cielo è almeno come quella della luna piena, e che colla luna piena non si vedono le strie delle nebulose planetarie. La vivacità intrinseca di questa luce della corona dev'essere assai superiore a questa, e forse anche alla luce della parte più viva della nebulosa di Orione.

Roma, 5 Febbraio 1872.

DAL LABORATORIO DI CHIMICA DEL R. MUSEO DI FIRENZE

XIII. SULLA SINTESI DELL'ACIDO TANNICO ; PER UGO SCHIFF.

Nel Vol. I. pag. 192 della *Gazzetta Chimica Italiana* pubblicava una notizia intorno all'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido gallico, dalla quale emerge che quest'acido in tale reazione si trasforma in una sostanza identica secondo tutte le sue reazioni e proprietà col tannino della noce di galla. Viene di conseguenza che l'acido tannico non è, come generalmente si ammise, un glucoside, ma una condensazione di più molecole d'acido gallico con eliminazione d'acqua. Il rapporto tra gli acidi gallico e tannico deve essere espresso colle formole:

Esiste nella letteratura una osservazione di T. Loewe, secondo la quale si forma dell'acido ellagico nell'ebollizione delle soluzioni miste di acido gallico e d'acido arsenico. Una quantità maggiore di tale acido si forma secondo Loewe se si riscalda un miscuglio degli acidi senz'acqua a 120-150°, e se poi la massa si tratta coll'acqua, allora quest'ultima scioglie sempre una pic-

cola quantità di una sostanza che mostra le reazioni dell'acido tannico.

La continuazione delle mie ricerche mi portava necessariamente ad una revisione di queste osservazioni di Loewe. Se si scaldano le soluzioni miste degli acidi gallico e arsenico, allora secondo le mie osservazioni, *non* si forma acido ellagico nè in soluzione acquosa nè in quella alcoolica. Ma adoperandosi le soluzioni acquose si osserva un'altra circostanza, la quale pare essere completamente sfuggita all'osservazione di Loewe.

L'acido gallico è poco solubile nell'acqua, ma dopo l'aggiunta di acido arsenico, si può concentrare la soluzione in un piccolo volume, senza che si abbia una cristallizzazione. L'acido gallico deve dunque essere in qualche modo alterato e, come ho trovato, *esso è quasi intieramente trasformato in acido tannico, senza che l'acido arsenico sia ridotto ad arsenioso*. Una quantità piccola di acido arsenico serve per trasformare una quantità relativamente grande di acido gallico. Se l'arsenico si elimina coll'idrogeno solforato, e se poi si evapora possibilmente senza l'accesso dell'aria, si possono facilmente preparare grandi quantità dell'acido tannico artificiale, il quale secondo questo metodo s'ottiene molto più puro, che non con quello dell'ossicloruro di fosforo. Con un tale acido più puro ho potuto confermare le anteriori mie analisi, e ho trovato che l'acido tannico è di fatti acido digallico colla formula

A maggiore conferma ho preparato due sali di piombo, i quali, a secondo che s'impiega un eccesso o di acido tannico o di acetato di piombo, hanno la composizione:

La formula costituzionale dell'acido tannico, data più in alto, rinchiede quattro ossidrili e l'acido difatti permette l'introduzione di quattro acetili o benzoili.

L'acido tetraceto tannico $C^{14}H^6 (C^2H^3O)^4 O^9$ è una polvere cristallina bianca, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcool bollente. Esso non dà più la colorazione coi sali di ferro, e si trasforma in acido rufigallico, se esso viene trattato coll'acido solforico concentrato a 100°.

L'acido tannico artificiale (acido digallico) si trasforma facilmente in acido rufigallico sotto l'azione dell'acido solforico concentrato e la trasformazione ha luogo già alla temperatura di 70-80°. Lo stesso acido si forma dall'etere gallico con eliminazione di alcool, e dall'etere triacetogallico con eliminazione di etere acetico. Nell'atto della formazione dell'acido rufigallico, l'acido solforico agisce dunque sui gruppi (CO OH) dell'acido gallico o digallico. Si aggiunga che l'acido rufigallico non possiede più le reazioni e le proprietà di un acido e si arriva facilmente alla conclusione, che quest'acido non è nient' altro che l'anidride dell'acido digallico.

Pienamente d'accordo con questa formula, l'acido rufigallico, trattato coll'anidride acetica, dà luogo alla formazione di un acido tetraceto-rufigallico

il quale cristallizza dalla soluzione acetica bollente in prismi gialli, insolubili nell'acqua e nell'alcool. Colla potassa essi si colorano dapprima in giallo, poi in violetto. Coll'acido solforico concentrato danno dell'acido rufigallico ordinario.

Come ho citato più in alto non poteva confermare l'osservazione di Loewe sulla formazione di acido ellagico coll'ebollizione delle soluzioni miste di acido gallico ed arsenico. D'altra parte poteva pienamente confermare che l'acido ellagico si forma nel riscaldamento delle sostanze secche da 120-160°, e in questo caso si osserva anche la riduzione dell'acido arsenico ad arsenioso. Se per avere una mescolanza intima delle sostanze secche si evaporano le soluzioni concentrate miste, allora secondo ciò che dissi più in alto, si ha prima la trasformazione in acido digallico, ed è poi sopra quest'ultima che si verifica l'azione ri-

dultrice dell'acido arsenico e la formazione di acido ellagico. Questa reazione ci conduce direttamente alla formula dell'acido ellagico:

Fino ad ora si considerava come acido ellagico, $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^8$, il composto disseccato alla temperatura di $200 - 220^\circ$. Ma con questa formula non si spiega la composizione dei sali tri- e tetra-metallici, e non si capisce in quale maniera l'acido possa ancora dare la colorazione coi sali di ferro, reazione la quale secondo altra mia osservazione, può essere considerata come indizio della presenza di un ossidril fenico libero, nei composti aromatici non azotati. Tutte queste difficoltà spariscono, se l'acido disseccato a 110° , $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^9$, si considera come acido ellagico, e in questo caso, il composto $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^8$ non rappresenterebbe che l'anidride ellagica. Il rapporto tra questi composti e l'acido tannico si mostra nelle formule seguenti:

L'etere gallico $\text{C}^7\text{H}^5 (\text{C}^2\text{H}^3) \text{O}^5$, descritto da Grimaux sino dal 1864, viene appena attaccato dall'acido arsenico. L'ossicloruro di fosforo vi agisce più facilmente. Ma nei due casi ottenni delle mescolanze dalle quali non riusciva a separare l'etere tannico.

L'etere triacetogallico $\text{C}^7\text{H}^2 (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3 . \text{C}^2\text{H}^5 . \text{O}^5$ s'ottiene facilmente coll'azione dell'anidride acetico sull'etere gallico. È un liquido vischioso, che si presta assai poco alle reazioni chimiche. Non dà più la reazione ferrica e non precipita coi sali di piombo. L'etere gallico al contrario dà coi sali ferrici una colorazione scura, e precipita coll'acetato piombico una polvere bianca della composizione

Il prodotto principale della distillazione secca dell'etere gallico non è pirogallato d'etile, come dice Grimaux, ma acido pirogallico ordinario, come l'ho provato coll'analisi elementare e coll'esame delle proprietà fisiche e chimiche.

Anche l'acido salicilico si presta alla formazione di composti condensati colla semplice azione dell'ossicloruro di fosforo. Si elimina finalmente l'eccesso di ossicloruro colla distillazione e si decompone il residuo coll'acqua. Si precipita una sostanza resinosa, la quale si fa bollire coll'acqua per estrarne l'acido salicilico non trasformato. Ciò che non si scioglie nell'acqua bollente si scinde coll'alcool bollente, in una parte che vi si scioglie e cristallizza al raffreddamento

ed una parte che forma una resina bianca insolubile nell'alcool:

L'acido nitrosalicilico dà parimente di questi prodotti condensati.

L'aldeide salicilica fa nascere coll'ossicloruro di fosforo un prodotto di condensazione di colore di porpora, e non cristallino. Esso si scioglie negli alcali con color violetto magnifico e gli acidi precipitano nuovamente la sostanza rossa.

XIV. AZIONE DEL CIANURO DI POTASSIO SULL'ACIDO BICLORACETICO; PER D. AMATO.

I sigg. Ermanno Kalbe ed Ugo Müller nell'Aprile del 1864 (1) hanno dato un nuovo metodo di preparazione dell'acido malonico, il quale consiste nel fare agire successivamente il cianuro di potassio e la potassa sull'acido monocloracetico, non curandosi di ottenere il prodotto intermedio, l'acido cianacetico, che più tardi Teodoro Meves (2) ebbe allo stato cristallino.

Kolbe nel suo lavoro andava nella idea di trasformare gli

(1) *Journal of the Chemical Society*. 1864, p. 109.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. p. 145.