

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

di 70 mm. esercitata nel recipiente esterno attraverso il tubo *d*, o nel recipiente interno attraverso il tubo *c*, prolungasse l'afflusso o l'efflusso del liquido attraverso il tubicino *p* per 80" circa.

L'apparecchio descritto veniva disposto verticalmente fra due nicol. Un fascio di luce attraversava successivamente il primo nicol, la vaschetta nel senso dello spessore ed in modo che l'estremo del tubicino *p* cadesse sensibilmente nel centro del fascio luminoso, ed il secondo nicol. Disposti inizialmente i nicol paralleli, una macchina fotografica veniva collocata in modo da avere sulla lastra l'immagine netta del tubicino *p*.

Nella figura 2 sono riprodotte le fotografie ottenute nelle seguenti condizioni:

NICOL INCROCIATI: A) *Le sezioni principali a 45° rispetto alla direzione dell'efflusso.* — Si ebbero le fotografie 1, 2 e 3; di cui la 1 si riferisce all'entrata del liquido in *b* attraverso il tubicino *p* sotto la pressione di 70 mm.; le altre due all'uscita del liquido dal tubicino *p*; la 2 sotto la pressione di 70 mm., la 3 sotto la pressione di 5 mm.

B) *Una delle sezioni principali parallela alla direzione dell'efflusso.* — Si ottennero le fotografie 1', 2' e 3'; la 1' per l'entrata del liquido in *b* attraverso il tubicino *p*, sotto la pressione di 70 mm., la 2' e la 3' per l'efflusso rispettivamente sotto le pressioni di 70 mm. e 5 mm.

Mi propongo di proseguire queste ricerche basate sulla enorme birifrangenza accidentale di alcuni campioni di ferro dializzato, nella speranza di dedurne conseguenze utili agli studi teorici di idrodinamica.

**Chimica.** — *Sulla picrotossina* <sup>(1)</sup>. Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente ANGELO ANGELI.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> studiando l'azione dell'acido iodidrico e del fosforo rosso sull'acido  $\alpha$  picrotinico  $C_{15}H_{18}O_8$ , da me descritto tre anni or sono, ho fatto rilevare che esso perde quattro atomi di ossigeno dando origine ad un altro acido della formula  $C_{15}H_{18}O_4$ , identico a quello ottenuto, molti anni addietro, da Ogialoro e Forte <sup>(3)</sup> sottoponendo allo stesso trattamento la picrotina.

Quest'acido chiamato dai suddetti autori picrotinico, non è l'unico prodotto che si forma dalla picrotina nella reazione, giacchè come dissi nella Nota precedente, si ottengono diverse sostanze la cui separazione è difficile,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

<sup>(2)</sup> Gazzetta chimica, v. 40, anno 1910, parte 1<sup>a</sup>.

<sup>(3)</sup> Gazzetta chimica, v. 21, anno 1891, p. 214, parte 2<sup>a</sup>.

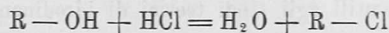
ma tra queste, oltre all'acido suddetto ho potuto isolare ed analizzare sotto forma di ossima un chetone della formula  $C_{14}H_{16}O_3$ . A prima vista sembra strano che in un processo di riduzione così energico possa generarsi un chetone, però siccome l'acido iodidrico oltre che come riducente può agire da idrolizzante, io credo che la formazione del chetone, riposi precisamente su un processo idrolitico.

Del resto se esatta questa interpretazione, per trattamento della picrotina con mezzi acidi doveva arrivarsi a prodotti di analoga trasformazione, fatto che ho potuto constatare sperimentalmente.

La picrotina, infatti, in tubo chiuso a  $170^\circ$  con acido cloridrico D 1,19 diluito con l'egual volume di acqua, fornisce un composto anch'esso di natura chetonica della formula  $C_{14}H_{15}ClO_3$  differendo solamente dal precedente per avere un atomo di idrogeno sostituito dall'alogeno.

Questa reazione mi ha permesso inoltre di stabilire un fatto di notevole importanza, cioè a dire che la picrotossinina ( $C_{15}H_{16}O_6$ ) e la picrotina ( $C_{15}H_{18}O_7$ ), che differiscono fra di loro per una molecola di acqua e che assieme formano la picrotossina del commercio <sup>(1)</sup> *posseggono lo stesso nucleo fondamentale* giacchè sottoposte, separatamente, allo stesso trattamento forniscono l'identico prodotto.

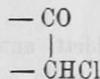
La trasformazione tanto della picrotossinina, quanto della picrotina può spiegarsi ammettendo da un lato che l'acido cloridrico reagendo con un ossidrile elimini acqua ed introduca l'alogeno.



e che nel tempo stesso si elimini una molecola di anidride carbonica.

Nella picrotina viene eliminata anche una molecola di acqua precisamente quella che essa contiene in più verso la picrotossinina.

Il prodotto cristallizzato da ligroina si ha in cristalli aghiformi lievemente colorati in giallognolo, colore che perde ricristallizzando da alcool. Fonde a  $114^\circ-115^\circ$ , ed è insolubile negli alcali, anche a caldo, ciò esclude la presenza di ossidrili acidi, non dà acidi idrossamici con acido di Piloty (reazione di Angeli) però con fenilidrazina dà un osazone non alogenato che fonde a  $196^\circ$ , ciò dimostra l'esistenza di un ossigeno chetonico e dell'aggruppamento:

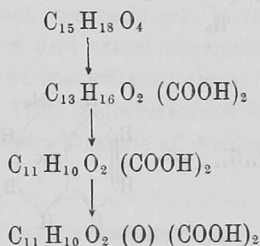


(<sup>1</sup>) Berlin Berichte - R. I. Meyer e P. Brnger (V, 31, 1898, pag. 2974) fecero dei tentativi o riscaldando da solo la picrotina o con cloruro di zinco o con acido cloridrico fumante allo scopo di eliminare acqua dalla picrotina per arrivare alla picrotossinina. Non ottennero altro che resine; molto probabilmente nell'azione dell'acido cloridrico dovettero avere fra le mani il chetone su descritto.



Rimangono a determinare nella loro funzione due atomi di ossigeno ed è caratteristico il fatto che tanto nelle sostanze di partenza, quanto in tutti i prodotti da me finora ottenuti, costantemente si riscontrano due atomi di ossigeno sulla cui natura fino a questo momento non è stato possibile portare luce.

Essi rimangono stabili sia di fronte ai processi di ossidazione, come pure verso i mezzi di riduzione, così nell'acido picrotinico  $C_{15}H_{18}O_4$ , come a suo tempo feci rilevare, due ossigeni si trovano sotto forma di carbossile, gli altri due sono rimasti oscuri, e sottoponendo quest'acido a successiva ossidazione con permanganato potassico, a caldo, ho ottenuto tre acidi



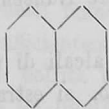
nei quali si riscontrarono costantemente quei due atomi di ossigeno.

Questi due ultimi acidi a 13 atomi di carbonio sono stabilissimi, e si possono considerare come i prodotti ultimi di ossidazione che si arrivano ad ottenere col permanganato.

Or se noi per un momento facciamo astrazione di tutto l'ossigeno e rimpiazziamo i due carbossili con due atomi di idrogeno avremo un complesso di carbonio e di idrogeno rappresentato dalla formula



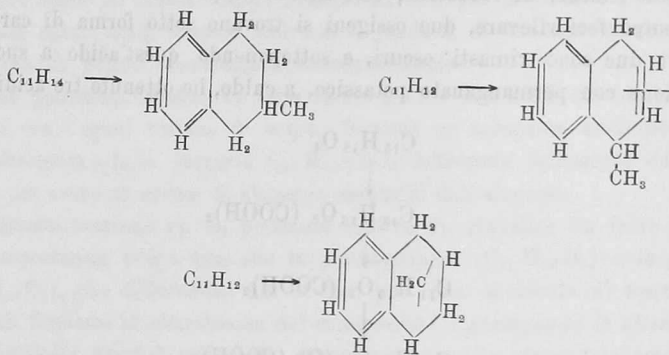
Data la quantità di idrogeno rispetto al carbonio non è il caso di parlare di catene aperte, specialmente tenendo conto della stabilità degli acidi ai mezzi ossidanti, è necessario supporre l'esistenza di composti ciclici, ed in questo caso la scelta è limitata ad un nucleo a 10 atomi di carbonio.



rimanendo a collocare l'undicesimo. Sempre tenendo conto della stabilità di questi ultimi acidi, distribuendo gli atomi di idrogeno ai vertici di questi due esagoni, siamo condotti ad un nucleo della tetraidronaftalina, però abbiamo ancora un atomo di carbonio il quale potrà esistere solamente formando un ponte nel nucleo idrogenato, giacchè se si trovasse sotto forma di

metile, allora non sarebbe più sufficiente la quantità di idrogeno per un nucleo così stabile; se poi ci limitiamo all'idrogeno, che abbiamo a nostra disposizione, ci troveremo di fronte ad un derivato della diidronaftalina e ciò in aperto contrasto colla stabilità di questi acidi al mezzo di ossidazione impiegato.

I seguenti schemi chiariscono le superiori osservazioni



naturalmente rimane sempre a stabilire se questo metilene contribuisce alla formazione di un trimetilene o di un tetrametilene ovvero di un pentametilene.

E qui mi sembra opportuno far rilevare come l'azione dell'acido cloridrico, precedentemente studiata, riesce anche interessante, perchè esso provoca la rottura di questi ponti rendendo il prodotto più accessibile ai processi di demolizione.

L'esistenza di un nucleo aromatico viene confermata da altri fatti che ho avuto occasione di porre in rilievo durante queste ricerche sulla picrotossina.

La picrotina ed in ispecie la picrotossinina, con alcali, mostrano una grande tendenza ad imbrunire, specialmente se vi si fa gorgogliare dell'ossigeno ovvero si scalda, ciò va in accordo con la presenza di un polifenolo, confermata inoltre dal forte potere riducente di fronte al Fehling, ed al nitrato d'argento ammoniacale.

Inoltre per trattamento con alcali di un acido bromurato <sup>(1)</sup> della picrotossinina, dopo aver acidificato, si estrae con etere una piccola quantità di prodotto che mostra nettamente il comportamento di un ortodiossicomposto aromatico, cioè colorazione verde smeraldo con percloruro di ferro che passa al violetto per aggiunta di soluzione di carbonato od acetato sodico.

<sup>(1)</sup> Gazz. Chimica, v. 39, parte I, p. 299.

Ma c'è ancora un altro fatto; Meyer e Bruger (1) dalla picrotina per riscaldamento con acido nitrico ottengono un nitroderivato (anidronitropicrotina)  $C_{15}H_{15}O_6.NO_2$ .

Tutti questi fatti non lasciano dubbio alcuno sull'esistenza di un nucleo aromatico ed io a maggiore conferma ho sottoposto l'acido picrotinico  $C_{15}H_{18}O_4$  all'azione di un miscuglio freddo di acido nitrico fumante ed acido solforico, in tal modo si arriva con la massima facilità, ad un nitroacido della formula  $C_{15}H_{15}NO_5$  il quale è dotato di una grande stabilità di fronte agli ossidanti; e tale resistenza la dimostra anche verso i riducenti, tanto che, con polvere di zinco ed acido acetico o con acido solforico e zinco granuloso, in presenza di alcool, rimane in gran parte inalterato.

Migliori risultati sembra però che si ottengano impiegando solfuro ammonico, giacchè si perviene ad una sostanza che a differenza del nitroacido, che fonde a  $166^\circ$ , fonde a  $173^\circ$ , è discretamente solubile in acqua ed al contrario del nitroacido si mostra sensibile all'ossidazione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Azione dell'acido cloridrico diluito sulla picrotossinina e sulla picrotina.*

L'azione dell'acido cloridrico su queste sostanze fu studiata nelle più svariate condizioni, e fra i numerosi saggi quello che meglio si presta alla trasformazione di esse è il seguente:

Grammi due di sostanza si pongono in tubo da chiudere con 8 cc. di acido cloridrico D 1,19 diluito con l'egual volume di acqua e poscia si riscalda in istufa per cinque ore alla temperatura di  $170^\circ-180^\circ$ . Quando i tubi sono completamente raffreddati all'apertura di essi si nota un po' di pressione, ed il gas che si sprigiona non colora la fiamma, il liquido acido è quasi incolore, ed al fondo del tubo sta attaccato il prodotto della reazione di aspetto pecioso.

Separato il liquido e messo a riposo dopo qualche giorno lascia separare un po' di prodotto sotto forma di aghetti bianchi, il residuo vien ripreso a caldo con alcool metilico in cui è sufficientemente solubile, e la soluzione fortemente bruna, che si ottiene, vien bollita prolungatamente con carbone animale. Per filtrazione si ha sempre un liquido colorato, che per raffreddamento lascia separare un po' di prodotto resinoso, decantando poscia il liquido freddo, da questo lentamente si separa il prodotto cristallizzato, e colorato in giallo rossastro. L'ulteriore purificazione si esegue o cristallizzando da ligroina, in cui è pochissimo solubile, specialmente a freddo o dall'alcool,

(1) Berichte, 31, 1898, p. 2974.

nel primo caso si ha in aghetti, nel secondo in scagliette. Fonde a 114°-115° ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula  $C_{14}H_{15}ClO_3$ .

- 1) gr. 0,2230 di sostanza diedero gr. 0,5183 di  $CO_2$  e gr. 0,1182 di  $H_2O$ .
- 2) gr. 0,2962 " " gr. 0,1540 di  $AgCl$ .
- 3) gr. 0,2458 " " gr. 0,5692 di  $CO_2$  e gr. 0,1340 di  $H_2O$ .
- 4) gr. 0,3318 " " gr. 0,1744 di  $AgCl$ .

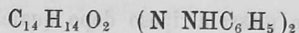
Trovato			Calcolato		
C 63,38	H 5,88	Cl 12,80	C 63,02	H 5,63	Cl 13,32
C 63,15	H 6,07	Cl 12,95			

Le due prime analisi si riferiscono al prodotto ottenuto dalla picrotina le due ultime a quello proveniente dalla picrotossina.

Assieme a questo prodotto si forma un'altra sostanza solubile in alcali, ma la quantità è così piccola che io l'ho trascurata. Operando nella stessa maniera sulla picrotossina, cioè sul miscuglio delle due sostanze si arriva all'identico corpo.

*Azione della fenilidrazina sul prodotto precedente.*

Grammo uno di sostanza venne sciolta a caldo in alcool ed alla soluzione fredda vi si aggiunsero grammi due di fenilidrazina sciolta in acido acetico al 50 %. Appena i due liquidi furono in contatto, la massa assunse colorazione giallo d'oro. Dopo circa un'ora, scaldai per pochi minuti su b. m. bollente, raffreddai e versai in acqua, si separò in tal modo un prodotto intensamente colorato in giallo di aspetto voluminoso in principio, ma che presto assunse forma cristallina. Raccolto su filtro e lavato bene con acqua, si pose a seccare su  $H_2SO_4$ . Il prodotto cristallizzato dall'alcool, in cui è poco solubile, si ottiene in piccoli cristalli intensamente colorati in giallo che fondono a 196° ed all'analisi fornirono numeri concordanti con la formula

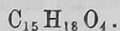


gr. 0,1622 di sostanza diedero 0,4335 di  $CO_2$  e 0,0954 di  $H_2O$   
 gr. 0,1514 " " cc. di azoto 16,6 alla temperatura di 14° ed alla pressione di 765 mm.

Trovato		Calcolato	
C 72,88		73,23	
H 6,53		6,10	
N 13,13		13,14	



*Azione dell'acido nitrico e solforico sull'acido picrotinico*



In un miscuglio freddo di cc. 5 di acido nitrico D 1,48 e di cc. 5 di acido solforico concentrato a piccole porzioni di circa un quarto di grammo, si aggiungono grammi due di acido picrotinico. Non appena il prodotto viene in contatto col miscuglio degli acidi, in buona parte passa in soluzione, colorando il liquido in giallo e con sviluppo gassoso. Quando l'acido si è aggiunto completamente (circa 15 minuti) si agita per poco allo scopo di portare in soluzione le ultime tracce di prodotto rimaste aderenti alle pareti della bevuta, e poscia con getto sottile si versa in acqua ghiacciata; in tal modo si separa subito un prodotto molle, colorato in giallo, che presto indurisce. Si raccoglie su filtro dopo averlo triturato bene in mortaio e si lava ripetutamente con acqua fino a che le acque di lavaggio non colorano più le cartine al metilarancio.

Il nuovo composto si scioglie facilmente negli alcali e nei carbonati, con colorazione lievissimamente gialla e da queste soluzioni riprecipita per aggiunta di acido solforico o cloridrico.

Pochissimo solubile in acqua calda, si scioglie abbastanza in benzolo ed in alcool e da questo solvente si ha in grossi e corti aghi lievemente colorati in giallo e che fondono a 166°. All'analisi fornì i numeri che conducono alla formula  $C_{13}H_{15}NO_5$ .

gr. 0,3265 di sostanza diedero 0,6985 di  $CO_2$  e gr. 0,1586 di  $H_2O$   
 gr. 0,1953 " " 0,4187 " " 0,1014 "  
 gr. 0,1979 " " 0,4227 " " 0,1042 "  
 gr. 0,1810 " " cc. 8,2 di azoto alla temperatura di 13° ed

alla pressione di 756 mm.

	Trovato (1)			Calcolato
C	58,34	58,34	58,30	58,86
H	5,35	5,75	5,85	5,66
N	—	—	—	5,60

Concentrando fortemente le acque madri si ottiene ancora un po' di acido, ma in soluzione rimane un altro prodotto insolubile in alcali che si separa lentamente dopo alcuni giorni. Una piccola porzione seccata su piastra porosa dà un prodotto quasi bianco che fonde verso 110°. La mancanza di

(1) Per quanto io abbia purificato il prodotto ho costantemente ottenuto una percentuale in meno nel carbonio, un pochino più elevata dei limiti di errore analitico (0,6 %). Probabilmente ciò è dovuto o alla presenza di un prodotto maggiormente nitrato ovvero un po' più ossidato.



sufficiente quantità di prodotto non mi ha permesso per il momento di analizzarla.

Il nitroacido su descritto è dotato di una grande stabilità di fronte ai mezzi di ossidazione, così rimane quasi del tutto inalterato, sia sottoponendolo all'azione del permanganato potassico in mezzo alcalino, sia di fronte all'acido cromico in soluzione solforica. Pari resistenza dimostra anche di fronte ai riducenti, così rimane quasi inalterato, per azione della polvere di zinco con acido acetico ovvero dello zinco granuloso con acido solforico diluito in mezzo acquoso alcoolico. Sostituendo l'acido cloridrico al solforico, ed insistendo a ricadere per molte ore, molto probabilmente avviene la riduzione, ma il prodotto che si ottiene mal si presta alla purificazione.

Sembra però che migliori risultati si ottengano impiegando solfuro ammonico. A tale scopo l'acido vien disciolto in ammoniaca e poscia saturato con idrogeno solforato.

Il liquido colorato fortemente in giallo, si riscalda con refrigerante a ricadere, così dopo pochi minuti s'intorbida per separazione di zolfo, e nel tempo stesso si scolora.

Separando per filtrazione lo zolfo ed evaporando il filtrato, rimane indietro un prodotto che fonde verso 170°. È molto solubile in alcool, pochissimo in benzolo, e da questo solvente si separa quasi bianco, fonde a 173°, rammollendo alcuni gradi prima, ma la sua solubilità in acqua ed il suo punto di fusione più elevato rispetto al prodotto di partenza (166°), dimostrano l'avvenuta trasformazione che del resto è maggiormente confermata dal fatto che il nuovo prodotto mostrasi abbastanza sensibile ai mezzi ossidanti.

La mancanza di tempo non mi ha permesso per ora di condurre a termine queste esperienze.

*Chimica — Sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico* <sup>(1)</sup>. Nota di GIOVANNI PELLINI e MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti <sup>(2)</sup> noi abbiamo dimostrato che la caffeina in soluzione acquosa forma col benzoato sodico un complesso che è causa dell'aumento reciproco di solubilità di queste due sostanze. La caffeina non è l'unico derivato della purina che venga usato in farmacia, ma trovano impiego altri prodotti sotto forma di sali di queste sostanze, o pro-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, fasc. 6°, pag. 333, 1° sem. 1910.