

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

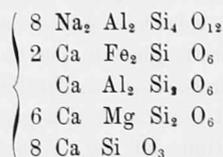
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Per la composizione chimica, questo pirosseno si avvicina molto alla roccia sodifera di Nantes, analizzata dal Damour, e che contiene le stesse quantità di silice, allumina e calce del nostro. Anche il pirosseno di St. Marcel, studiato dal Penfield, presenta una grande analogia con quello da me analizzato. Penfield però ha trovato il doppio di ossido ferrico.

Dalla mia analisi segue la formula



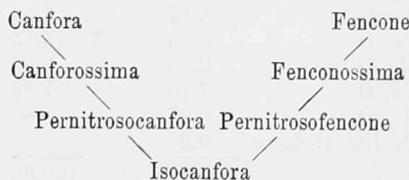
che richiede i numeri II (v. sopra).

Il pirosseno dell' eclogite di Cima Cucco, contiene dunque, secondo questa formula, 51,4 % di silicato della giadeite $\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12}$, il 20,6 % di silicato del diopside $\text{Ca} \text{ Mg} \text{ Si}_2 \text{ O}_6$. Esso appartiene, come quelli studiati dal Penfield, dal Piolti e da altri, non alla tipica giadeite, ma a quel gruppo di pirosseni che per il loro elevato tenore in elementi esavalenti ed in sodio, si possono chiamare pirosseni giadeitoidi.

Chimica fisiologica. — *Ossidazione biologica del fencone.* Nota preliminare del dott. E. RIMINI, presentata dal Socio PATERNÒ.

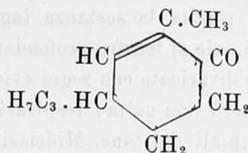
In un mio lavoro pubblicato di recente intorno a ricerche fisiologiche sugli isomeri della canfora e loro principali derivati, mi sono occupato in ispecial modo dell'azione che il fencone esercita sull'organismo in generale e sui sistemi circolatorio e nervoso in ispecie.

Mi avevano indotto a questo studio alcune analogie chimiche che passano tra il fencone e la canfora e soprattutto il fatto, da Angeli e me a suo tempo reso noto, che da questi isomeri per mezzo di successive ed analoghe trasformazioni rappresentabili dal seguente schema:



si può pervenire ad un unico prodotto non saturo di natura chetonica, iso-

mero del fencone e della canfora, cui spetterebbe la seguente formola di costituzione:



Come risulta da alcune esperienze che ora credo opportuno di riportare, l'azione generale del fencone somministrato a cani per via gastrica non si esplica in modo perfettamente identico come se fosse dato per altre vie, poichè anche se le dosi sono eccessivamente elevate, rispetto alla mole dell'animale, i fenomeni convulsivi ritardano alquanto, difficilmente si rinnovano e l'animale sfugge alla morte o come avvenne talvolta muore parecchi giorni dopo la somministrazione del veleno. Se poi si opera con cani robusti e si ha l'avvertenza di dare piccole quantità di fencone nell'inizio dell'esperimento, si possono fare ingerire dosi giornaliere abbastanza elevate e per molti giorni di seguito, prima che si manifestino i fenomeni d'intossicazione.

ESPERIENZA I. — Ad un cane del peso di kgr. 3,500 si somministrano per mezzo di sonda esofagea, grammi cinque di fencone sciolti in pari quantità di olio. Due ore appresso l'animale è preso da forti convulsioni seguite da abbattimento di tutto il corpo e da cui l'animale non può più riaversi. I fenomeni principali, presentati durante dieci giorni di vita, sono nei primi giorni anorressia e prostrazione generale delle forze.

L'animale chiamato ha appena la forza di sollevare la testa; tolto dalla gabbia non si regge in piedi. Nel quarto giorno sopravviene un'ipersecrezione delle mucose congiuntivale, nasale e boccale; ma le forze sono un poco riacquistate poichè, sebbene con difficoltà, il cane riesce a camminare barcollando.

Nell'ottavo giorno cominciano a comparire feci sanguinolente che si mantengono tali sino all'undecimo giorno in cui l'animale muore.

ESPERIENZA II. — Ad altro un cane del peso di kgr. 13 si somministrano, nel modo sopradetto, grammi dieci di fencone. Circa tre quarti d'ora dopo la somministrazione, si notano nell'animale tremulti, movimenti di ondeggiamento dovuti a perdita dell'equilibrio, poscia scosse del capo e dopo 50 minuti cade su di un fianco gettando un grido ed in preda ad una convulsione generale della durata di circa 2 minuti, con emissione di bava, perdita delle urine e battimento dei denti.

Le convulsioni non si ripetono e l'animale si va rimettendo, dimostrando per altro nei due giorni successivi una grande ripugnanza al cibo.

ESPERIENZA III. — Ad un cane del peso di kgr. 23,500, custodito in gabbia per raccogliere le urine, in un periodo di sedici giorni si somministrarono 285 grammi di sostanza (sciolta in una eguale quantità di olio) a

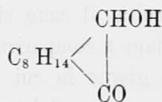
dosi da 5 a 10 grammi con una dose massima giornaliera di grammi 25 senza che dia nessun fenomeno caratteristico per questo prodotto. Soltanto al diciassettesimo giorno il cane vomita la sostanza ingerita al mattino.

All'esame obiettivo l'animale si mostra profondamente abbattuto e sofferente, incesso incerto a gambe divaricate con segni evidenti di debolezza generale. Intelligenza conservata, però non netta; respirazione regolare pulsazioni da 95 a 100 con le aritmie normali del cane. Midriasi, a forte intensità luminosa, che si mantiene immutata anche variando l'intensità della luce. Ripugnanza al cibo.

Come è noto il Wiedemann studiando l'azione fisiologica della canfora, aveva osservato che a cani di media grandezza se ne potevano fare ingerire per settimane dosi giornaliere oscillanti dai 12 ai 20 grammi senza riscontrare mai odore di canfora nè nelle urine, nè nelle feci, ed aveva altresì notato che i fenomeni di avvelenamento che si presentavano per dosi maggiori di canfora, scomparivano dopo poche ore; perciò giustamente suppose che questo prodotto passasse trasformato nelle urine. Egli poté infatti separare da queste un acido di cui diede alcuni caratteri; ma che peraltro non riuscì a purificare per l'analisi.

Le esperienze, con esito migliore, furono continuate dallo Schmiedeberg e dal Meyer i quali dopo un lungo ed accurato studio, non scevro di gravi difficoltà, e forse per questo non ancora completato, riuscirono ad isolare gli acidi α e β -canfoglucuronico e dimostrare la presenza di un terzo acido azotato che essi denominarono *uramidocanfoglucuronico*.

Scissero inoltre gli acidi canfoglucuronici in acido glucuronico e canferolo cui assegnarono la costituzione:



confermata in seguito anche dalle esperienze del Manasse che l'ottenne per riduzione del canfadione.

La mole dell'animale che servì per l'esperienza terza su riportata, la somministrazione, frazionata del fencone, una maggior lentezza d'assorbimento per parte della mucosa gastrica, non erano sufficienti a spiegare la grande tolleranza dimostrata dal cane; non potendosi d'altra parte ritenere che in così breve tempo l'animale si fosse abituato al veleno, nè essendosi mai constatato che le feci e le urine tramandassero odore di fencone, bisognava ammettere che nell'organismo questo prodotto subisse trasformazioni analoghe a quelle su ricordate della canfora.

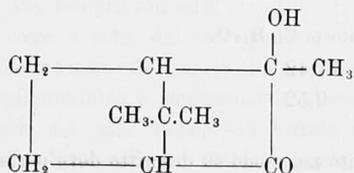
Partendo da questo concetto ho cercato di separare gli acidi glucuronici con uno dei metodi indicati dallo Schmiedeberg e dal Meyer. Si trattano cioè le urine con acetato basico di piombo ed ammoniaca e dopo aver lavato accuratamente con acqua l'abbondante precipitato che così si forma, lo si decompone a caldo con una soluzione di carbonato ammonico e si filtra.

Nel filtrato passano i sali ammoniaci degli acidi glucuronici che vengono alla lor volta bolliti con barite sino a completa eliminazione d'ammoniaca, dopo di che, sempre a caldo, si toglie l'eccesso di idrato di bario mediante una corrente di acido carbonico. Dopo aver separato il carbonato di bario, si concentra il liquido, distillandolo nel vuoto, sino a consistenza sciropposa e da questo residuo per ripetute ebollizioni con alcool assoluto si asportano i sali di bario degli acidi fenconglucuronici.

La piccola quantità di materiale di cui io disponeva e la conoscenza delle gravi difficoltà incontrate dallo Schmiedeberg e dal Meyer nella separazione degli acidi canfoglucuronici, mi hanno distolto dall'indagare se le urine da me raccolte contenessero, come è presumibile, più acidi fenconglucuronici.

Ho dovuto pertanto limitarmi, per ora, alla ricerca di uno dei prodotti di scissione come quello che per l'indole delle mie indagini, sugli isomeri della canfora, presentava maggior interesse.

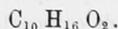
Ammesso che il fencone nell'organismo dovesse comportarsi in modo identico alla canfora, ammessa pel fencone la formula che ne diedero il Wallach il Gardner ed il Cockburn, si doveva supporre di pervenire, per scissione degli acidi fenconglucuronici, ad un prodotto di natura alcoolica della formula $C_{10}H_{16}O_2$, isomero del canferolo, ed al quale spetterebbe la struttura:



Per raggiungere lo scopo, sciolsi i sali baritici in acqua, ne precipitai il bario colla quantità voluta di acido solforico e posi a bollire a ricadere con acido solforico diluito, la soluzione degli acidi fenconglucuronici.

La scissione si inizia tosto con svolgimento di acido carbonico; ma non è completa nemmeno dopo 48 ore, ond'è necessario di persistere per parecchi giorni estraendo quotidianamente, con etere, il prodotto scisso. La soluzione eterea venne lavata con carbonato sodico ed asciugata con cloruro di calcio. Per eliminazione del solvente rimane un liquido oleoso denso, colorato in giallo, e dall'odore lievemente terpenico.

Distillato a 14 millimetri di pressione, passa incolore fra 135° e 150°. La frazione che passa a 145°-147° all'analisi dà numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formula



Grammi 0,2122 di sostanza diedero gr. 0,5578 di CO² e gr. 1890 di H₂O.
In cento parti:

	calcolato p. C ₁₀ H ₁₆ O ₂	trovato
C =	71,42	71,69
H =	9,52	8,89

Alla pressione ordinaria distilla da 240 ai 255 gradi centigradi.

Tanto dalla frazione che a 14 millimetri distilla a 145°-147°, quanto da quella che a pressione ordinaria bolle a 253-255, si vanno separando, dopo un po' di tempo, cristalli aghiformi.

Questa cristallizzazione è assai lenta, poco vale ad agevolarla la miscela frigorifera di ghiaccio e sale, ne è mai completa; per cui occorre separare i cristalli filtrando, in causa della densità del liquido, alla pompa su cono di platino.

Questi cristalli purificati dall'etere petrolico, in cui sono abbastanza solubili, fondono ad 89° ed all'analisi danno numeri che corrispondono alla formula C₁₀H₁₆O₂.

Grammi 0,150 di sostanza diedero gr. 0,3922 di CO² e gr. 0,1286 di H₂O.
In cento parti:

	calcolato p. C ₁₀ H ₁₆ O ₂	trovato
C =	71,42	71,31
H =	9,52	9,52

Il prodotto ottenuto nel modo su descritto deve pertanto considerarsi come un *isomero del canferolo*.

Esso non è di natura acida; non è un alcool perchè non si combina col l'isocianato di fenile, ed è saturo perchè non scolora, neppure dopo molto tempo, la soluzione di permanganato.

Un prodotto della formola C₁₀H₁₆O₂ è stato ottenuto dal fencone per la prima volta dal Wallach per azione della potassa alcoolica sul nitrile fencolenico. Tale prodotto è l'acido fencolenico.

Recentemente lo Czerny per azione della potassa alcoolica sul bromofencone, ha ottenuto una sostanza della formola C₁₀H₁₆O₂, liquida, di natura acida e perfettamente identica a quella ora citata dal Wallach. Essa deco-

lora il permanganato; dà un sale d'argento ed uno di ammonio che per riscaldamento sotto pressione si converte in un anidride che fonde a 113°-114° e che fu già descritta dal Wallach.

Interessante è la trasformazione che lo Czerny ha operata su questo acido sciogliendolo in acido solforico concentrato e versando la soluzione sul ghiaccio.

Egli è pervenuto così ad un nuovo prodotto $C_{10}H_{16}O_2$, cristallino e che fonde a 77°, che non è più acido, stabile al permanganato onde lo Czerny sospetta trattarsi di un lattone.

Non è improbabile che l'*ossifencone* da me isolato sia una sostanza di natura analoga.

In una prossima Nota pubblicherò lo studio dettagliato sui prodotti della ossidazione biologica del fencone.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I sali dell'acido nitroidrossilamminico con i metalli alcalini si possono facilmente preparare partendo dagli idrati corrispondenti ed i sali dei metalli alcalino terrosi e di qualche metallo pesante si ottengono per doppia decomposizione dal sale sodico (2). Invece tutti i numerosi tentativi diretti a preparare gli eteri corrispondenti sono rimasti finora privi di risultato: abbiamo fatto reagire sul sale di sodio e di piombo, sciolti in acqua oppure sospesi negli alcool o nell'etere i ioduri alcoolici, il solfato bimetilico, i sali dell'acido etilsolforico, ma sempre con esito negativo. Gli eteri dell'acido iponitroso si preparano, come è noto, dal corrispondente sale d'argento, ma noi non abbiamo potuto giovarci di questo mezzo giacchè il sale d'argento dell'acido nitroidrossilamminico è sommamente alterabile. Trattando infatti una soluzione acquosa del sale sodico con nitrato d'argento, si ottiene un precipitato giallo che subito annerisce. Tale proprietà è comune alla maggior parte degli acidi idrossammici, vale a dire di quegli acidi che nella loro molecola contengono anche il residuo.

(NOH)''

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Il sale sodico reagisce fortemente alcalino, probabilmente perchè in soluzione acquosa subisce una parziale idrolisi. Questo fatto rende probabile che l'acido nitroidrossilamminico, al pari dell'acido iponitroso, sia debole; però la facilità con cui si decompone, ancora non ci ha permesso di misurare direttamente la sua costante di affinità. Per