

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Pertanto anche lo studio dei prodotti di demolizione della caseina per parte dei fermenti lattico-proteolitici deve essere condotto con cura su numerose culture, variando la temperatura di incubazione e tenendo nota del grado di acidificazione.

Come si vede, parecchi sono i caratteri fisio-chimici sotto i quali i fermenti lattici meritano di essere differenziati, in base ad uno studio approfondito del loro comportamento in latte senza bisogno di ricorrere a criteri estranei, che offrono il pericolo di misconoscere le strette affinità di alcuni tipi di fermenti lattici o di assimilare specie distinte di detti fermenti.

**Chimica.** — *Una nuova ossima della santonina* <sup>(1)</sup>. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. RÖTTI.

Per la santonina, chetone asimmetrico, erano prevedibili due ossime stereoisomeriche; invece, sin ad oggi si conosceva solamente quella preparata da S. Canizzaro <sup>(2)</sup> nel 1885. È ben vero che I. Klein <sup>(3)</sup> ne descrisse un'altra con p. f. 202°, ma P. Gucci <sup>(4)</sup> dimostrò trattarsi dell'antica ossima impura. Come risulterà dalla presente Nota, si è ora riusciti a ottenere la seconda ossima della santonina.

In precedenti ricerche <sup>(5)</sup> si è posto in rilievo che molte isonitrammine dei terpeni, riscaldate verso 100° con alcali, perdono acido iponitroso, trasformandosi in corpi con un doppio legame unito al carbonio che portava il gruppo isonitramminico. La reazione avviene celeremente e in soluzioni diluite, cosicchè si rendono improbabili ulteriori azioni degli alcali sulle tanto instabili molecole terpeniche. Si è supposto che lo stesso potesse accadere per le due isonitramminossime  $\alpha$  e  $\beta$  descritte tempo fa per la santonina <sup>(6)</sup>, e che, quindi, da esse si sarebbe passati a due ossime. Difatti, riscaldando quelle sostanze con la quantità equimolecolare di idrato sodico normale, si sviluppa protossido d'azoto, e dal composto  $\beta$  si forma l'ossima di Canizzaro, e da quello  $\alpha$  una nuova ossima. Esse si distinguono per questi caratteri:

*Ossima di Canizzaro.* — Fonde a 216°-218°, meno solubile nell'acqua e nell'alcool dell'altra; cristallizza con una mol. d'acqua; si scioglie negli

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Ist. di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Ber. deut. Ch. Gesell., 18, 2746.

<sup>(3)</sup> loc. cit., 26, 412.

<sup>(4)</sup> Comunicaz. scientif. R. Acc. Fisioeritici di Siena, giugno 1897.

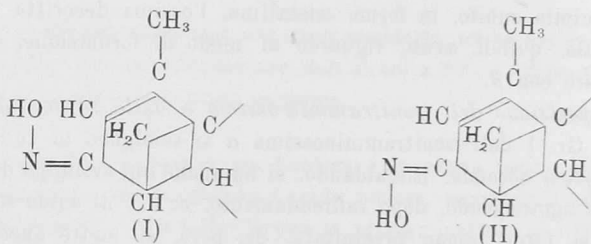
<sup>(5)</sup> R. Acc. Lincei, XIX, 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag 747 (1910); Gazz. ch. ital., XLII, I.

<sup>(6)</sup> Francesconi e Cusmano, Gazz. ch. it., 39, II (1909).

alcali caustici, e riprecipita inalterata da essi per mezzo degli acidi forti; senza sapore apprezzabile; per idrolisi, restituisce la santonina.

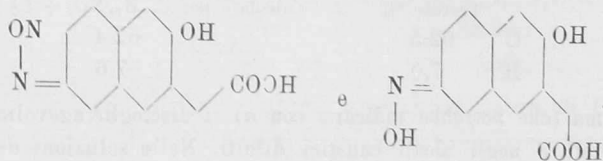
*Nuova ossima.* — Fonde decomponendosi a 230°; discretamente solubile nell'acqua, solubilissima in alcool; cristallizza con  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O; si scioglie negli alcali caustici, ma la soluzione, trattata con la quantità molecolare di acidi minerali forti, depone un acido santoninico, dal quale si rigenera l'ossima stessa per mezzo dei desidratanti; sapore amaro. Anche questa ossima, per idrolisi, dà santonina, per cui si può concludere ch'è stereoisomerica con quella antica.

Si tratta ora di stabilire quali delle configurazioni (I) e (II) (adottando per la santonina la formola che si deduce dalle recenti ricerche di Angeli e Marino) (1)



spetti a ciascuna ossima. Per tale intento non ci si può valere del criterio della relativa stabilità delle due sostanze, perchè queste non si trasformano l'una nell'altra, per azione degli acidi o degli alcali.

Sembrami, tuttavia, d'essere giunto egualmente a fissare le due formole, tenendo conto del comportamento dell'anello lattonico nei due isomeri. Si è detto, che per uno si chiude spontaneamente non appena si decompone il sale alcalino con la quantità necessaria di un acido minerale forte, mentre per l'altro, nelle stesse condizioni, rimane aperto. Ora, come si rileva dalle formole



a seconda dell'orientamento dell'ossidril ossimico, è possibile che il carbossile degli acidi santoninici delle due ossime resti vicino o si allontani dall'ossidril alcoolico, e che, quindi, l'anello lattonico si chiuda più o meno facilmente. Da ciò segue, che l'ossima per la quale l'acido santoninico libero

(1) Rend. Acc. Lincei (1907), XVI, 1° sem., pag. 159.

non è stabile, vale a dire l'ossima di Cannizzaro, avrà la formola (I); e l'altra, di cui l'acido è notevolmente stabile, la formola (II).

Qui è da accennare, che la configurazione delle suddette ossime si ripeterà nelle due serie di sostanze da cui esse si possono derivare, cioè le idrossilammine- e le isonitrammin-ossime  $\alpha$  e  $\beta$  della santonina (1); e, infatti, solo la serie  $\alpha$  (a cui appartiene la nuova ossima) fornisce acidi santoninici stabili.

*Decomposizione dell'isonitrammin-ossima  $\beta$  della santonina.* - *Ossima di Cannizzaro.* — Gr. 0,5 dell'isonitrammina  $\beta$  si disciolgono in cc 1,55 (1 mol.) d'idrato sodico normale, e si riscalda la soluzione su b. m. bollente. Si nota un tumultuoso sviluppo di protossido d'azoto; quando questo cessa, e dopo raffreddamento, si aggiunge la quantità molecolare di acido solforico diluito. Precipita subito, in forma cristallina, l'ossima descritta da Cannizzaro, la quale, quindi, avuto riguardo al modo di formazione, si potrebbe contrassegnare con  $\beta$ .

*Decomposizione dell'isonitrammin-ossima  $\alpha$  della santonina.* - *Nuova ossima.* — Gr. 1 dell'isonitramminossima  $\alpha$  si sciogliono in cc 3,1 (1 mol.) di idrato sodico normale. Riscaldando, si ha anche qui sviluppo di protossido d'azoto; ma aggiungendo, dopo raffreddamento, cc 3,1 di acido solforico normale, non si forma alcun precipitato. Se, però, si mette ancora qualche goccia d'acido e si riscalda, appare subito una bella sostanza in foglioline madreperlacee, la cui quantità aumenta con il raffreddamento. Il rendimento è notevole; nelle acque madri si riscontrano santonina e idrossilammina. La nuova ossima è discretamente solubile in acqua calda è molto solubile in alcool, anche freddo; cristallizza bene dal miscuglio dei due solventi, in aghetti duri, bianchi, rilucenti. Possiede un sapore fortemente amaro, mentre quella di Cannizzaro non ha sapore apprezzabile. Riscaldata, dopo i 180° va colorandosi in rossastro; a 230° fonde con decomposizione.

Analisi: gr. 0,1007 : CO<sub>2</sub> gr. 0,3667 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1598.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> + 1½ H <sub>2</sub> O
C	62,5	62,4
H	7,0	7,6

L'ossima (che potrebbe indicarsi con  $\alpha$ ) si discioglie agevolmente negli acidi minerali e negli alcali caustici diluiti. Nelle soluzioni dei primi si idrolizza in santonina e idrossilammina.

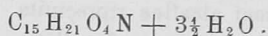
*Cloridrato.* — Si forma, trattando l'ossima con acido cloridrico concentrato: fogliette bianche le quali, conservate in essiccatore, perdono acqua e si cambiano in prismi grossi, trasparenti. Sotto l'azione del calore, questo cloridrato si altera a grado a grado, sino che a 168° fonde. Nell'acqua,

(1) Loc. cit.



in cui è poco solubile, subisce idrolisi e dà l'ossima a p. f. 230°, insieme con santonina e cloridrato d'idrossilammina.

*Acido santoninico.* — L'ossima fusibile a 230° si scioglie a freddo nella quantità molecolare di idrato sodico. Decomponendo il sale con l'esatta quantità di acido, si depongono lentamente rosette di cristalli incolori, setacei. Il nuovo prodotto reagisce fortemente acido. Alla temperatura di 80° fonde, poi svolge acqua e risolidifica; intorno a 180° si colora in rossastro; infine a 230° fonde e si decompone. Gr. 0,2532 si tengono a 100° per circa 20 ore: si elimina acqua nella proporzione del 19,87% e si ottengono gr. 0,2029 dell'ossima fus. a 230°. Il composto p. f. 80° è quindi l'acido santoninico corrispondente a questa e, in base ai dati riferiti, si calcola per esso la formola



L'ossima si ripristina, oltre che nel modo anzidetto, anche per riscaldamento con acidi diluiti, per cristallizzazione dall'alcool a 90°, e infine, con il lungo soggiorno in essiccatore ad acido solforico.

Per un ulteriore confronto tra l'antica e la nuova ossima della santonina si è fatto agire sulla seconda l'acido nitroso, seguendo il procedimento usato da Francesconi e Ferrulli (1) per la prima; inoltre, si è fatto agire il solfato dimetilico su ambo le ossime.

*Derivato pernitrosilico della nuova ossima.* — Un grammo dell'ossima si scioglie in cc. 9 di acido acetico, scaldando leggermente, e si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di un grammo di nitrito sodico. Dopo qualche tempo si deposita un precipitato cristallino, giallognolo, di sapore amaro; il quale, cristallizzato dall'alcool, si ha in forme prismatiche, libere o geminate. Riscaldato, dopo 175° va picchiettandosi in rosso; a 197° fonde con sviluppo gassoso.

Analisi: gr. 0,1101: C<sub>2</sub> gr. 0,2342; H<sub>2</sub>O gr. 0,0685.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O
C	58,06	58,38
H	6,91	6,55

Differisce dalla pernitrososantonina ottenuta dall'ossima di Cannizzaro, per il punto di fusione e per la mol. di acqua di cristallizzazione; ma, come quella (2), restituisce la santonina, dopo riscaldamento con alcali, e colora in azzurro la soluzione solforica di defenilammina.

*Eteri metilici dell'ossima di Cannizzaro.* — Sciogliendo questa nella quantità doppia molecolare d'idrato di sodio, e aggiungendo due mol. di sol-

(1) Gazz. ch. it., 33, 1, 188.

(2) Francesconi e Ferrulli, loc. cit.

fato dimetilico, dapprima si ha un liquido limpido, poi si va formando una sostanza oleosa, la quale a poco a poco solidifica. Il prodotto si discioglie nell'alcool bollente: ma, con il raffreddamento, la maggior parte si depone di nuovo, in aghetti lucenti, p. f. 162°; nelle madri rimane un altro composto con p. f. 196° circa. La prima frazione, però, non è una sostanza unica; ma per mezzo di successive cristallizzazioni dall'acido acetico e dall'alcool, si divide in una parte meno solubile, che fonde a 184°, e in un'altra p. f. 196° circa. Per ambedue, l'analisi dà risultati corrispondenti a  $C_{16}H_{23}O_4N$ , cioè ad un etere monometilico (trovato: C % 66,0 H 7,9; calc.: C 65,47, H 7,9). La frazione p. f. 184° si presenta in bei cristalli aghiformi, bianchi setacei, i quali ingialliscono lentamente alla luce. Si scioglie con difficoltà negli acidi e negli alcali; dalle soluzioni alcaline riprecipita inalterato con acido carbonico, per cui si tratta di un etere carbossilico.

La frazione a p. f. 196°, che si ottiene concentrando fortemente le acque madri del composto ora descritto, differisce da questo, oltre che per il p. f. e la maggiore solubilità in alcool e in acido acetico, anche perchè si discioglie agevolmente in acido diluito; cristallizza in aghi lunghi e sottili.

*Etere metilico della nuova ossima.* — Si ottiene nelle condizioni sopra accennate; dalle soluzioni alcooliche, lentamente concentrate, si depone in grossi cristalli prismatici, liberi o geminati, p. f. 185° (un miscuglio di esso con l'etere dell'ossima di Cannizzaro p. f. 184°, fonde verso 160°). Poco solubile nelle soluzioni di alcali caustici e di acidi. Possiede la formola  $C_{16}H_{23}O_4N$ .

Ringrazio la laureanda signorina C. Rossi del pregevole aiuto prestato in questa ricerca.

#### MEMORIE

#### DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

G. MANCINI. *Petri Franceschi, vulgo Della Francesca, pictoris Burgensis, De quinque corporibus regularibus.* Pres. dal Socio VOLTERRA.

#### RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Corrisp. REINA, a nome anche del Corrisp. FANTÒLI, relatore, legge una Relazione sulla Memoria dell'ing. L. ALLIEVI intitolata: *Teoria del Colpo d'ariete*; la Relazione conclude col proporre l'inserzione della Memoria nei volumi accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe salvo le consuete riserve.