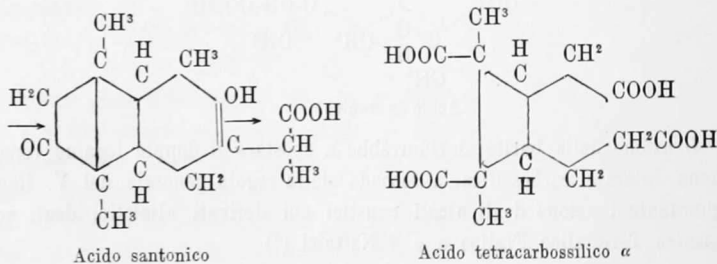
1° Perchè l'acido santonico non dà il composto *desmotropico* a nucleo aromatico, come fa la santonina (1).

2° La stabilità della *ammina dell'etere santonico* in confronto della *Santoninammina* che si converte nella *Iposantonina*, composto a nucleo aromatico (2).

3° Perchè la santonina dà per ossidazione prodotti di combustione pressochè completa (3), mentre l'acido santonico dà l'acido ciclometilenico $C^{13} H^{18} O^8$, il nucleo del quale deve in esso necessariamente preesistere.

Benchè l'esistenza dell'ossidrilè nell'acido santonico non sia ancora provata, pur tuttavia è probabile per i risultati di alcune esperienze delle quali parlerò in altra circostanza; per ora lascio impregiudicata detta quistione che se è interessante per l'acido santonico, lo è assai meno per i seguenti composti che da esso derivano.

Acidi tetrabasici $C^{13} H^{18} O^8$. — L'acido α deriverebbe in modo assai semplice per l'azione simultanea idrolitica dell'alcali caustico ed ossidante del permanganato potassico.



Si avrebbe la combustione della catena laterale e la rottura del nucleo per ossidazione nel punto in cui trovasi il carbonile, e per idrolisi nel doppio legame (4). La combustione si fermerebbe all'incontro del nucleo tetrametilenico da una parte e dei metilèni dall'altra, in armonia con l'azione del perman-

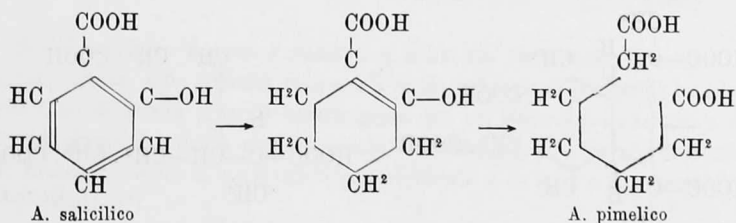
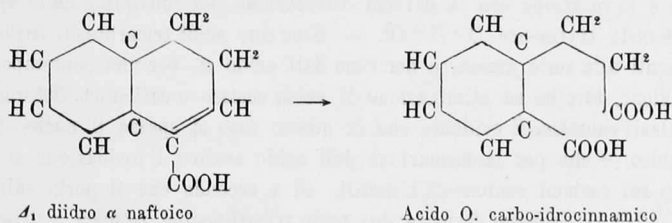
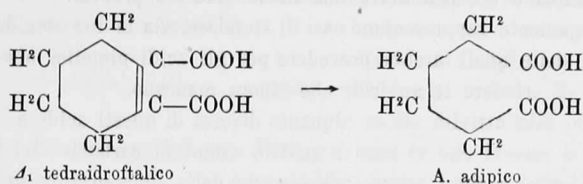
(1) Andreocci, Gazz. Chim., vol. XIII, p. 468.

(2) Gucci e Grassi C., Gazz. chim. vol. XXI, p. 1.

(3) Wagner, Berichte, XX, pag. 1662.

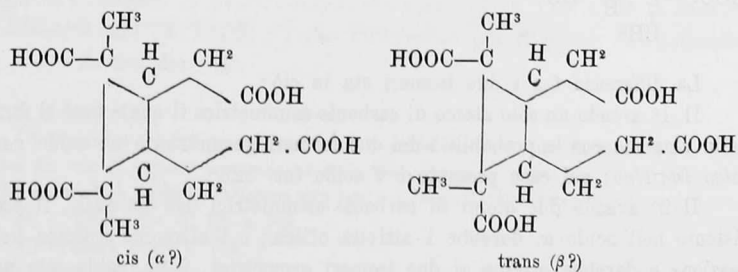
(4) Einhorn und Willstätter, Chem. Ztg. 1895, 19, 409. — Einhorn und J. S. Lumsden, Annalen 286 p. 257.

ganato a freddo, il quale non attacca le catene ciclometileniche e non brucia i metileni (¹).



Il comportamento dell'acido α va d'accordo con la sua formula. Pur essendo un derivato del tetrametilene, si può riguardare come risultante della unione di due acidi bibasici: *Dimetilsuccinico* e *Pimelico*.

La mono anidride che si ottiene per riscaldamento dei due isomeri α e β , si formerebbe dal *dimetilsuccinico*; e i due acidi sarebbero gli stereoisomeri *cis* . *trans*



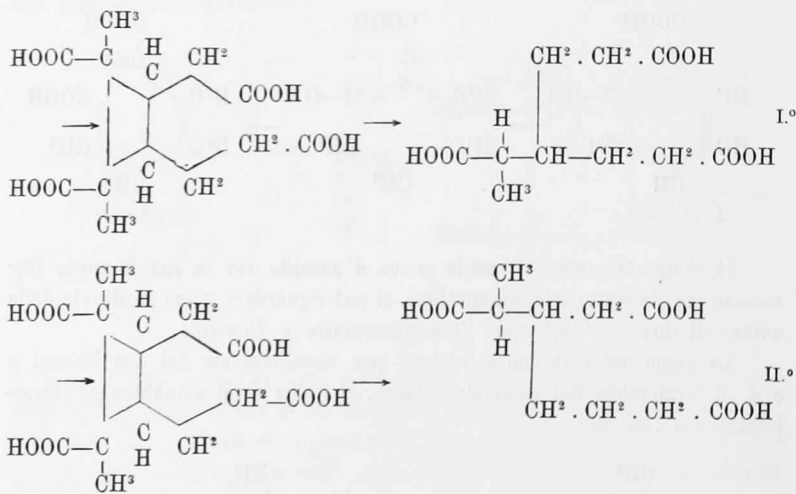
(¹) V. Baeyer, Annalen, 258, p. 207; 266, p. 180.

All'acido α apparterebbe la prima per la sua origine, e per la trasformazione nel β con acido cloridrico a 180°, e la seconda per la minore solubilità in acqua e per non avere una mono anidride propria.

Analogamente rappresentano casi di stereoisomeria le due bianidridi α' , β' , l'esistenza delle quali farebbe prevedere per gli acidi pimelici bisostituiti la possibilità di ottenere le anidridi che sinora mancano.

Quanto alla attività ottica alquanto diversa di questi acidi e dei rispettivi eteri, si osservi che vi sono i quattro atomi di carbonio del tetrametilene asimmetrici e che l'asimmetria oltrechè della differenza dei gruppi sostituenti è in relazione con la diversa orientazione dei medesimi nello spazio.

Acidi tribasici C¹⁰ H¹⁶ O⁶. — Sono due acidi tricarbossilici saturi appartenenti alla serie grassa, e derivano dall'acido α , per una contemporanea ossidazione, idrolisi ed eliminazione di acido acetico e carbonico, determinate dall'alcali caustico. È evidente che in questo caso si spezza il nucleo tetrametilenico, e che per la formazione dell'acido acetico, l'ossidazione si deve portare sui carboni contenenti i metili, ed a seconda che si porta sull'uno o sull'altro si debbano formare due acidi tricarbossilici isomeri e diversi:

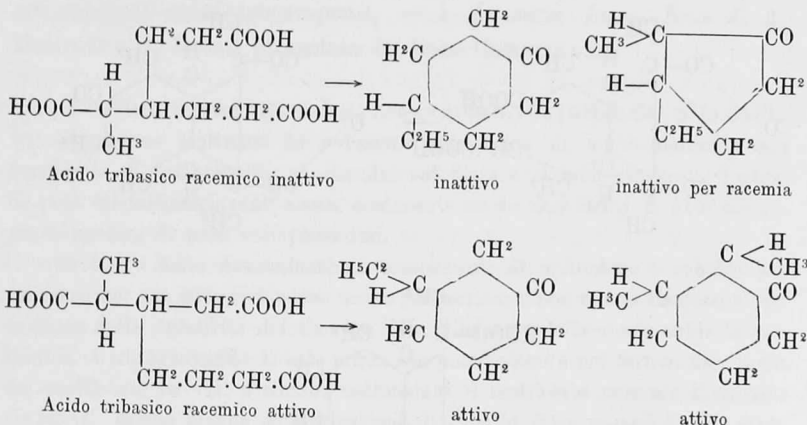


La differenza tra i due isomeri sta in ciò:

Il 1° avendo un solo atomo di carbonio asimmetrico il quale però si forma nella reazione con la probabilità dei due isomeri geometrici è un acido *racemico inattivo*; nel caso presente è l'acido fus. 125°.

Il 2° avendo due atomi di carbonio asimmetrici uno dei quali, il persistente nell'acido α , darebbe l'attività ottica; e l'altro che si forma nella reazione e darebbe origine ai due isomeri geometrici, è un acido solo parzialmente racemico e perciò *attivo*; nel caso presente è l'acido più fusibile.

Chetone C¹⁸H¹⁴O. — Il chetone non può derivare che da uno degli acidi tribasici precedenti, ed ammettendo per esso solo i nuclei *penta* ed *esametilenico* che sono più facili a formarsi e più stabili, gli verrebbero quattro formule di costituzione possibili



Ora il suddetto chetone è *inattivo* e nella sua formazione la resa è in ragione inversa della attività ottica dell'acido tribasico di partenza; ha odore *penetrante* di menta piperita caratteristico per gli *esametilen chetoni*, e diverso da quello dei *penta metilenchetoni* che somiglia alle essenze di cumino e di finocchio, perciò la sua formula più probabile è la prima di *Esametilen-etil-p-chetone* (1).

Si conosce un isomero che è l'*esametilen-dimetil-chetone* di Kipping (2) e Zelinsky (3), che però differisce dal precedente perchè bolle a 173°-174° e la sua ossima fonde a 114°-115°.

Idrocarburo C⁸H¹⁶. — Per questo idrocarburo saturo bollente a 134° sarebbero possibili le quattro formule del chetone con due atomi di idrogeno sostituiti all'ossigeno chetonico. La più probabile è quella di *Esaidro-etil-benzol* non ancora conosciuto, ed al quale tento di arrivare riducendo l'etil benzol. È conosciuto un *Esaidro-m-dimetil-benzol* (4) (b. 119°,5) ed un *Esaidro p. dimetibenzol* (b. 137,6) (5) che differiscono per il punto di ebollizione da quello da me descritto.

(1) Ossidando gr. 1,5 di chetone ottenni *acido ossalico* e due altri acidi che dalle analisi dei sali di argento sembrano avere la costituzione di *acido adipico* ed *etil-ossi-adipico*. Riprenderò questa ossidazione che per mancanza di materiale non potei continuare.

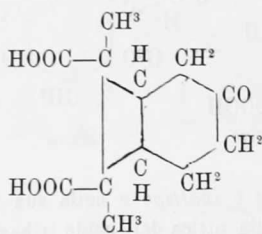
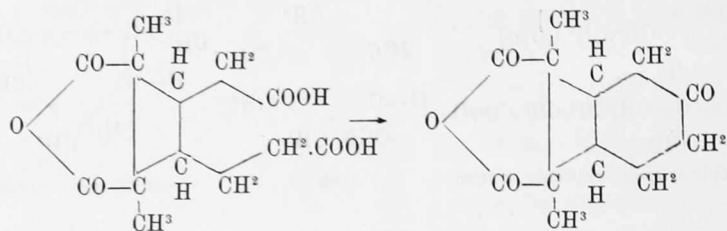
(2) J. Chem. Soc. T. 67, p. 349.

(3) Berichte 1895, p. 780.

(4) Zelinsky, loc. cit.

(5) R. Schiff, Berichte 13, p. 1407.

Acido chetonico bibasico $C^{12}H^{16}O^5$ — A questo acido che si ottiene dalla mono anidride dell'acido β per eliminazione simultanea di acqua ed anidride carbonica, conviene la formula di costituzione seguente:



La catena *pimelica* nell'atto della formazione dell'anidride eliminerebbe acido carbonico per chiudersi a *ciclo esametilenchetone*. Debbo notare l'interesse di questa reazione, che mentre dimostra in questo acido pimelico bisostituito l'influenza dei gruppi sostituenti nel determinare la formazione dell'anidride per semplice riscaldamento, fa prevedere la possibilità di ottenere direttamente dai medesimi i corrispondenti chetoni.

Per quest'acido bibasico, che sarebbe un derivato di un nucleo condensato *tetra-esametilenico* (non ancora noto) è dimostrata la sua formula di costituzione oltrechè dai suoi sali ed eteri, dalla ossima e semicarbazone che ne rivelano il *carbonile*, anche dal fatto che l'eliminazione dell'acqua e dell'anidride carbonica è *simultanea*, i due carbossili residui danno l'anidride per semplice riscaldamento e debbono essere perciò i medesimi che negli acidi tetrabasici danno la mono anidride.

Quanto ad alcune esperienze incominciate su questo acido, riguardanti i casi possibili di stereo isomeria e l'eliminazione dell'ossigeno chetonico per ottenere l'acido idrogenato ed in seguito l'idrocarburo fondamentale, non credo opportuno di parlare in questa Nota, lo scopo della quale è stato solo di riassumere e coordinare una parte di ciò che si è fatto sull'acido santonico al fine di dare un po' di luce alla costituzione di questi interessanti composti, i quali sono i primi derivati della santonina, ciclometilenici e grassi.