

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

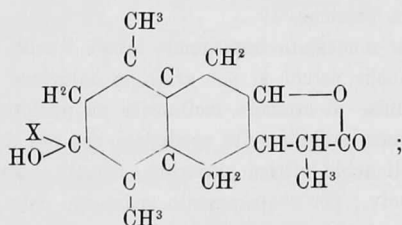
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

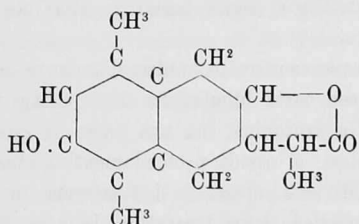
1896

**Chimica.** — *Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico.* — *Azione dell'acido nitrico sulla desmotroposantonina.* Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANIZZARO (1<sup>a</sup> Comunicazione).

Spiegai la trasformazione desmotropica della santonina, prodotta dagli acidi cloridrico e bromidrico concentrati, ammettendo che questi si addizionano al CO cetonico formando i composti alogenati corrispondenti



dai quali, quando l'alogeno si elimina coll'idrogeno del metilene vicino, si genera la desmotroposantonina (1).



Quantunque non avessi potuto isolare i composti alogenati, pure portai valide ragioni per dimostrare la loro esistenza nelle soluzioni di santonina nei suddetti idracidi concentrati e specialmente mi basai sul fatto, da me osservato (2), che la santonina raddoppia il potere rotatorio e l'acido santonico, che contiene pure il CO cetonico, lo triplica, quando sono in soluzione cloridrica o bromidrica. Anzi comparando l'influenza di alcuni solventi sul potere rotatorio delle due dette sostanze, feci l'ipotesi che il loro carbonile cetonico fosse atto parzialmente ad addizionarsi anche agli elementi dell'acqua.

(1) *Sopra due nuovi isomeri della santonina ecc.*, Gazz. chim. ital. 1893, vol. 2<sup>o</sup>, p. 468.

(2) *Sui quattro acidi santonosi*, Gazz. chim. ital. 1895, vol. 1<sup>o</sup>, p. 452. — *Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine*, Atti della R. Acc. dei Lincei, 1895.

L'isolamento di uno di questi prodotti di addizione mi aveva sin d'allora sorriso, perchè avrei potuto così avvalorare le mie idee sulla genesi della desmotroposantonina.

Ho fatto a tal fine i seguenti tentativi coll'acido cloridrico:

1° Disciolsi in 10 cc. di ac. cloridrico conc. 10 gr. di santonina, facendo contemporaneamente attraversare il liquido da una corrente di gas cloridrico e raffreddando con neve e sale; ma per evaporazione della soluzione il composto si dissocia e cristallizza la santonina.

2° Sulla santonina, ridotta in polvere finissima, feci passare una lenta corrente di gas cloridrico seccissimo; essa aumenta di peso, si trasforma in una massa gommosa, giallognola, che riveste la santonina e così impedisce il proseguire della reazione.

Più fortunato sono stato impiegando invece l'acido nitrico, che, come più energico ed anche perchè si può avere in soluzione più concentrata del cloridrico, mi permise di ottenere facilmente un prodotto puro, ben cristallizzato ed abbastanza stabile nelle condizioni che ora descrivo (1):

In 100 cc. di acido nitrico purissimo, densità 1,40 ho disciolto gr. 25 di santonina in polv.; per svaporamento spontaneo della soluzione, o per diluizione con un ventesimo, del volume, di acqua, si depono le tavole nitriche cristallizzate in belle tavole, dotate di lucentezza adamantina, che conservano assai bene in recipiente chiuso e per qualche giorno se si lasciano esposti all'umidità dell'aria, senza ingiallire alla luce solare come invece fa la santonina libera.

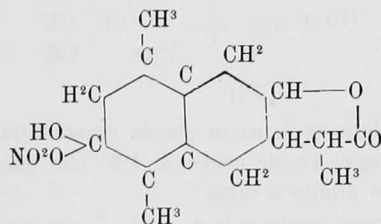
Questo composto nitrico raccolto su filtro d'amianto, lavato con acido nitrico (d. 1,30), asciugato con carta bibula, fra 120° e 140° rammollisce, fonde, si dissocia rigenerando la santonina, ma una parte di questa per azione dell'acido nitrico liberatosi, si ossida profondamente svolgendo vapori nitrosi. A contatto dell'acqua diviene opaco e si trasforma in una polvere bianca che fonde a 170° e possiede tutti i caratteri della santonina pura, compreso quello del potere rotatorio che ho trovato — 172,1 invece di — 173. Anche l'alcool a caldo lo dissocia e così a freddo lo stesso acido nitrico diluito, quando la sua concentrazione è inferiore al 15 %. La dissociazione coll'acqua è teoretica, e mostra che la combinazione di santonina ed acido nitrico avviene con quantità equimolecolari, come risulta dai seguenti dati:

Gr. 2,1110 del prodotto di addizione, seccato all'aria, danno gr. 1,596 di santonina e richiesero cc. 69,5 d'idrato potassico decimo normale; mentre teoreticamente avrebbe dovuto dare gr. 1,6806 di santonina e richiedere cc. 68, 3 della soluzione suddetta. Queste piccole differenze rientrano nei

(1) H. Trommdorff (L. Ann. XI, p. 195-96), W. Heldt (L. Ann. LXIII, p. 38-45) e H. Wagner (Ber. XX, p. 1662) studiarono l'azione dell'acido nitrico sulla santonina, ma non si avvidero della combinazione che essa fa con quest'acido; solo l'Heldt notò che la santonina, prima di disciogliersi, si trasforma in una massa dura di sapore amarissimo.

limiti dell'errore dovuto alla solubilità della santonina nell'acqua, che è uguale ad uno in 5000 e che è certamente aumentata dalla presenza dell'acido nitrico.

Per questi risultati e per quello che ho rammentato sulla trasformazione desmotropica della santonina, assegno al prodotto d'addizione che essa fa coll'acido nitrico la seguente struttura:



che ritengo più probabile di quella per la quale l'anello biidrogenato della santonina sarebbe addivenuto tetraidro per tale addizione.

La desmotroposantonina, che contiene un anello aromatico, si comporta coll'acido nitrico in un modo del tutto differente a quello che abbiamo veduto per la santonina; genera diversi prodotti e già per tre di questi conosco le condizioni di formazione e la maniera di purificarli.

Fra le sostanze che si formano quando si sospende la desmotroposantonina nell'acido nitrico, d. 1,25, raffreddando con neve, ho potuto isolare un composto la cui formula corrisponde a quella della mononitro-desmotropo santonina  $C^{15} H^{17} NO^5$  (1).

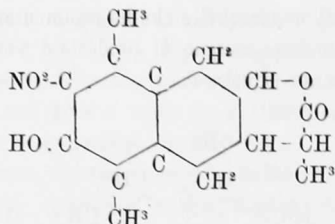
Essa è gialla, cristallizza in bei prismi, fonde a  $191^\circ$  con decomposizione, è solubile più a caldo che a freddo nell'alcool e nell'acido acetico; ha i caratteri dei nitro fenoli, infatti si discioglie a freddo nel carbonato sodico dando una soluzione rosso sangue dalla quale, se non fu usato un grande eccesso di acqua e di carbonato, si separa il composto sodico cristallizzato in aghetti rossi poco solubili; altrimenti si forma un altro sale sodico, pure rosso, molto più solubile, che probabilmente è il sale bisodico dell'acido nitro-desmotropo-santoninico.

(1) Gr. 0,2016 danno 0,4602 di  $CO^2$  e 0,1076 di  $H^2O$ .

Gr. 0,2396 danno cc. 10,5 di azoto misurato a  $25^\circ$  e 756<sup>mm</sup> corr.

|   | Calcolato per $C^{15} H^{17} NO^5$ | trovato |
|---|------------------------------------|---------|
| C | 61,86                              | 62,25   |
| H | 5,84                               | 5,93    |
| N | 4,81                               | 4,76    |

Siccome nell'anello aromatico della desmotroposantonina esiste soltanto un atomo d'idrogeno sostituibile, con grande probabilità, al nitro composto spetta la struttura:



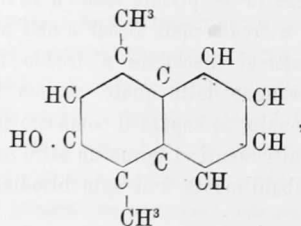
Un secondo prodotto si forma in piccola quantità quando sulla desmotroposantonina si fa agire l'acido nitrico d. 1,40 alla temperatura ordinaria, oppure l'acido nitrico diluito a caldo.

La sua composizione corrisponde a quella di una nitro-ossi-desmotroposantonina  $C^{15} H^{17} NO^6$  (1).

Cristallizza in bei prismi incolori, lucenti, fusibili verso  $240^\circ$  con decomposizione, è poco solubile nell'alcool bollente e nell'etere acetico, insolubile nell'etere e nell'acqua; il suo miglior solvente è l'acido acetico glaciale e bollente.

Questa sostanza non ha più i caratteri fenici della desmotroposantonina; è infatti insolubile a freddo negli idrati alcalini, però lentamente vi si discioglie all'ebollizione colorandosi in giallo bruno ed acidificando poi con acido solforico l'etere estrae una materia gialla solubilissima in questo solvente.

Sembra che la desmotroposantonina nel trasformarsi nell'ossi-nitro-derivato abbia subito, per addizione di un atomo d'ossigeno, una trasformazione analoga a quella del dimetilnaftol



(1) 0,1699 danno 0,3677 di  $CO^2$  e 0,0887 di  $H^2O$ .

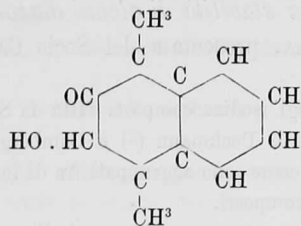
0,2029 " 0,4361 " 0,1018 "

0,2641 " cc. 11,5 di azoto misurato a  $26^\circ$  e 755<sup>mm</sup> corr.

Calcolato per  $C^{15} H^{17} NO^6$

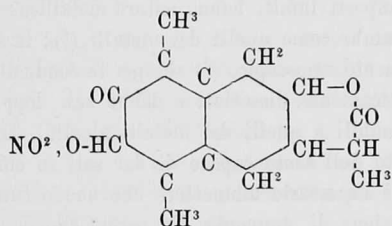
|   | Calcolato per $C^{15} H^{17} NO^6$ | trovato |       |
|---|------------------------------------|---------|-------|
| C | 58,63                              | 58,97   | 58,62 |
| H | 5,54                               | 5,80    | 5,57  |
| N | 4,56                               | 4,80    |       |

quando si converte nell'ossidimetilnaftol di Cannizzaro e Carnelutti (1) la di cui costituzione



venne in seguito dimostrata da Cannizzaro e da me (2).

Per ora non posso dare con certezza alla nitro-ossi-desmotroposantonina la seguente struttura, che risulterebbe dalle considerazioni sopra esposte



Infine la terza sostanza si forma in quantità predominante per azione di una quantità limitata di acido nitrico a caldo; essa cristallizza dall'acido acetico diluito in aghetti gialli, setacei, che sono solubilissimi nell'alcool e nell'etere acetico, solubili alquanto nell'acqua; fonde con decomposizione verso 145°. Colla fenilidrazina dà immediatamente un idrazone di color arancio.

Intendo proseguire lo studio comparativo dell'azione dell'acido nitrico sulla santonina e sulle due desmotroposantonine, non solo per mostrare il diverso comportamento dell'anello biidrogenato della prima con quello aromatico delle seconde; ma anche colla speranza di poter ritrasformare l'anello aromatico delle desmotroposantonine nell'aliciclico, come avviene per il dimetilnaftol sopra rammentato; d'investigare da che dipende l'isomeria delle due desmotroposantonine e degli acidi santonosi corrispondenti; e di ottenere qualche chinone, od altro prodotto di ossidazione, che possa dar luce sulla posizione del gruppo lattonico nell'altro anello tetraidrogenato comune alle tre santonine.

(1) Gazz. chim. ital., vol. XII, p. 408.

(2) Idem, vol. XXVI, parte 1<sup>a</sup>, p. 13. — Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 5<sup>a</sup>, vol. II, 1896.