



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Estratto dal vol. IV, 1° Sem., fasc. 10°, Serie 5° — Seduta del 19 maggio 1895.

SULLA
OCTOIDRO-PARA-DIMETIL-ETIL-NAFTALINA

NOTA

DI

A. ANDREOCCI



R. ACCADEMIA DEI LINCEI	
Concorso al PREMIO <i>Reale</i>	
Per <i>la Chimica</i>	
Scadenza <i>30 dic.</i>	189 <i>9</i>
N. <i>447</i>	<i>20</i>

R O M A

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRITÀ DEL CAV. V. SALVIUCI

1895

R. ACCADEMIA DEI LINGUI
CORSO DI STUDI
L. P.
L. P.
L. P.

Chimica. — *Sulla Octoidro-para-dimetil-etil-naftalina*. Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Annunziai con una mia Nota preliminare (1) che dalla santonina per azione del cloruro stannoso e dello stagno in soluzione cloridrica all'ebollizione, si forma oltre all'acido santonosio destrogiro, un idrocarburo con sviluppo di anidride carbonica, e mi proposi di stabilire la composizione e di indagare possibilmente la struttura del detto idrocarburo con ulteriori ricerche che oggi rendo note.

« Dopo una lunga serie di prove trovai che il miglior metodo per ottenere l'idrocarburo è il seguente:

« Entro un pallone della capacità di litri cinque, che si possa adattare a smeriglio con un refrigerante ascendente, si disciolgono grammi 250 di santonina in litri 2,5 di acido cloridrico fumante e si aggiungono grammi 400 di stagno in verghe e grammi 2,5 di cloruro rameico, che rende più rapido l'attacco del metallo.

« Riscaldando all'ebollizione per 10 ore su bagno di sabbia, o a fiamma diretta, si separa l'acido santonosio bruno e vischioso, si svolge anidride carbonica e ricade nel recipiente coi vapori condensati del liquido, un olio, la di cui quantità però non sembra che aumenti dopo le prime due ore di riscaldamento, e che in fine dell'operazione si può raccogliere distillando una parte del liquido stesso.

« Da un chilogramma di santonina ho ottenuto così circa 20 grammi di olio; mentre trattando all'ebollizione la santonina con una soluzione di cloruro stannoso in presenza di stagno, se ne formano solo piccole quantità, però maggiore è il rendimento e la purezza dell'acido santonosio.

« L'olio ridistillato in corrente di vapore, lavato con carbonato sodico e seccato contiene cloro; ma in quantità così piccola da non corrispondere a quella di un possibile composto mono-clorurato, come risulta dalla seguente analisi:

gr. 0,4730 di olio danno gr. 0,0761 di AgCl ; ossia contiene il 3,98 % di cloro.

« L'olio distilla fra 250° e 270° svolgendo acido cloridrico e perde così quasi completamente il cloro per una prolungata ebollizione a ricadere; infatti dopo 3 ore di riscaldamento non è più sensibile lo sviluppo dell'acido cloridrico, e l'olio distilla fra 251° e 265° . Lasciato per qualche tempo sull'idrato potassico fuso e fatto bollire a ricadere per altre tre ore, distilla fra 248° - 260° e la frazione più grande, bollente fra 248° .5 e 251° , contiene

(1) Questi Rendiconti, seduta del 30 aprile 1893.

ancora una piccolissima quantità di cloro, come risulta dai dati seguenti:
gr. 0,4676 di olio danno gr. 0,0090 di AgCl corrispondenti a 0,47 % di cloro.

« Fatto bollire a ricadere sul sodio per due ore, perde ogni traccia di cloro, e distilla tutto in un grado da 247° a 248°, ma non è ancora purissimo, come risulta dalla prima delle seguenti combustioni, però migliora col prolungare l'ebollizione sul sodio, come risulta dalle altre due:

- I. gr. 0,3233 di olio bollito 2 ore sul sodio danno gr. 0,9404 di CO² e gr. 0,2949 di H²O
- II. gr. 0,2236 di olio bollito 4 ore sul sodio danno gr. 0,7139 di CO² e gr. 0,2461 di H²O
- III. gr. 0,2245 di olio bollito 12 ore sul sodio danno gr. 0,7191 di CO² e gr. 0,2489 di H²O.

« Da questi dati si hanno per la composizione centesimale dell'idrocarburo i seguenti valori:

	I	II	III
C	86.97	87.07	87.36
H	12.18	12.23	12.32
Totale	99.15	99.30	99.68

« La densità di vapore della frazione bollente da 247,4° a 247,8°, determinata col metodo di Meyer in atmosfera d'idrogeno riscaldando coi vapori di difenilamina, risulta dal seguente specchietto:

Peso della sostanza	gr.	0,0715
Volume d'idrogeno spostato	cc.	8,5
Temperatura	gradi	13,2
Pressione (corr.)	mm.	754,3
Densità riferita all' H = 1		100
Peso molecolare		200

« Da queste esperienze ed analisi si deduce:

1° Lo stagno in soluzione cloridrica a caldo riduce facilmente la santonina nell'acido santonosio, che poi converte parzialmente in un idrocarburo, oppure direttamente trasforma la santonina in quest'ultima sostanza.

2° L'idrocarburo si deve addizionare, per lo meno parzialmente, ad una molecola di acido cloridrico trasformandosi in un composto clorurato, più idrogenato, poco stabile, perchè si dissocia in gran parte distillato alla pressione ordinaria ed anche in corrente di vapore e che perde completamente il cloro per ebollizione sul sodio.

3° Il composto clorurato deve bollire ad una temperatura più alta dell'idrocarburo, poichè il loro miscuglio bolle fra 250° e 270°; mentre l'idrocarburo a 247°-248°.

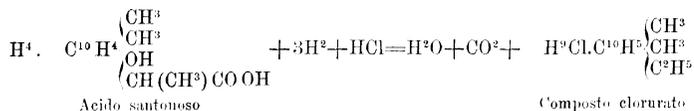
4° L'idrocarburo deve anche essere probabilmente inquinato da piccole quantità di una sostanza ossigenata, alla quale probabilmente deve l'odore di menta che possiede, e tale impurezza si può eliminare in gran parte per una prolungata ebollizione sul sodio.

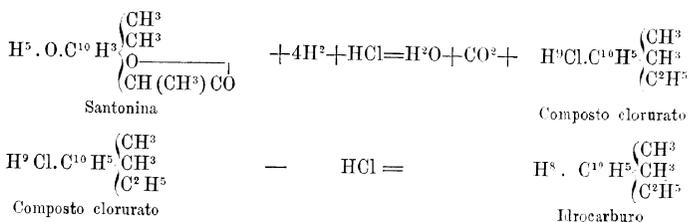
5° I valori ottenuti dalla 3ª combustione e dalla densità di vapore della frazione bollente da 247,4° a 247,8° sono sufficienti per stabilire, come vedremo, la formula dell'idrocarburo; intanto si accordano colle formole possibili C¹⁵H²⁶ e C¹⁴H²⁴ e non con le altre C¹⁵H²⁴ e C¹⁴H²², pure possibili; come risulta dal seguente specchio:

	Calcolato per				Trovato
	C ¹⁵ H ²⁴	C ¹⁴ H ²²	C ¹⁵ H ²⁶	C ¹⁴ H ²⁴	
Carbonio	88,23	88,42	87,38	87,50	87,36
Idrogeno	11,77	11,58	12,62	12,50	12,32
Peso molec. ^o .	204	190	206	192	200

« Considerando poi, che la formazione dell'idrocarburo e del suo composto d'addizione coll'acido cloridrico avviene contemporaneamente allo sviluppo di anidride carbonica, e che la santonina e l'acido santonosio sono composti a 15 atomi di carbonio, si deve necessariamente attribuire all'idrocarburo la formola C¹⁴H²⁴ e non l'altra C¹⁵H²⁶; poichè adottando questa si dovrebbe ammettere la trasformazione del carbossile della catena propionica nel gruppo metile, cosa poco probabile anche per la natura del riducente e le condizioni della reazione. Inoltre non si dovrebbe tener conto dello sviluppo dell'anidride carbonica, che deve provenire evidentemente dal distacco del carbossile per azione dell'acido cloridrico su quella parte di acido santonosio, o di santonina, che si trasforma in idrocarburo; tanto più che il volume dell'anidride carbonica raccolta corrisponde a circa una molecola per ogni molecola d'idrocarburo formatosi.

6° L'idrocarburo derivando dalla santonina deve essere perciò una para-dimetil-etil-octoidronaftalina; il composto clorurato probabilmente una para-dimetil-etil-decaidro-cloronaftalina e la loro formazione potrebbe esprimersi nel modo seguente:





« L'idrocarburo può essere rappresentato in un piano con una delle sette possibili formule di struttura per le quali l'idrogeno additivo del nucleo che porta l'etile è distribuito in tutte ugualmente, come è distribuito nella santonina e negli acidi santonosi; mentre nel nucleo bimetilato gli altri quattro atomi d'idrogeno aggiunti sono distribuiti differentemente.

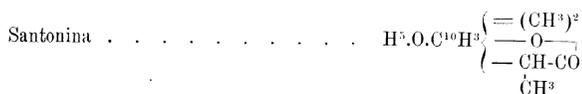
« Il composto clorurato, sarebbe il derivato d'una naftalina completamente idrogenata.

« Lo studio dell'idrocarburo e del composto clorurato ha una certa importanza, perchè una volta stabilita indiscutibilmente la loro struttura, si potrebbe anche dire che dalla santonina si sono ottenuti derivati in tutte le serie dal tipo naftalina al più idrogenato; cioè al tipo decaidro, come risulta dal seguente specchio, col quale credo opportuno rammentarne i principali rappresentanti:

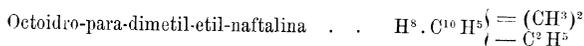
	Tipo naftalina	C ¹⁰ H ⁸
Para-dimetil-naftalina		C ¹⁰ H ⁶ (CH ³) ₂
Para-dimetil-naftol		C ¹⁰ H ⁵ . OH . (CH ³) ₂
Para-dimetil-etil-naftalina		C ¹⁰ H ⁵ (CH ³) ₂ — C ² H ⁵
Acidi santinici		C ¹⁰ H ⁵ (CH ³) ₂ — CH < $\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{array}$
	Tipo biidro-naftalina	H ² . C ¹⁰ H ⁸
Biidro-para-dimetil-naftol		H ² . C ¹⁰ . H ⁵ OH . (CH ³) ₂
Biidro-para-dimetil-etil-naftalina?		H ² . C ¹⁰ H ⁵ (CH ³) ₂ — C ² H ⁵
Acidi biidro-santinici		H ² . C ¹⁰ H ⁵ (CH ³) ₂ — CH < $\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{array}$
	Tipo tetraidro-naftalina	H ⁴ . C ¹⁰ H ⁸
Acidi santonosi		H ⁴ . C ¹⁰ H ⁴ $\left\{ \begin{array}{l} - \text{OH} \\ - (\text{CH}^3)_2 \\ - \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{array} \end{array} \right.$



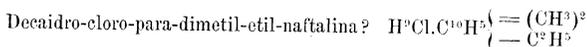
Tipo esaidro-naftalina $H^6.C^{10}H^8$



Tipo octoidro-naftalina $H^8.C^{10}H^8$



Tipo decaidro-naftalina $H^{10}.C^{10}H^8$



40753

