

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

La $F(s)$ è continua, decrescente, a variazione [limitata; i numeri derivati essendo infiniti nel solo punto $s = 0$, la $F(s)$ ne è l'integrale indefinito; e quindi $F(s)$ è assolutamente continua.

Sia $s = \varphi(x)$ definita ponendo

$$\varphi(0) = 0 \quad ; \quad \varphi\left(\frac{1}{2^{2n}}\right) = \frac{1}{2^n}, \quad \varphi\left(\frac{1}{2^{2n+1}}\right) = 0 \quad \text{per } n = 0, 1, 2, \dots$$

Sia $\varphi(x)$ lineare in ogni intervallo $\left(\frac{1}{2^n}, \frac{1}{2^{n+1}}\right)$. Anche $\varphi(x)$ è del pari assolutamente continua.

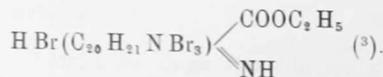
Invece la $y = F[\varphi(x)]$ non è funzione assolutamente continua della x . Infatti, le sue variazioni corrispondenti ai segmentini in cui l'intervallo $(0, 1)$ è diviso dai punti

$$\frac{1}{2^{2i}}, \frac{1}{2^{2(i-1)}}, \dots, \frac{1}{2}, \text{ hanno per somma } 2\left(1 + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{i+1}\right) - 1;$$

la quale non solo non è limitata, ma anzi, per $i = \infty$, ha ∞ come limite. Quindi la y , pensata come funzione della x , non è neanche a variazione limitata.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina* (1). Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Come è stato dimostrato da uno di noi insieme con G. Scagliarini, per azione del bromo sulla soluzione acetica dell'isostricnina e successivo trattamento con alcool bollente del perbromuro che così si forma, si ottiene una sostanza $C_{23}H_{25}O_2N_2Br_4$. A questa sostanza, in base ai risultati dell'analisi ed al modo di formazione, fu assegnata la costituzione indicata dalla formula:



Le esperienze che formano oggetto di questa Nota hanno confermato che la sostanza $C_{23}H_{25}O_2N_2Br_4$ è il bromidrato della base $C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3$.

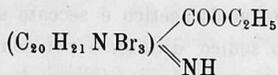
La sostanza $C_{23}H_{25}O_2N_2Br_4$, sciolta in molta acqua a freddo, fornisce, per aggiunta di ammoniaca diluita un precipitato bianco che, da prima amorfo, diventa poi cristallino: lavato con acqua e seccato su acido solforico nel

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

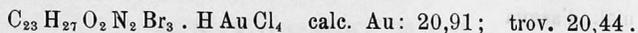
(3) Questi Rendiconti, XXI, 2°, pag. 84.

vuoto sino a peso costante, dà all'analisi, numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula



$C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3$	calcolato	C: 45,77	H: 4,47
	trovato	C: 45,72	H: 4,83.

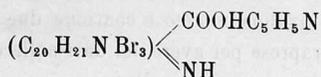
Questa base si presenta sotto forma di piccolissimi aghetti incolori, discretamente solubili in alcool ed in etere. Le soluzioni in alcool, per riscaldamento, si alterano facilmente. Riscaldato nel tubicino, imbrunisce senza fondere. Si scioglie facilmente negli acidi minerali e nell'acido acetico diluito. Per aggiunta di cloruro d'oro alla soluzione cloridrica della base, si ottiene un cloroaurato sotto forma di aghetti gialli, pochissimo solubili in acqua:



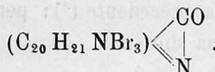
L'azione farmacologica del bromidato $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$, come è risultato da esperienze eseguite sulla rana, è decisamente stricnica.

Era naturale, dopo questi risultati, di ricercare se fosse possibile introdurre nell'isostricnina stessa, ed eventualmente anche nella stricnina, un atomo di bromo per azione dell'acido bromidrico. Da esperienze che saranno pubblicate più avanti, si ha che, scaldando in tubo chiuso, il bromidato dell'isostricnina con acido bromidrico alcoolico, si ottiene una magnifica sostanza cristallina, che all'analisi dimostra essere il bromidato di una sostanza bromurata. Il bromidato di stricnina, nelle stesse condizioni d'esperienza, non reagisce.

Come fu dimostrato nella Nota precedente (loc. cit.), scomponendo il perbromuro dell'isostricnina con carbonato sodico, si ottenne una sostanza che fu cristallizzata dalla piridina bollente. Si ebbe così una sostanza $C_{26}H_{28}O_2N_3Br_3$ che fu considerata come il sale di piridina,



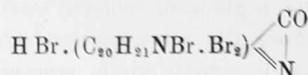
formatasi per azione della piridina bollente e dell'acqua ⁽¹⁾ sulla sostanza



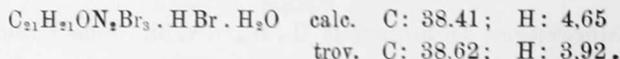
Avendo ripetuto le esperienze, abbiamo potuto constatare che la natura dei prodotti di scomposizione del perbromuro varia a seconda del modo, della

(1) Come si disse, per purificare la sostanza, si scioglieva il prodotto grezzo in piridina a caldo: per aggiunta di alcool, si aveva un precipitato cristallino.

temperatura e della concentrazione dei reattivi coi quali si scompone il perbromuro stesso. Risultati costanti si ottengono quando il perbromuro, precedentemente lavato con acido acetico e seccato su potassa, venga scomposto prima con carbonato sodico diluito, e poi con ammoniaca diluita. In questa maniera si ottiene una sostanza giallognola polverulenta, insolubile in acqua e negli alcali (1), che è un miscuglio di diverse sostanze bromurate. Si riesce ad ottenere un prodotto unico cristallino, estraendo la sostanza, così ottenuta, con acido bromidrico diluito bollente. Per raffreddamento si separano delle squamette giallognole; costituiscono esse un bromidrato che fu purificato ricristallizzandolo dall'alcool. All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti dal bromidrato,



più una mol. d'acqua



Nel vuoto su acido solforico l'acqua non si elimina: si ha invece perdita di peso scaldando la sostanza a 100°. I numeri ottenuti sono però discordanti fra di loro ed assai più elevati del calcolato (8,13 e 6,9 invece di 2,87) per il fatto che la sostanza si altera quando venga riscaldata.

Le ricerche sull'isostriocina verranno continuate.

Per azione dell'acido nitrico sulla brucina si ottiene, come è noto, la cacotelina che, secondo le ricerche di H. Leuchs, deve essere considerato come il nitrato di una base nitrata $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{NO}_2$ e che deriva dalla brucina per saponificazione dei due metossili, e per l'introduzione di un gruppo nitrico; contiene poi un atomo d'ossigeno in più. Per azione dell'acqua di bromo si ottiene, come ha dimostrato uno di noi (2), l'acido $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, che più non contiene il gruppo nitrico e contiene due atomi di carbonio di meno. Le esperienze intraprese per avere dei dati nella costituzione di questo acido non hanno dato ancora alcun risultato.

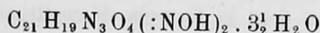
Migliori risultati hanno dato le ricerche sulla cacotelina, di cui era stato fatto cenno in una Nota precedente (3): per azione dell'idrossilamina si ottiene assai facilmente una diossima.

(1) Da 5 grammi di isostriocina si ottengono in questa maniera 11 grammi di sostanza. Se la reazione portasse esclusivamente alla formazione del corpo $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Br}_3$, si dovrebbero avere gr. 8,3 di sostanza: evidentemente si formano anche prodotti più bromurati.

(2) R. Ciusa e G. Scagliarini, questi Rendiconti, XIX, 2°, pag. 507.

(3) Questi Rendiconti, XIX, 1°, pag. 561.

Gr. 5 di cacotelina si sciolgono nella quantità sufficiente di carbonato sodico, ed alla soluzione si aggiunge una soluzione di gr. 3 di cloridrato di idrossilamina in carbonato sodico. Si ha quasi subito un abbondante precipitato cristallino; contemporaneamente si nota svolgimento di CO_2 . Il precipitato così ottenuto viene purificato sciogliendolo in potassa e precipitandolo con una corrente di anidride carbonica. La diossima così ottenuta si cristallizza infine dall'acqua leggermente acidificata con acido acetico. Questa diossima contiene acqua di cristallizzazione che perde lentamente nel vuoto, e che riprende immediatamente all'aria: abbiamo dovuto perciò rinunciare ad analizzare la sostanza secca. Dopo che la sostanza fu purificata e seccata su acido solforico, fu lasciata in una campana, non chiusa perfettamente, sino a peso costante. La sostanza brucia con estrema difficoltà, e, se non è bene mescolata coll'ossido di rame, deflagra. All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula



Calc. C: 50,19	H: 5,57;	N: 13,97;	H_2O : 12,55
Trov. C: 49,82; 49,99	H: 5,45; 5,73	N: 14,26; 13,56;	H_2O : 11,53.

Questa sostanza si presenta sotto forma di aghi giallo-oro fondenti a $319\text{--}320^\circ$; a temperatura più elevata deflagra. Si scioglie nell'acqua bollente leggermente acidificata con acido acetico, negli acidi minerali anche a freddo, e negli alcali: non si scioglie nei solventi organici comuni.

Facciamo notare che, secondo H. Leuchs, alla base della cacotelina spetta la formula $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$: secondo i numeri da noi avuti all'analisi,

la nostra sostanza sarebbe la diossima di un dichetone $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$

che differisce dalla base della cacotelina per una molecola d'acqua in meno. Occupandoci attualmente di questa diossima, *della quale ci riserviamo lo studio*, e dei suoi derivati, speriamo di avere quanto prima dei dati ulteriori sulla sua costituzione.

Questo lavoro vien pubblicato ora, e non completo, avendo dovuto, per ragioni indipendenti dalla mia volontà, interrompere la collaborazione col mio collega dott. Luigi Vecchiotti.