

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Per $\gamma = 1$ (cfr. A. G. V., vol. II, pag. 137, [4']):

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dP} \beta \mathbf{x} \cdot \mathbf{y} - \frac{d\alpha}{dP} \beta \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} &= \mathbf{K} \{ C\beta \cdot \Phi(1, K\alpha) - \Phi(K\beta, K\alpha) \} (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}) = \\ &= \mathbf{K} \{ C\beta \cdot \text{Rot } K\alpha - \Phi(K\beta, K\alpha) \} (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}). \end{aligned}$$

Per $\beta = 1$ [cfr. a)]:

$$\frac{d\alpha}{dP} \mathbf{x} \cdot \gamma \mathbf{y} - \frac{d\alpha}{dP} \mathbf{y} \cdot \gamma \mathbf{x} = \mathbf{K} \Phi(K\gamma, K\alpha) (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}).$$

Le formule precedenti valgono anche quando P varia sopra una superficie σ , intendendo che in tal caso gli operatori differenziali abbiano l'indice σ [cfr. a) e le Note ivi citate dei prof. Burgatti e Marcolongo].

Chimica. — *Ossidazione della santonina per mezzo dei superacidi organici* ⁽¹⁾. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

Sino ad oggi sono state descritte quattro mono-ossisantonine $C_{15}H_{18}O_4$, distinte in qualche trattato con le lettere $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ e delle quali nessuna è stata ottenuta per diretta ossidazione, *in vitro*, della santonina. Le prime due sono le cosiddette *santogenine* rinvenute nel 1897 da Jaffé, una nella orina di cani, l'altra nell'orina di conigli, cui erasi somministrata santonina; la terza è l'*artemisina* che accompagna la santonina nei fiori di *Artemisia maritima*; la quarta, infine, è l'*isoartemisina*, ottenuta nel 1905 da Wedekind e Koch ⁽²⁾, trattando con alcali una monoclorosantonina. Gli autori, prefiggendosi di preparare qualche ossi-santonina, ricorsero al processo accennato piuttosto che agli ossidanti, ritenendo impossibile regolarne l'attacco sulla santonina. Per vero dire, non erano soli a pensarla così; nei trattati di chimica e nella mente di molti studiosi di detta sostanza erasi infiltrata quest'idea, nata da lontane esperienze ⁽³⁾ e poco approfondite. Nel 1907, però, Angeli e Marino ⁽⁴⁾ dimostrarono che la santonina può subire l'ossidazione graduale e trovarono che, impiegando il permanganato di potassio in soluzione diluita e convenientemente raffreddata, si ottiene, come primo termine di una serie di prodotti di demolizione, una bi-ossisantonina $C_{15}H_{18}O_5$.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

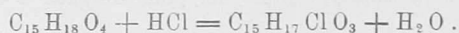
⁽²⁾ Ber. d. deuts. Chem. Ges., 38, 1845.

⁽³⁾ Heldt, Ann. d. Chemie u. Phar. LXIII (1847), pp. 40-41.

⁽⁴⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei, 1907. Vol. XVI, fasc. 3^o, 1^o sem.

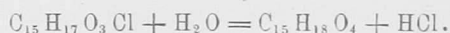
L'ossidazione si può limitare ancora, servendosi dei superacidi organici. Come difatti comunicai ⁽¹⁾ brevemente or son tre anni, facendo agire sulla santonina gli acidi perbenzoico o peracetico ho preparato due mono-ossisantonine $C_{15}H_{18}O_4$. Una di esse, per l'appunto, è identica con l'isoartemisina di Wedekind e Koch; l'altra non si conosceva ancora e quindi potrà prendere posto nel novero delle monoossisantonine ed esservi distinta con la lettera ϵ .

Poichè di recente ⁽²⁾ Wedekind ha ripreso lo studio dell'isoartemisina, credo opportuno rendere noto quanto ho raccolto sul comportamento chimico dell'ossi-santonina ϵ . Anzitutto ne ho messo in evidenza la stretta relazione con la sostanza madre: ciò che fino ad oggi non era riuscito per nessuna delle altre mono-ossisantonine. L'ossisantonina ϵ reagisce rapidamente a freddo con l'acido cloridrico d. 1,19 secondo l'equazione



Si forma una monoclorosantonina la quale, mediante blanda riduzione, restituisce la santonina.

Inversamente, dalla stessa monoclorosantonina, riscaldata con alcool acquoso, si ritorna a l'ossisantonina ϵ :



Le sopraddette reazioni, in parte, si verificano anche per l'isoartemisina. Ho già ricordato la sua formazione da una monoclorosantonina; aggiungo di avere accertato che quest'ultima, per riduzione, fornisce santonina; ma nel ricercare se essa si formi per azione dell'acido cloridrico sull'isoartemisina, ho trovato che la reazione dà luogo a vari prodotti clorurati, fra i quali anche la diclorosantonina di Heldt ⁽³⁾.

Le relazioni fra le cloro- e le ossi-santonine dimostrerebbero che in queste ultime il quarto atomo di ossigeno, introdotto nella santonina, forma un ossidrile; singolarmente, però, esso non viene messo in evidenza con i reagenti di solito usati a tale scopo. Ciò, come si sa, è stato osservato anche per l'artemisina; mentre fu trovato ⁽⁴⁾ che l' α -santogenina di Jaffé si può facilmente acetilare.

OSSIDAZIONE DELLA SANTONINA CON ACIDO PERBENZOICO.

Una soluzione cloroformica di una mol. di santonina e di due di acido per-benzoico si lasciò alla temperatura di circa 10° in una bevuta aperta, per alcuni giorni, sino a totale evaporazione del solvente. Nel residuo solido, liberato dall'acido benzoico, proveniente dalla decomposizione del superacido,

⁽¹⁾ Rendic. Soc. Chim. It. (1914), pag. 1.

⁽²⁾ Bulletin (1916), t. XX, 568.

⁽³⁾ Loc. cit. pag. 32.

⁽⁴⁾ Lo-Monaco, Gazzetta, XXVII, b, 92 (1897).

si notò subito che la più gran parte della santonina era rimasta inalterata; difatti esponendo alla luce solare i preparati, ottenuti cristallizzando frazionatamente dall'alcool il residuo stesso, questi ingiallivano con rapidità quasi del tutto: qua e là, però, apparivano cristalli incolori liberi o riuniti in gruppetti di un nuovo prodotto. Questo, raccolto e purificato per cristallizzazione dall'alcool a 95 %, si ebbe, infine, in prismetti d'un bianco splendente e con il p. f. a 212° circa.

La soluzione alcalina, impiegata per estrarre l'acido benzoico dal residuo della soluzione cloroformica sopraddetta, fu acidificata e filtrata: dopo alcuni giorni depositò rosette di cristalli aciculari con il p. f. a 154°.

Dei due prodotti di ossidazione, il 1° (p. f. 212°) fu riconosciuto, per diretto confronto, identico con l'isoartemisina o δ -ossisantonina di Wedekind e Koch; il 2° (p. f. 154°) è la nuova ossi-santonina, che nella presente Nota viene indicata con ϵ .

OSSIDAZIONE DELLA SANTONINA CON ACIDO PERACETICO.

Allo scopo di rendere più rapida e redditizia la preparazione delle ossisantonine δ e ϵ si eseguirono vari saggi di ossidazione della santonina con soluzioni acetiche di peridrol e si constatarono come migliori le condizioni seguenti.

Si riscalda una soluzione di gr. 10 di santonina e cc. 10 di peridrol in cc. 35 d'acido acetico glaciale, in un bagno mantenuto a circa 80°; poichè a questa temperatura molta acqua ossigenata si decompone, trascorse venti ore si aggiungono 10 cc. di peridrol e si continua a riscaldare per un egual periodo di tempo. Poi si concentra la soluzione in una capsula, su bagnomaria, sino a ottenere uno sciroppo, il quale si tratta con soluzione di carbonato sodico, che ne scioglie una parte, lasciando indietro una massa resinosa. Questa si lava con acqua e si scioglie in alcool bollente; appena la soluzione si è raffreddata, si raccoglie il deposito cristallino formatosi e che risulta di santonina e di δ -ossisantonina. Per avere quest'ultima allo stato di purezza e rapidamente, è bene togliere la più gran parte della santonina meccanicamente, dopo averla fatta ingiallire al sole: in tal maniera, bastano un paio di cristallizzazioni dall'alcool, per avere la δ -ossisantonina a p. f. costante.

Le frazioni cristalline, che si depongono ancora, per successive concentrazioni della soluzione alcoolica primitiva, consistono in miscugli a proporzioni variabili delle due ossisantonine e di santonina. Si comincia dal togliere questa, come sopra è detto, e poi si sciolgono i miscugli dei due isomeri in alcool bollente: prima che le soluzioni siano del tutto raffreddate, si filtrano per raccogliere la δ -ossisantonina depostasi in lunghi aghi; nelle madri rimane l'isomero, che cristallizza più lentamente. Per avere le due sostanze ben pure, occorre ripetere queste cristallizzazioni.

Con il processo descritto, da 10 gr. di santonina si ricavano circa gr. 2 d'iso-artemisina e gr. 1,2 di ossisantonina ϵ ; rimane molta santonina inalterata e si formano prodotti d'ossidazione più profonda.

OSSI-SANTONINA ϵ .

Lasciata deporre lentamente dalle soluzioni diluite in alcool o in etere acetico forma grandi prismi piramidati trasparenti, incolori; fatta cristallizzare, raffreddando bruscamente le soluzioni concentrate, forma, invece, fasci di prismi aciculari lunghi due-tre centimetri. Fonde a 154° e non si altera, anche se riscaldata lungamente sopra a questa temperatura. Insolubile in acqua; solubilissima in cloroformio; abbastanza solubile in acetone, etere acetico e alcool. Non si colora alla luce solare.

Per un'indagine della funzione del quarto atomo d'ossigeno si è provato la reazione con cianato di fenile; ma anche dopo lungo riscaldamento in tubo chiuso a 130° non si è avuto risultato.

Fenilidrazone. — La fenilidrazina mette in evidenza un solo carbonile nella ossisantonina ϵ : difatti questa si combina già a freddo con la base, dando un composto che cristallizza dall'alcool in foglioline con il p. f. a 280° circa e un contenuto d'azoto corrispondente a quello di un monofenilidrazone (trovato N % 8,36, calc. p. $C_{15}H_{18}O_3 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, 7,95).

Acido ossi-santoninico. — Mentre la santonina si discioglie abbastanza facilmente nelle soluzioni acquose di alcali caustici, l'ossi-santonina ϵ vi rimane inalterata. Tuttavia si può aprire l'anello lattonico, in essa esistente, mettendola a contatto con una soluzione alcoolica calda d'etilato sodico: la soluzione si colora in rosso-sangue e mostra una bellissima fugace fluorescenza verde. La soluzione stessa, diluita con acqua, si decolora dopo lungo riscaldamento; concentrata dà il sale dell'acido ossisantoninico in forma di massa vetrosa. L'acido, appena liberato, si presenta come un olio incolore, poco solubile in acqua fredda e che lentamente cristallizza. P. f. circa 100°. Dissecato su acido solforico nel vuoto dette all'analisi C % 63,95, H 7,25; calc. p. $C_{15}H_{20}O_5$, C % 64,24, H 7,20. Riscaldato in soluzione d'acido solforico diluito restituisce l'ossi-santonina originaria.

TRASFORMAZIONE DELL'OSSI-SANTONINA ϵ IN SANTONINA.

Una nuova monochlorosantonina. — Gr. 0,3 di ossi-santonina ϵ , polverizzata, si mescolano con cc. 3 di acido cloridrico fumante (d. 1,19). La sostanza si scioglie rapidamente alla temperatura ordinaria e subito dopo comincia a deporsi un nuovo prodotto. Dopo un'ora questo vien raccolto alla pompa e lavato prima con acido cloridrico, poi con acqua. Sono poco più di gr. 0,3 di una sostanza ben cristallizzata, contenente cloro, con il p. f. a 196° circa. Senza ulteriore purificazione fu analizzata: trovato Cl % 12,82; calcolato p. $C_{15}H_{17}ClO_3$, 12,63.

Secondo questi dati, per azione dell'acido cloridrico sulla ossi-santonina e si forma una monoclorosantonina isomera con quella descritta da Sestini (¹), la quale fonde a 235° e presenta una maggiore stabilità di fronte all'alcool diluito bollente. La nuova *monoclorosantonina si trasforma in ossi-santonina* e già dopo alcuni minuti d'ebollizione con alcool acquoso. Al medesimo risultato si perviene sciogliendo il composto clorurato in una soluzione alcoolica fredda di idrato potassico: da prima si osserva una intensa colorazione rosso carminio, che poi sparisce, mentre si deposita cloruro di sodio. Allora si distilla l'alcool sino a secco; si lava il residuo con acqua e si discioglie in poco alcool bollente: con il raffreddamento cristallizza l'ossisantonina.

La *trasformazione della monoclorosantonina in santonina* avviene trattando una soluzione alcoolica della prima con polvere di zinco e qualche goccia di acido acetico; si lascia a freddo per alcune ore; si filtra e si precipita con acqua la santonina.

Biologia vegetale. — *Osservazioni sul fiore del Nespolo e sulla origine della nespola apirena* (²). Nota della sig.^{na} dott. IRMA PIERPAOLI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Avendo avuto occasione di esaminare diversi esemplari di nespoli (*Mespilus germanica* L.) coltivati nel giardino del nostro Istituto, con fiori diversamente costituiti, ho creduto opportuno, per suggerimento del chiarissimo prof. R. Pirotta, d'istituire una serie accurata di ricerche sui fiori e sulla loro costituzione, nelle diverse sorta di nespoli avuti a mia disposizione; indotta pure a far ciò dalle interessanti osservazioni dei professori Longo e Baccarini sulla nespola apirena.

Le mie osservazioni furono fatte per due anni consecutivi, e quantunque esse non possano dirsi ancora complete, per il programma che mi sono proposta di svolgere, pure credo opportuno far conoscere fin d'ora alcuni dei risultati principali.

Per questo mio studio ho potuto disporre di:

- 1°) due esemplari di nespolo avuti col nome di « Nespolo apireno »;
- 2°) due esemplari di nespolo avuti col nome di « Nespolo d'Olanda »;
- 3°) due esemplari avuti col nome di « Nespolo mostruoso »;
- 4°) un forte esemplare del Nespolo apireno avuto dal prof. Longo.

Non mi tratterò a rilevare le differenze osservate fra le parti dei vari esemplari sunnominati, limitandomi ora soltanto ad accennare che nel fiore

(¹) Bull. Soc. Ch. d. Paris, 5, 202 (1866); e Wedekind e Koch, loc. cit.

(²) Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.