

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Analisi:
 sost. gr. 0,2558 — CO² — 0,6575 H²O — 0,1874
 " " 0,3160 — N cc. 31,8 — T 20°,5 — H = 761
 da cui:

	Calcolato per C ¹⁵ H ¹⁸ O ³ N ²	Trovato
C %	69,76	70,09
H.	6,97	7,88
N.	10,85	11,50

Potere rotatorio. Grammi 0,3178 disciolti in 100 cc. di alcool alla temperatura di 28° deviarono di 0°,79 a sinistra da cui

$$\alpha_{(D)} = -111^{\circ},9$$

È insolubile nei carbonati alcalini a freddo, si discioglie a caldo, ma ne cristallizza per raffreddamento inalterata. Cristallizza pure inalterata dall'anidride acetica. Si può ottenere facendo reagire l'idrossilammina a caldo nell'acido parasantoninidrossammico. La reazione per la quale si origina è la seguente: $C^{15}H^{18}O^3 + 2H^2NOH = C^{15}H^{18}O^2N^2 - 3H^2O$.

Chimica. — *Azione dell'acido cloridrico sull'Artemisina* (1).

Nota di P. BERTOLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una mia precedente comunicazione (2) ho fatto notare che l'artemisina si comporta in modo diverso dalla santonina, quando su di essa si fa reagire l'acido cloridrico concentrato.

Si sa che la santonina per azione di quest'acido si trasforma in desmotroposantonina (3), sostanza che conserva ancora il legame lattonico e solo differisce dal prodotto primitivo perchè l'ossigeno chetonico si è cambiato in ossidrilico fenico.

L'artemisina invece, nel mentre per azione dell'acido cloridrico subisce nell'ossigeno chetonico uguale trasformazione della santonina, dà origine, per eliminazione di una molecola di acqua, ad una sostanza che non conserva più il legame lattonico, ma presenta i caratteri di un acido carbossilico.

Questa sostanza, che per le sue proprietà e per la composizione è ben diversa dagli acidi che si originano dalla santonina, ha richiamato la mia attenzione, ed ho creduto opportuno intraprenderne lo studio prima di procedere ad altre ricerche sull'artemisina.

Dirò intanto che questa nuova sostanza, nella sua composizione centesimale differisce dall'artemisina per avere una molecola di acqua in meno

(1) Lavoro eseguito nell'Ist. di Chimica farmaceutica della R. Univ. di Catania.

(2) *Riduzione dell'Artemisina con cloruro stannoso*. Rend. R. Acc. Lincei, 1902, vol. XI, 1° sem., pag. 491.

(3) A. Andreocci, *Sui quattro acidi santonosi*. Gazz. Chim. Ital., vol. I, pag. 468.

e per avere un gruppo carbossilico assai stabile, che non rigenera più il legame lattionico. Inoltre conserva il nucleo naftalinico fondamentale dell'artemisina e possiede, a differenza di questa, un ossidrilico fenico invece dell'ossigeno cetonico.

Solo perchè questa sostanza deriva dall'artemisina, per comodità, credo opportuno chiamarla per ora *acido artemisico*, salvo a darle in seguito un nome che la metta in raffronto con i derivati della santonina, quando ne avrò completato lo studio e chiarita la sua costituzione.

Acido artemisico. — È stato ottenuto sciogliendo gr. 10 di artemisina in 50 cm.³ di acido cloridrico concentrato, e lasciando a sè la soluzione in un recipiente a tappo smerigliato.

L'artemisina si scioglie a freddo nell'acido cloridrico dando un liquido incolore, il quale dopo pochi giorni va colorandosi gradatamente sino ad assumere una colorazione rosso-bruna, nel mentre si separa, depositandosi alle pareti del recipiente, una sostanza bruna di aspetto resinoso, alquanto indurita.

Dopo circa due mesi di riposo, visto che il deposito della sostanza resinosa non aumentava più, fu decantato l'acido, ed il residuo, aderente alle pareti del recipiente, fu lavato con acqua e poscia trattato con soluzione di carbonato sodico, nella quale in massima parte si disciolse lentamente con leggera effervescenza.

La soluzione alcalina filtrata, fu addizionata con acido solforico diluito sino a reazione acida, il quale produsse un precipitato fioccoso colorato in bruno. Questo fu disciolto in molta acqua bollente per separare la maggior parte delle resine di cui si trovava inquinato, e la soluzione filtrata lasciò separare per raffreddamento la sostanza sotto forma di sottilissimi aghi setacei, raggruppati a raggi.

Con tale metodo, come apparisce chiaramente, la preparazione di questo acido riesce assai lunga ed il prodotto si ottiene mescolato a resine. Onde io ho cercato di trovare le condizioni più vantaggiose per potere ottenere la stessa sostanza nel minor tempo possibile e con un rendimento più soddisfacente. Infatti, provando l'azione dell'acido cloridrico in diverse condizioni, ho trovato che si può ottenere la stessa sostanza riscaldando sopra un bagno maria la soluzione dell'artemisina nell'acido in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo circa mezz'ora la soluzione s'intorbidisce, ed in seguito si va separando una sostanza resinosa rossastra a guisa di vernice. Dopo circa sei ore di riscaldamento, durante il quale si può aggiungere qualche poco di acido cloridrico, per sostituire quello che si è potuto eliminare, la reazione è completa. Allora si lascia raffreddare il tutto, si decanta il liquido acido, e la resina indurita si lava, si scioglie in carbonato sodico, e la soluzione si tratta con acido solforico diluito. Il precipitato ottenuto raccolto su di un filtro e lavato si cristallizza dall'acqua bollente. Si può depurare la sostanza dalle resine, agitandola con carbonato di bario pre-

cipitato di recente e sospeso nell'acqua. Allora si forma lentamente il sale di bario, il quale è solubile nell'acqua. Si filtra ed il liquido si addiziona con acido cloridrico diluito, il quale produce un intorbidamento bianco, che a poco a poco si trasforma in aghi setacei raggruppati a raggi.

La sostanza ottenuta è solubilissima in alcool, etere, etere di petrolio ed acido acetico diluito, dal quale cristallizza anche in bellissimi aghi lucenti. Fonde a 135°-136°. Disseccata a 160° e sottoposta all'analisi elementare diede risultati che corrispondono alla formola:



I. Gr. 0,2470 di sostanza diedero gr. 0,6662 di CO₂ e gr. 0,1492 di H₂O.
 II. Gr. 0,2200 " " " " " " 0,5952 di CO₂ " 0,1327 " " "

	Trovato in 100 p.		Calcolato per C ₁₅ H ₁₆ O ₃
	I	II	
C =	73,56	73,78	73,77
H =	6,71	6,70	6,55

Il peso molecolare è stato determinato col metodo crioscopico in soluzione acetica;

Concentrazione della soluzione per %	1,65
Abbassamento del punto di congelazione	0°,28
Coefficiente d'abbassamento	0,16969
Costante per l'acido acetico	39
Teoretico	244
Peso molecolare	229

L'acido artemisico, a differenza dell'artemisina devia a destra il piano della luce polarizzata con un potere rotatorio specifico di + 70°,4, come risulta dai seguenti dati:

Solvente alcool a 98°	
Concentrazione della soluzione per %	2,516
Temperatura	18°,5
Lunghezza del tubo in mm.	220
Deviazione osservata per (α) _D	+ 3,90
Potere rotatorio specifico	+ 70,4

La funzione acida e la composizione dell'acido artemisico vennero anche confermati dall'analisi di alcuni sali ed eteri.

Artemisato di bario. — Il sale di bario fu preparato per digestione a caldo dell'acido con carbonato di bario precipitato di recente e sospeso nell'acqua. Per evaporazione nel vuoto del liquido filtrato si ottenne il sale di bario sotto forma di croste cristalline. Questo fu poscia disciolto in alcool assoluto e riprecipitato per aggiunta di etere.

L'analisi del sale di bario disseccato a 110°-115°, diede i seguenti risultati:

gr. 0,5090 di sostanza fornirono gr. 0,1886 di BaSO ₄		
	Calcolato per (C ₁₄ H ₁₅ O ₂) ₂ Ba	Trovato
Ba	= 21,99	21,78

La soluzione acquosa del sale di bario trattata:

con *Nitrato d'argento* produce precipitato bianco, il quale si decompone lentamente a freddo e più rapidamente a caldo;

con *Acetato di piombo* dà precipitato bianco solubile parzialmente nell'acqua;

con *Acetato di rame* dà precipitato verde-chiaro solubile parzialmente a caldo;

con *Cloruro mercurico* dà precipitato bianco insolubile in eccesso di reattivo, solubile a caldo.

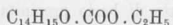
Artemisato metilico C₁₄H₁₅O.COOCH₃. — L'etere metilico fu preparato sciogliendo gr. 2 di acido artemisico in 10 cm.³ di alcool metilico e facendo passare nella soluzione una corrente di gas acido cloridrico secco, mantenendo il recipiente immerso in un miscuglio frigorifero. Poscia fu distillato l'eccesso di alcool a pressione ridotta ed il liquido addizionato con acqua e carbonato sodico sino a reazione leggermente alcalina. Il prodotto si separò sotto forma di olio denso. È solubilissimo negli ordinari solventi; alcool, etere, cloroformio, benzolo, etere petrolico, ma per evaporazione anche lenta di questi non si è potuto ottenere cristallizzato. Si mostra sempre come una vernice rossastra trasparente e vischiosa. Per tali ragioni non ho potuto sottoporre all'analisi l'etere metilico.

Artemisato etilico C₁₄H₁₅O.COO.C₂H₅. — Questo etere fu preparato sciogliendo gr. 3 di acido in 20 cm.³ di alcool assoluto, e facendovi passare una corrente di gas di acido cloridrico con le stesse norme descritte per la preparazione dell'etere metilico.

Dopo evaporazione dell'eccesso di alcool e dopo aggiunta di acqua, si separò l'etere sotto forma di olio denso che tosto solidificò. La massa solida, lavata e disseccata, fu cristallizzata dall'etere di petrolio. Il prodotto puro è anche solubile in alcool, etere ed acido acetico; è insolubile nell'acqua.

L'etere etilico purificato per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio, si presenta sotto forma di prismi duri incolori trasparenti che fondono a 97°-98°.

Sottoposto all'analisi diede risultati che corrispondono alla formola:



gr. 0,3084 di sostanza diedero gr. 0,8445 di CO₂ e gr. 0,2040 di H₂O

Trovato in 100 p.	Calcolato per C ₁₇ H ₂₀ O ₂
C 74,67	75,00
H 7,34	7,31

L'artemisato etilico è insolubile nei carbonati alcalini; si scioglie invece nell'idrato potassico a freddo e riprecipita per azione dell'anidride carbonica. Tale comportamento rendeva probabile l'esistenza di un ossidrilico fenico nella molecola. Però siccome tale ossidrilico poteva anche rendersi evidente per tautomeria di un gruppo carbolinico, come nel caso della fluoroglucina, ho voluto assicurarmi facendo agire sull'etere etilico tanto l'idrossilamina e la fenilidrazina quanto il cloruro di benzoile.

Per azione dell'idrossilamina e della fenilidrazina sull'etere etilico non mi fu possibile ottenere l'ossima, nè l'idrazone corrispondente. Data allora la solubilità dell'etere negli idrati alcalini, per confermare la presenza dell'ossidrilico fenico, ho tentato la preparazione del derivato benzoilico, facendo agire il cloruro di benzoile sopra l'etere etilico.

Il prodotto della reazione, stante l'esigua quantità di sostanza di cui disponevo, non potè essere ottenuto allo stato puro da sottoporlo all'analisi. Solo ho potuto stabilire la formazione del composto benzoilico, saponificandolo con potassa alcoolica e confermando la presenza dell'acido benzoico nei prodotti di saponificazione. Spero però di ritornare sulla preparazione di tale composto benzoilico, appena potrò disporre di nuovo materiale.

Infine per assicurarmi se nell'acido da me ottenuto fosse intatto il nucleo naftalinico fondamentale, ho provato l'azione della potassa fondente sopra l'acido artemisico per vedere se si formasse lo stesso p-dimetilnaftolo che si ottiene dagli acidi santonosi e dal prodotto di riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso (1).

Azione della potassa fondente sull'acido artemisico. — La fusione con potassa venne operata sopra un grammo di sostanza, seguendo le stesse norme da me tenute nella fusione di alcuni derivati della santonina (2). Dirò solamente che l'acido artemisico è più resistente all'azione della potassa e per ottenere la completa decomposizione dell'acido, bisogna operare aggiungendo il doppio del suo peso di potassa ed elevare la temperatura sino a 380°.

Il prodotto della fusione sciolto in acqua e sottoposto ad una corrente di CO₂ lasciò separare un precipitato, il quale raccolto su di un filtro e distillato quindi in corrente di vapore d'acqua, fornì una sostanza bianca del tutto simile nei caratteri fisici e nel comportamento chimico al dimetilnaftolo proveniente dagli acidi santonosi e dal prodotto di riduzione dell'artemisina, solo ne differisce per piccole differenze nel punto di fusione (126°).

Sull'esatta identificazione di questo dimetilnaftolo, comunicherò i risultati appena ne avrò completato lo studio.

(1) *Riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso.* Rend. R. Acc. Lincei 1902, vol. XI, 1° sem., pag. 490

(2) *Gazz. Chim. Ital.*, vol. XXXII (1902), pag. 371.

Il fatto che l'acido artemisico produce p-dimetilnaftolo per fusione con potassa, oltre a provare l'esistenza del nucleo naftalinico fondamentale, conferma anche indirettamente l'esistenza dell'ossidrilite fenico, poichè, come ho dimostrato in un mio precedente lavoro (1), sembra che tanto nei derivati della santonina quanto nei derivati dell'artemisina, per fusione con potassa, si ottenga il p-dimetilnaftolo solamente da quei composti che posseggono l'ossidrilite fenico.

Petrografia. — *La resistenza specifica elettrica delle rocce e dei terreni agrari.* Nota preventiva di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Sono noti gli studi intorno al magnetismo terrestre in genere, al magnetismo di monte e di roccia. Appunto testè perdemmo uno strenuo campione di tal sorta di ricerche, il benamato Keller, il quale vi dedicò quasi tutta la sua serena vita.

Similmente sono conosciute le esperienze di elettrocultura, sia con la elettricità atmosferica, sia con l'elettricità voltaica. Una bibliografia quasi completa sopra questo argomento fu raccolta diligentemente dal Giglioli (2).

Non conosco invece nulla intorno alla resistenza *ohmica* che oppongono alle correnti continue le rocce ed i terreni autoctoni che ne originano. Non trovai neppure un accenno di ciò consultando parecchi degli ultimi trattati generali sia di Petrografia, come quello del Rosenbusch (3), sia di Geologia e Chimica agraria, come i testi scritti dal Parona C. F. (4) e dal Sestini (5); sia infine di Agraria in genere.

L'importanza dello studio che mi sono proposto scaturisce dalla nuova conoscenza che si acquista intorno alle rocce, — conoscenza che può celare anche gradite e feraci sorprese — e dall'apprezzamento della resistenza che offrono i terreni agrari alle correnti continue. L'influenza di tal sorta di elettricità alla produzione agraria ormai non solo è constatata, ma ancora ponderata con pratiche esperienze culturali.

(1) *Sopra la fusione con potassa di alcuni derivati tipici della santonina.* Gazz. Chim. Ital., v. XXXII (1902), p. II, pag. 371.

(2) Giglioli I., *Cultura del Frumento.* Ann. R. Scuola sup. agric. Portici, serie II, vol. II, fasc. II. Portici 1900, pp. 59-62.

(3) Rosenbusch H., *Mikroskop. Physiographie Mineralien u. Gesteine.* Stuttgart 1892.

(4) Parona C. F., *Il Terreno.* Nuova Enciclopedia Agraria italiana, Parte III, Torino 1898.

(5) Sestini F., *Il terreno agrario, sua origine, costituzione e proprietà.* Ibidem. Torino 1899.