BIBLIOTECA MEDICA ROMA
MISCELL.
B 46
45

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. IV, 1° Sem., fasc. 6°, Serie 5ª — Seduta del 17 marzo 1895.

SULLA TRASFORMAZIONE DELL'ACIDO DESMOTROPO-SANTONOSO NELL'ACIDO LEVO-SANTONOSO

NOTA

DI

AMERICO ANDREOCCI

R. ACCADEMIA DEI LINCEI
Concorso al PREMIO Reale
Per La Chimica
Scadenza 31 Dic 1899
N° 447 10

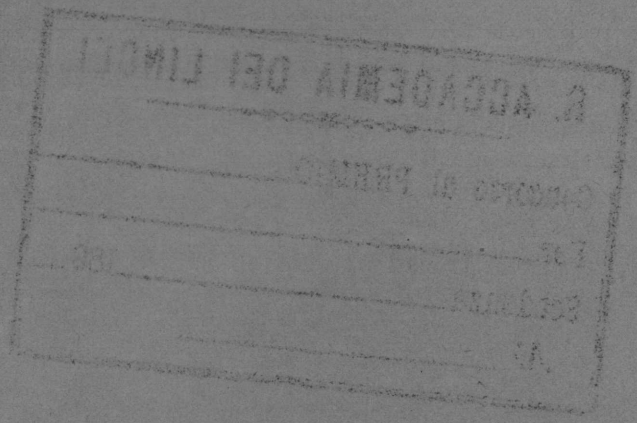
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

BIBLIOTECA MEDICA ROMA



Chimica. — *Sulla trasformazione dell'acido desmotropo-santonoso nell'acido levo-santonoso.* Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« La rassomiglianza perfetta del comportamento chimico dell'acido desmotropo-santonoso con quello degli acidi stereo-isomeri: destro, levo e racemo-santonosi, e l'analoga derivazione degli acidi desmotropo- e levo-santonosi da due desmotropo-santonine isomere, rappresentabili entrambe in un piano colla stessa formola di struttura, furono le ragioni per le quali sempre ho ritenuto molto stretta la parentela dell'acido desmotropo coi suddetti tre acidi stereo-isomeri, possibile la sua trasformazione in uno di questi tre e più probabilmente nel levo-santonoso (1).

« Anzi sul primo ho creduto potere facilmente convertire l'acido desmotropo nell'acido levo per azione dell'idrato potassico a 200°, come ho trasformato la desmotropo-santonina, che ridotta genera l'acido desmotropo-santonoso, nella iso-desmotropo-santonina, che genera l'acido levo-santonoso. Ma i risultati furono negativi; infatti, riottenni l'acido desmotropo-santonoso inalterato, che suddiviso in tre campioni colla cristallizzazione frazionata fondeva costantemente a 175°. Allora ho voluto vedere se l'acido desmotropo riscaldato a 300° desse come l'acido destro-santonoso (2) un'anidride, ed in tal caso se essa rigenerasse l'acido dal quale deriverebbe come fa quella dell'acido destro, oppure un altro acido santonoso. Ecco i risultati ottenuti:

« L'acido desmotropo-santonoso riscadato fra 295° e 305°, in un bagno di lega metallica, per 2 ore, elimina dell'acqua senza svolgere nemmeno una traccia di gas (H od idrocarburi) e si trasforma in una massa oleosa, che per raffreddamento si solidifica, assumendo l'aspetto d'una resina trasparente e fragile, di color paglierino simile all'anidride dell'acido destro-santonoso; è infatti anch'essa un'anidride derivante dall'eliminazione di una molecola d'acqua per ogni due molecole di acido desmotropo, come risulta dalla seguente determinazione:

gr. 11,68 di acido desmotropo-santonoso scaldati fra 295° e 305° perderono gr. 0,42 di H^2O.

	calcolato	trovato
H^2O	3,63	3,60

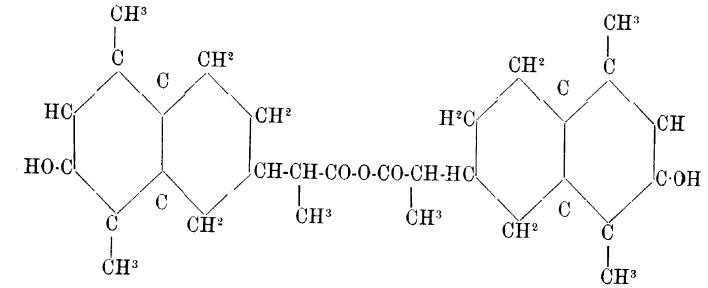
(1) *Sopra un isomero della santonina ed un nuovo isomero dell'ac. santonoso.* Questi Rendiconti 1893, 1° sem., vol. II, pag. 494. — *Sopra un altro nuovo isomero della santonina e sopra un altro nuovo isomero dell'ac. santonoso.* Questi Rendiconti 1893, 2° sem., vol. II, pag. 175. — *Sulla struttura degli acidi santonosi.* Questi Rendiconti 1895, 1° sem., vol. IV, pag. 68.

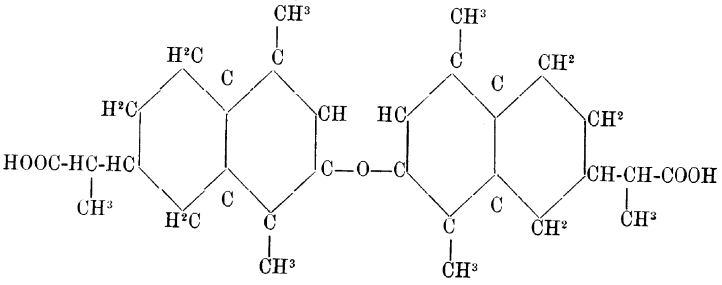
(2) S. Cannizzaro, *Sui prodotti di decomposizione dell'ac. santonoso.* Gazz. chim. Ital., vol. XIII, p. 387.

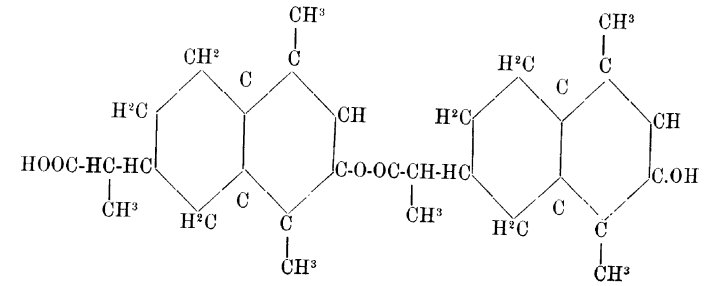
« Questa sostanza, come l'anidride dell'acido destro santonoso, non si discioglie facilmente nell'alcool e nell'etere, però col tempo quest'ultimo solvente ne discioglie una gran parte, lasciando indietro un poco di sostanza polverosa, bianca, quasi insolubile.

« Per svaporamento dell'etere si riottiene l'anidride col suo aspetto resinoso.

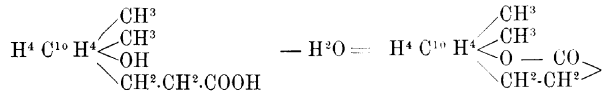
« L'eliminazione dell'acqua dall'acido desmotropo-santonoso può essere avvenuta fra i carbossili, o fra gli ossidrili naftolici, o fra un carbossile ed un ossidrile appartenenti a due molecole, per cui all'anidride spetta una di queste tre formole di struttura:







« La prima e la terza formola rappresentano le strutture più probabili, ma è anche possibile che l'anidride sia un miscuglio di due o di tutte e tre queste probabile anidri di; poichè come ho già detto l'etere non discioglie completamente il prodotto della reazione e quella parte che esso discioglie non è poi completamente solubile, anche dopo una lunga digestione in una soluzione acquosa di carbonato sodico. Il prof. Cannizzaro (1), non avendo determinata l'acqua eliminata dall'acido destro-santonoso a 300°, indicò la formazione dell'anidride, colla seguente equazione:



considerando tale sostanza come un'anidride interna, nella quale il residuo dell'acido propionico avendo perduto l'ossidrile acido si sarebbe attaccato all'ossigeno fenico come negli eteri dei fenoli.

« Io ed il sig. Nicola Rizzo intraprenderemo alcune ricerche sui santoniti etilici e sugli acidi etil-santonosi, colla speranza di poter trasformare questi composti nelle loro anidridi, e dall'eliminazione di alcool o di acqua stabilire le strutture delle anidridi degli acidi santonosi.

« Avrei potuto convertire tutta l'anidride grezza ottenuta dall'acido desmotropo-santonoso nell'acido corrispondente colla potassa alcoolica, come il prof. S. Cannizzaro ritrasformò quella dell'acido destro-santonoso; ma non lo feci nel timore che se avessi riottenuto, invece dell'acido desmotropo-santonoso, un altro acido isomero, non avrei potuto più sapere se tale trasformazione dovesse attribuirsi all'azione del calore, oppure all'azione della potassa alcoolica.

« Perciò rivolsi le mie ricerche su quella parte di anidride, che è solubile nell'etere e che lentamente a freddo si discioglie nelle soluzioni acquose di carbonato sodico. Da queste con acido cloridrico precipitai un acido, che non era acido desmotropo-santonoso; ma invece il levo-santonoso, come risulta dai seguenti caratteri di due campioni ottenuti colla cristallizzazione frazionata:

1° I due campioni, come l'acido levo, fondono fra 179-80° e cristallizzano in piccoli aghi.

2° Il potere rotatorio determinato nel primo campione diede i seguenti valori:

Solvente	Alcool assoluto
Concentrazione	3,9088
Lunghezza del tubo in mm.	219,65
Deviazione osservata per $(\alpha)_D^{100}$	— 6,45
Potere rotatorio specifico	— 75,1

(1) Loco citato, pag. 394.

« Questi valori corrispondono con quelli ottenuti da un campione di acido levo-santonoso (dalla isodesmotropo-santonina) per il quale ho trovato

$$(\alpha)_D^{28^o} = -74{,}5;$$

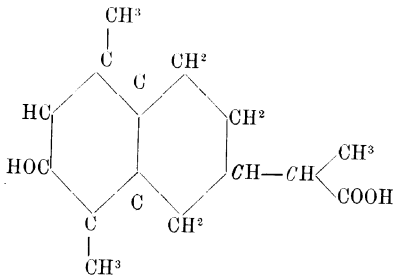
mentre per l'acido desmotropo-santonoso $(\alpha)_D^{18^o}$ è $= -53{,}3$.

3° L'etere etilico ottenuto dal secondo campione fonde a 116°, come quello dell'acido levo-santonoso presentandone le stesse apparenze e gli stessi caratteri di solubilità.

4° L'etere etilico mescolato con un peso eguale di destro-santonito etilico dà il racemo-santonito etilico fusibile a 125°.

« L'acido desmotropo-santonoso si trasforma perciò in uno dei tre acidi santonosi stereo-isomeri appunto nel levo come avevo dubitato; così tutti i quattro acidi santonosi conosciuti devono considerarsi come stereo-isomeri.

« Colla formola adottata per gli acidi santonosi



risultando la dissimetria per due atomi di carbonio, sono possibili, secondo le teorie di J. H. van' t' Hoff e J. A. Le Bel sul carbonio assimetrico, sei isomeri, dei quali quattro attivi: due destro e due levo e due inattivi, sdoppiabili, che risultano dall'unione degli attivi inversi due a due. Tali modificazioni stereo-isomere possono essere espresse nel modo seguente, quando si ritiene l'attività ottica di un carbonio, che dirò A, maggiore di quella dell'altro carbonio che dirò B;

$+ A + B$; destro
$- A - B$; levo
$+ A + B$ e $- A - B$; inattivo

$+ A + B$; destro
$- A + B$; levo
$+ A - B$ e $- A + B$; inattivo

« I borneoli vengono citati come un raro esempio di serie completa; essendo conosciuti tutti i sei isomeri, che furono ottenuti da Montgolfier e Haller (1).

« Nel caso degli acidi santonosi sarebbero noti i quattro isomeri:

+ A + B acido destro-santonoso
— A — B acido levo-santonoso
+ A + B e — A — B acido racemo-santonoso
— A + B acido desmotropo-santonoso (levo)

« Se si potesse ottenere l'acido destro-desmotropo, pure la serie degli acidi santonosi sarebbe completa poichè facile riuscirebbe il preparare l'acido racemo-desmotropo.

« È però anche possibile che l'acido desmotropo-santonoso ed i suoi derivati, che hanno tutti un potere rotatorio più debole dei loro corrispondenti isomeri delle serie levo e destro-santonose, sieno dei racemi parziali; ossia formati dall'unione di due molecole attive, in modo che l'attività d'un carbonio assimetrico d'una molecola viene compensata da quello corrispondente dell'altra molecola, mentre si sommano l'attività degli altri due atomi di carbonio; ciò che si può rappresentare con

+ A — B e — A — B

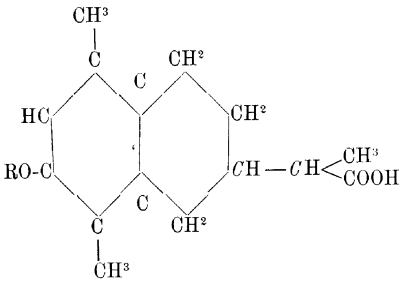
« Non volendo per ora decidere se l'acido desmotropo-santonoso debba considerarsi come un racemo parziale, o come uno dei quattro isomeri attivi possibili, citerò soltanto quei fatti per i quali si può ritenere che l'acido desmotropo-santonoso, la desmotropo-santonina ed i loro derivati sieno dei racemi parziali; riserbandomi però, prima di pronunciarmi, uno studio più accurato del potere rotatorio degli acidi santonosi e dei loro derivati.

1° La desmotropo-santonina, per il suo punto di fusione (260°) e per la poca solubilità nei solventi, potrebbe ritenersi come un polimero, mentre la grandezza molecolare, determinata col metodo ebolliscopico, conferma la sua formola semplice $C^{15} H^{18} O^3$; inoltre essa si forma per azione dell'acido cloridrico, che tende a racemizzare molte sostanze attive.

2° L'acido desmotropo-santonoso ed i suoi derivati hanno tutti un potere rotatorio più basso dei loro corrispondenti isomeri attivi e sono sempre levogiri, e per le loro proprietà fisiche si rassomigliano più ai derivati racemo-santonosi che non ai levo e destro-santonosi.

(1) Stéréochimie. *Nouvelle édition de dix années dans l'histoire d'une théorie* par J. H. van't Hoff, pag. 50.

3° I poteri rotatori molecolari degli acidi metil ed etil desmotropo-santonosi



sono vicinissimi a quello dell'acido desmotropo-santonoso, anzi potrebbero dirsi uguali, poichè le differenze rientrano nei limiti degli errori di osservazione; mentre il potere rotatorio molecolare degli acidi metil ed etil levo, o destro-santonosi è superiore a quello degli acidi levo, o destro santonosi; come risulta dal seguente specchio:

	Potere rotatorio molecolare		Pot. rotatorio molecolare
Acido desmotropo-santonoso	— 132	Acidi levo, o destro-santonosi	± 185
» metil-desmotropo-santonoso	— 129	» metil-levo, o destro-santonosi	± 191
» etil-desmotropo-santonoso	— 130	etil-levo, o destro-santonosi	± 202

« Questi dati sono in favore dell'ipotesi che l'acido desmotropo-santonoso sia un racemo parziale, e preciserebbero anche quale è il carbonio assimetrico la di cui attività ottica vien compensata dal suo corrispondente di segno contrario appartenente all'altra molecola; ossia indicherebbero che tale carbonio è quello del nucleo naftalico.

« Però con questi soli dati non intendo confermare la suddetta ipotesi, perchè a tal fine occorre una osservazione accurata del potere rotatorio fatta, nelle stesse condizioni di temperatura, con soluzioni ugualmente concentrate e con un solvente più adatto dell'alcool assoluto, sopra una serie numerosa di derivati, ottenuti coll'introduzione di radicali alcoolici più pesanti come; il propile, amile e benzile al posto non solo dell' H naftolico, ma anche di quello del carbossile, onde vedere qual sia l'influenza di questi radicali sull'uno o sull'altro atomo di carbonio assimetrico. Mi riserbo comunicare con un' altra Nota il risultato delle ricerche che ho a tal fine intraprese.

4° La forma cristallina dell'acido etil-desmotropo-santonoso (attivo) corrisponderebbe invece a quella di un racemo, come risulta dalle seguenti determinazioni cristallografiche ed osservazioni comunicatemi gentilmente dal dott. Luigi Brugnatelli, il quale le ha eseguite nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

« *Acido-etil desmotropo-santonoso.* — Sistema cristallino: triclino. Essendo otticamente attivo i suoi cristallli dovrebbero appartenere al gruppo assimetrico di questo sistema. Tutti i cristalli osservati però presentano uno sviluppo della forma perfettamente oloedrico.

« Forme osservate:

$$\{100\} \cdot \{010\} \cdot \{001\} \cdot \{1\bar{1}0\} \quad \{0\bar{1}1\} \cdot \{\bar{1}01\} \cdot \{\bar{1}11\}$$

« Costanti cristallografiche:

$$a:b:c = 1{,}1269:1:0{,}613$$
$$A = 69°40' \qquad B = 130°47' \qquad C = 119°52'$$

dedotte dagli angoli fondamentali:

$$(100):(001) = 53°48'$$
$$(100):(0\bar{1}0) = 112°26'$$
$$(001):(0\bar{1}0) = 88°\ 4'$$
$$(010):(\bar{1}11) = 70°31'$$
$$(100):(\bar{1}11) = 74°44'$$

« I cristalli hanno sempre aspetto prismatico secondo [001]. Sono dotati di sfaldatura perfetta secondo {001}. Dalle lamine di sfaldatura emerge uno degli assi ottici. Fu constatata la estinzione inclinata su tutte le facce della zona verticale ».

40771

BIBLIOTECA MEDIA