

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

chiuso collo schermaglio, eserciterebbe sul termometro l'identica influenza che esercitava prima di dare adito all'entrata dei raggi solari. È questa una delle ipotesi che si fanno per formulare la teoria dell'attinometro di Violle, ma che praticamente non si verificherà che assai di rado.

Chimica. — *Riduzione dell'Artemisina con cloruro stannoso* (1).

Nota di P. BERTOLO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Come risulta dalla mia precedente pubblicazione (2), ho dimostrato che l'artemisina, contiene, al pari della santonina un CO cetonico, inquantochè dà con idrossilamina e fenilidrazina, l'ossima e l'idrazone corrispondenti.

Inoltre dimostrarai che contiene anche un legame lattonico.

Per l'analogia che dai vari fatti esposti pare esistere fra le due sostanze citate, ho creduto interessante vedere se l'artemisina, sottoposta all'azione di alcuni riduttori, si comportasse nello stesso modo della santonina.

In questa seconda Nota mi limito segnatamente ad esporre i risultati delle mie esperienze ottenuti facendo agire sull'artemisina il cloruro stannoso in soluzione cloridrica; salvo fra breve di dare comunicazione di altre ricerche in corso.

Come è noto, la santonina, tanto che venga trattata con acido iodidrico e fosforo rosso (3) quanto per azione del cloruro stannoso in soluzione cloridrica (4), dà l'acido santonosio. Di questi due mezzi di riduzione ho preferito il secondo, perchè, come ha dimostrato Andreocci, dà maggiore rendimento.

Dirò subito che mentre io ritenevo di giungere ad un acido analogo al santonosio, ottenni invece, per riduzione dell'artemisina, una sostanza che ha comportamento lattonico, che contiene un ossigeno in meno, e quindi la sua composizione centesimale corrisponde a quella della santonina.

L'esperienza fu condotta in principio seguendo il metodo indicato da Andreocci (5), però dovetti osservare che per l'artemisina la riduzione avviene assai più lenta della santonina, e solo dopo un mese il prodotto che si separa rappresenta appena la terza parte della artemisina impiegata. Adope-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica-Farmaceutica, della R. Università di Catania.

(2) *Sull'Artemisina*. Rend. Acc. Lincei (1901), vol. X, 2° sem., serie 5ª, fasc. 5.º

(3) Cannizzaro e Carnelutti, *Azione dell'Acido iodidrico sulla Santonina*. Gazz. chim. ital., vol. XII, pag. 393.

(4) Andreocci, *Sulla riduzione della Santonina*. Rend. R. Acc. Lincei, 1° sem. (1893), pag. 329.

(5) Andreocci, *Su quattro acidi santonosi e sopra due nuove desmotroposantonine*. R. Acc. dei Lincei, vol. II (1895), serie 5ª, pag. 30.

rando invece soluzioni più concentrate di cloruro stannoso, anche senza aggiunta di stagno metallico, si può ottenere l'identica sostanza con ottimo rendimento ed in un tempo relativamente breve.

Gr. 20 di cloruro stannoso si sciolsero in 20 cc. di acido cloridrico fumante (D. 1,18), e al liquido, saturato a 0° con gas HCl secco, si aggiunsero gr. 3 di artemisina finamente polverizzata. Il miscuglio fu dibattuto a freddo in un recipiente a tappo smerigliato, ed allora l'artemisina si sciolse completamente producendo un liquido denso colorato in giallo-ambra. Dopo parecchie ore cominciò a separarsi alla parte superiore del liquido, una sostanza bianca, cristallina, la quale a poco a poco è andata aumentando mentre il liquido si scolorava. Dopo otto giorni l'artemisina era quasi completamente trasformata nella nuova sostanza. Questa, raccolta sopra un filtro d'amianto e lavata diverse volte con acido cloridrico fumante, finchè il filtrato non dava alcun intorbidamento per aggiunta di acqua e quindi lavata ancora con acqua, venne disseccata nel vuoto sotto una campana ad acido solforico.

La sostanza ottenuta è insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico, poco solubile in etere, cloroformio e benzolo, discretamente solubile nell'acido acetico e nell'alcool a 90°, bollenti.

Da questi due ultimi solventi si separa per raffreddamento sotto forma di piccoli aghi, bianchi e duri che fondono a 269°-270°.

La sostanza purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente e disseccata a 100°, sottoposta all'analisi elementare, diede risultati corrispondenti a quelli richiesti dalla formola:



I. gr. 0,2310 di sostanza diedero gr. 0,6198 di CO₂ e gr. 0,1526 di H₂O
 II. " 0,1822 " " " 0,4902 " " 0,1270 "

Trovato in 100 p.

	I		II		Calcolato per C ₁₅ H ₁₈ O ₃
C	73,17	73,38			73,17
H	7,33	7,73			7,32

Questa sostanza non si scioglie a freddo nei carbonati alcalini, si scioglie invece negli alcali caustici lentamente a freddo e più rapidamente a caldo. Dalle soluzioni alcaline fatte a freddo viene parzialmente riprecipitata per mezzo di CO₂. Alla luce polarizzata si presenta inattiva.

Una piccola porzione di sostanza sospesa in 1 cc. di acqua, per aggiunta di 1 cc. di H₂SO₄ concentrato e quindi di una goccia di cloruro ferrico, non produce la reazione dell'artemisina, nè quella della santonina e desmotropo-santonine, ma rimane indisciolta assumendo una colorazione bruna.

Questa sostanza contiene ancora il legame lattonico al pari dell'artemisina: infatti con le soluzioni bollenti degl'idrati alcalini ed alcalino terrosi dà luogo alla formazione dei sali di un ossiacido monobasico, il quale, quando viene messo in libertà per mezzo dell'acido cloridrico o solforico, lentamente si trasforma nel lattone corrispondente.

Preparazione del sale di bario. — Gr. 0,5 di sostanza furono disciolti nell'alcool a 90°, e la soluzione fu versata a piccole riprese in una soluzione quasi bollente d'idrato di barite. Si ottenne un liquido perfettamente limpido, il quale fu trattato con una corrente di CO₂ per eliminare l'eccesso d'idrato di barite, poscia, riscaldato e filtrato, fu lasciato ad evaporare lentamente in una capsulina, sotto una campana ad acido solforico. Per concentrazione si separò a poco a poco il sale di bario sotto forma di laminette fogliacee, trasparenti, spesso raggruppate a rosetta.

Questi cristalli, raccolti sopra un filtro, vennero lavati con poca acqua e quindi asciugati nel vuoto sotto campana ad acido solforico. Evidentemente perdettero acqua ed a poco a poco l'aspetto lucente scomparve, e la sostanza si trasformò in una polvere bianca, leggera e fioccosa.

L'analisi del sale di bario, disseccato sino a peso costante (a 130°), diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2382 di sale di bario, fornirono gr. 0,8320 di BaSO₄.

Calcolato per (C₁₂H₁₀O₄)₂ Ba

Ba = 20,66 %

Trovato

20,53

La soluzione del sale di bario trattata:

con Nitrato d'argento, dà il corrispondente sale argenteo, il quale si separa lentamente sotto forma di aghetti setacei, i quali a poco a poco s'imbruniscono sino a completo annerimento;

con Acetato di piombo, dà un precipitato bianco fioccoso, solubile in eccesso di reattivo;

con Solfato di rame produce un precipitato bianco verdastro.

La soluzione acquosa del sale di bario si comporta in modo simile a quella del santoninato baritico, in quantochè, trattata a freddo con acido cloridrico diluito, sino a leggera acidificazione, non dà alcun precipitato. Da questa soluzione l'etere estrae una sostanza di aspetto vischioso, la quale assume poi aspetto cristallino. Questa sostanza probabilmente è l'acido corrispondente al sale di bario; però essa a poco a poco si altera e dà nuovamente il lattone.

Se invece alla soluzione baritica si aggiunge un eccesso di acido cloridrico e si fa bollire, si separa tosto il lattone, sotto forma di precipitato bianco fioccoso.

Il nuovo prodotto di riduzione dell'artemisina, da me ottenuto, non reagisce con l'idrossilamina, nè con la fenilidrazina, perciò con tutta probabilità

non contiene più CO cetonico. Invece trattato con anidride acetica in presenza di acetato sodico, dà un *acetil derivato*; ciò che dimostra l'esistenza di un ossidrilico di natura fenica; comportamento che va anche d'accordo con la proprietà, più sopra accennata, che ha la sostanza di sciogliersi a freddo negli alcali diluiti, e di riprecipitare in parte per mezzo di CO₂.

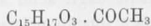
Quivi è interessante far rilevare che l'artemisina, sottoposta all'azione dell'anidride acetica ed acetato sodico, nelle identiche condizioni non dà l'acetil derivato, e rimane inalterata.

Derivato acetilico.

Gr. 0,5 di sostanza furono sciolti in gr. 5 di anidride e poscia si aggiunsero gr. 1 di acetato sodico fuso e polverizzato. Il tutto fu fatto bollire in un palloncino munito di refrigerante a refluxo per tre quarti d'ora. Quindi eliminato l'eccesso di anidride acetica per distillazione a pressione ridotta, il residuo fu raccolto sopra un filtro e lavato ripetutamente con acqua, fu disseccato nel vuoto sotto campana ad acido solforico.

Il prodotto è insolubile in acqua, pochissimo solubile in etere e nell'etere petrolico, discretamente solubile nell'alcool assoluto a caldo, dal quale cristallizza in bellissime laminette bianche, lanceolate e lucenti. È ancora più solubile nel cloroformio e nel benzolo, dal quale si separa, in parte per raffreddamento, e quasi completamente per aggiunta di etere petrolico, sotto forma di aghetti duri, bianchi, raggruppati fra loro. Fonde a 205°-206°.

L'analisi elementare di questo composto, seccato a 100°, diede risultati conformi a quelli richiesti dalla formola:



Gr. 0,1886 di sostanza fornirono gr. 0,4856 di CO₂ e gr. 0,1254 di H₂O.

Trovato per 100 p.	Calcolato
C 70,22	70,83
H 7,33	6,94

L'acetil derivato, al pari della sostanza primitiva, è inattivo alla luce polarizzata.

L'acetil derivato fatto bollire con soluzione di potassa caustica, quindi, filtrando ed acidificando con acido cloridrico, si ha per riscaldamento un precipitato fioccoso, il quale cristallizzato dall'alcool, fonde a 269°, ed ha tutte le proprietà della sostanza primitiva.

Dalla composizione centesimale, e dal comportamento di questo prodotto di riduzione della artemisina, pensai di trovarmi in presenza di una nuova desmotroposantonina, differente dalle quattro finora conosciute. La sostanza,

da me ottenuta, come risulta dai dati sopra esposti, non dà però la reazione caratteristica col cloruro ferrico; ciò potrebbe anche non infirmare la mia supposizione, che del resto viene avvalorata dal comportamento con gli alcali fondenti. Difatti interessante è la decomposizione che il prodotto di riduzione dell'artemisia subisce per azione della potassa caustica fusa, in quantochè si ottiene l'identico *p-dimetilnaftolo* degli acidi santonosi.

È noto che gli acidi santonosi (prodotti di riduzione della santonina) quando vengono fusi con potassa caustica (1), si scindono in *p-dimetilnaftolo*, *acido propionico* e *idrogeno*.

Però dovetti notare che io mi trovavo in presenza di una sostanza, che ha analogia più con le desmotroposantonine che con gli acidi santonosi. Nella letteratura non mi fu dato trovare che le desmotroposantonine siano state sottoposte ad analogo trattamento degli acidi santonosi, ed a me parve assai probabile che anche da esse si potesse giungere al *p-dimetilnaftolo*, in quantochè le desmotroposantonine contengono lo stesso ossidrilie fenico degli acidi santonosi.

Azione della potassa caustica sulla deuntroposantonina. — La desmotroposantonina, da me adoperata, è stata quella che Andreocci ottenne per azione dell'acido cloridrico sulla santonina (2), e che fonde a 260°.

L'esperienza fu condotta seguendo le indicazioni dello stesso Andreocci (3), con qualche lieve modificazione; elevando cioè la temperatura sino a 380° ed eliminando dal palloncino, nel quale si opera la fusione, il tubo di sviluppo che pesca nel bagno di mercurio. Il prodotto di fusione, sciolto in acqua e trattato con CO₂, lasciò separare una sostanza, la quale raccolta e distillata in corrente di vapore, fu identificata per il *p-dimetilnaftolo* (punto di fusione 135°-136°) proveniente dagli acidi santonosi.

Io mi riservo di comunicare quanto prima i risultati ottenuti sia trattando analogamente le altre desmotroposantonine, sia trattando anche quei composti della santonina nei quali viene conservato l'ossigeno chetonico.

Dirò intanto che la santonina, nelle identiche condizioni, non dà origine al *p-dimetilnaftolo*.

Azione della potassa caustica sul prodotto di riduzione dell'artemisia. — Con lo stesso processo seguito per la desmotroposantonina, ho trattato con potassa fusa la sostanza da me ottenuta per riduzione dell'artemisia con cloruro stannoso. La reazione avviene nell'identico modo, ed il prodotto della fusione, distillato in corrente di vapore, è lo stesso di quello che si ottiene dalla desmotroposantonina, sia pel suo punto di fusione (135°-136°) sia pel suo comportamento.

(1) Andreocci, *Sui quattro acidi santonosi*. Gazzetta chim. ital., anno XXV, vol. I, pag. 452.

(2) Gazz. chim. ital., anno XXV, vol. I, pag. 468.

(3) Gazz. chim. ital., anno XXV, vol. I, pag. 544.

L'artemisina, al pari della santonina sottoposta alla fusione con potassa caustica, nelle identiche condizioni non produce il p-dimetil-naftolo.

Avrei desiderato poter stabilire subito se questa reazione vada interamente e quantitativamente come nella fusione degli acidi santonosi, cioè se si ottiene anche l'acido propionico; però la scarsa quantità di materiale di cui disponevo, mi costrinse a rimandare a più tardi questa parte di ricerca.

Per ora intanto si può ritenere, da questo risultato, che l'artemisina contiene lo stesso nucleo fondamentale della santonina, e che il CO cetonico pare si trovi nello stesso posto della santonina.

Questo fatto farebbe contrasto con i risultati ottenuti da Freund e L. Mai ⁽¹⁾, i quali distillando l'artemisina con polvere di zinco, ottengono una *dimetil-naftalina*, che suppongono non essere identica alla *1-4-dimetil-naftalina* che si ottiene dalla santonina; e la ritengono invece uguale alla *β -dimetilnaftalina* che Emmert e Reingruber ⁽²⁾ isolarono dal catrame, e che ha lo stesso punto di ebollizione (264°).

Dirò che ho tentato anche la riduzione dell'artemisina con polvere di zinco ed acido acetico, nello stesso modo come sono state trattate le desmotroposantonine per ottenere i rispettivi acidi santonosi ⁽³⁾, ma neppure con questo mezzo ho potuto ottenere l'acido corrispondente dell'artemisina. Invece ho ottenuto un nuovo prodotto che fonde a 275° e che devia a destra il piano della luce polarizzata.

Questa nuova sostanza conserva ancora il legame lattonico, non reagisce con l'idrossilamina, nè con la fenilidrazina; probabilmente non contiene neanche OH fenico, perchè non si scioglie a freddo negl'idrati alcalini.

I risultati delle esperienze in corso mi daranno modo di stabilire come vada la riduzione operata con acido acetico e zinco, studiando anche contemporaneamente la riduzione per mezzo dell'acido iodidrico e fosforo rosso.

⁽¹⁾ Martin Freund e Ludwig Mai, *Beitrag zur Kenntniss des Artemisins*. Berichte, N. XV, 1901, vol. III, pag. 3717;

Manifesto il mio rincrescimento ai signori Freund e L. Mai, se nella mia prima Nota non potei fare cenno del loro lavoro, pubblicato negli Atti della società chimica di Frankfurt e riferito dal *Chemiker-Zeitung* (Jahrgang 1898, 203); ma, tanto nei periodici di cui dispone questa R. Università, quanto anche negli Annali pubblicati in Darmstadt sino al marzo del 1900 dal Merck, che primo aveva scoperto e studiato questa sostanza, non trovai alcuna citazione in proposito.

⁽²⁾ Ann. de Chem. 211, 368 (1882).

⁽³⁾ Andreocci, *Sui quattro acidi santonosi*. R. Acc. dei Lincei, vol. II (1895), ser. 5^a, pag. 62; A. Andreocci e P. Bartolo, *Sopra due nuove desmotroposantonine*. Gazz. chim. ital., vol. XXVIII, p. II (1898), pag. 533.

Infine credo conveniente accennare al modo singolare di comportarsi dell'artemisina con l'acido cloridrico, diverso dalla santonina. Mentre questa, come è noto, disciolta in acido cloridrico concentrato, si trasforma nella desmotroposantonina, fusibile a 260°; l'artemisina, sciolta in acido cloridrico, nelle identiche condizioni della santonina, dà una soluzione che a poco a poco si colora, fino ad assumere una tinta rosso-bruna, mentre si separa una sostanza bruna, di aspetto resinoso e alquanto indurita, la quale aderisce in massima parte alle pareti del vaso. Se si toglie il liquido acido, si lava la sostanza solida con acqua, e si tratta quindi a freddo con soluzione di carbonato sodico, essa in parte vi si discioglie; la soluzione alcalina separata per filtrazione dalla parte insolubile, dà per aggiunta di acido solforico diluito un precipitato biancastro, il quale è solubile nell'acqua bollente, e per ripetute cristallizzazioni da questa si ottiene puro sotto forma di aghi lunghi sottilissimi, di aspetto setaceo, i quali fondono a 121°-122°. La soluzione alcoolica di questo nuovo prodotto devia a destra il piano della luce polarizzata.

Il punto di fusione assai basso di questa sostanza, ed i caratteri che tanto la fanno differire dagli altri prodotti fin'ora ottenuti, mi fanno sospettare che l'acido cloridrico abbia agito assai profondamente sulla molecola dell'artemisina.

Sopra tale argomento spero quanto prima poter riferire.

Mineralogia. — *La Prehnite ed altre zeoliti nelle granuliti di Cala Francese (Isola della Maddalena-Sardegna).* Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Intorno ad un caso speciale di deperimento primaverile del frumento ed ai mezzi di ovviarvi* (1). Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

Gli agricoltori della bassa valle del Po indicano senz'altro col nome di ofiobolo un gruppo di forme di deperimento dei seminati di frumento, le quali si manifestano coi ben noti caratteri che si avvertono anche nei casi che derivano propriamente dalla infezione di *Ophiobolus graminis*.

(1) Relazioni e studi della Cattedra Ambulante di Agricoltura per la Provincia di Ferrara.