

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« A questo scopo si riempie fino a metà, circa, una provetta con soluzione satura di nitrito d'argento e vi si aggiunge una soluzione pure satura di solfato d'idrazina. Dopo qualche istante si raccoglie sopra un filtro il precipitato bianco e cristallino, che viene lavato con acqua. Riscaldando un po' della sostanza, ancora umida, oppure il filtro stesso sopra una lamina o rete metallica, avviene una forte detonazione.

« Continuerò lo studio di questa reazione ».

Chimica. — *Kamála e rottlerina* (1). Nota di PIETRO BARTOLLOTTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« La kamála è una polvere rossa, che proviene dalla *Rottlera tinctoria* Roxb. o *Mallotus philippinensis* Müll. (Euphorbiaceae), albero che cresce nelle Indie orientali, nelle isole Filippine, nell'Arabia e nel settentrione d'Australia. Il frutto, una piccola capsula rossa, è ricoperto alla superficie da glandule rotondeggianti, che vengono per mezzo di una spazzola distaccate, e messe in commercio sotto forma di polvere e col nome di kamála; è usata nelle Indie per colorare le sete in giallo, e in Europa in terapia come antielmintico. Al microscopio si presenta costituita da granuli quasi rotondi, contenenti un pigmento rosso, misti a peli a forma di stella, di color giallo-grigio, e spesso anche a frammenti di epidermide e ad altre sostanze estranee.

« Il commercio ne offre quattro varietà: la kamála naturale, la kamála depurata, la kamála depurata secondo la farmacopea germanica (che deve lasciare solo il 6 per cento di ceneri), la kamála sofisticata. Le varie qualità di kamála, che io ho esaminato, mi sono state fornite da una casa tedesca; esse hanno presso a poco il medesimo colore, e per differenziarle il miglior mezzo è la determinazione delle ceneri. L'incenerimento fu eseguito in capsula di platino, secondo le indicazioni di Flückiger (2); furono aggiunti cioè a circa 1 gr. di sostanza 5 c. c. di forte ammoniaca, poi 10 c. c. di alcool, e, dopo avere eliminato coll'evaporazione il liquido, fu seccato lungamente il residuo alla stufa; la sostanza rimane in tal modo sotto forma di uno strato sottile, che facilmente si lascia incenerire. Oltre le ceneri ho anche determinato la quantità di acqua contenuta in ciascuna qualità di kamála. I risultati ottenuti sono i seguenti:

- I gr. 0,9123 di kamála naturale, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0385 di peso, e lasciarono gr. 0,3137 di ceneri.
- II gr. 0,8946 di kamála depurata, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0375 di peso, e lasciarono gr. 0,2692 di ceneri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Università di Roma, maggio 1893.

(2) Archiv der Pharmacie, marzo 1892.

III gr. 1,141 di kamála depurata secondo la farmacopea germanica, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0431 di peso, e lasciarono gr. 0,0760 di ceneri

« Questi risultati conducono alle seguenti cifre:

	Acqua per 100	Ceneri per 100	
		Kamála umida	Kamála secca
Kamála naturale . . .	4,22	34,38	35,90
Kamála depurata . . .	4,19	30,09	31,40
Kamála Farm. Germ.	3,86	6,82	7,09

« Una kamála depurata acquistata in Roma diede il 16 per cento di ceneri grigie, mentre un'altra kamála acquistata anch'essa in Roma lasciò il 40,77 per cento di ceneri, in gran parte costituite da granuli di quarzo e ossido ferrico; quest'ultima evidentemente era sofisticata con sabbia. Nelle ceneri della kamála ho riscontrato sempre una notevole quantità di manganese.

« Della questione delle ceneri si sono occupati parecchi dei chimici che hanno studiato la kamála, ottenendo naturalmente cifre molto differenti e più recentemente di tutti se ne è occupato il Flückiger (1), il quale ha avuto da ottime qualità di kamála da 1 a 3 per cento di ceneri. Ora se si considera il fatto che questa droga è costituita qualche volta quasi per metà da sostanze minerali, si comprenderà facilmente come l'azione delle varie qualità di essa, che si trovano in commercio, sotto ugual peso, debba essere molto differente. Non mi sembrerebbe quindi inopportuno, che anche la nostra farmacopea ufficiale indicasse la quantità di ceneri, che nella calcinazione una kamála per uso medicinale dovesse lasciare.

« Dello studio di questa materia colorante ed antielmintica si sono occupati parecchi chimici. Anderson (2) per il primo nel 1855 estrasse con etere un corpo giallo setaceo, che chiamò *rotterina*, e al quale assegnò la formula $C_{11}H_{10}O_3$. Leube (3) non rinvenne rotterina nella kamála, ma solo due resine.

« Più recentemente si sono occupati dello studio del corpo cristallino della kamála A. G. Perkin, W. H. Perkin e L. Jawein.

« A G. Perkin e W. H. Perkin (4) agitano la kamála con solfuro di carbonio, e così una parte della sostanza passa in soluzione. Concentrano il soluto giallo-bruno a bagno maria fino al punto che si divide per raffreddamento un precipitato, che raccolto e lavato cristallizzano dal benzolo o dal

(1) Loc. cit.

(2) Chem. Centr., 1855, 372.

(3) Jahr., 1860, 562.

(4) Berl. Ber., 19, 3109.

toluolo. Il corpo ottenuto in tal modo sotto forma di piccoli cristalli carnici fu da essi chiamato *mallotossina*, alla quale assegnarono una delle due formule possibili $C_{11}H_{10}O_3$ o $C_{18}H_{16}O_5$. Ne prepararono anche un derivato diacetilico, giallo e cristallino, al quale assegnarono le formule $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ oppure $C_{18}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$, non avendo dati sufficienti per poter concludere per una formula piuttosto che per l'altra.

« Poco tempo dopo Jawein (1) pubblicò una nota sulla kamála, avendo avuto dei risultati non perfettamente concordanti con quelli di Anderson e Perkin. Estraendo la kamála in un apparecchio di Soxhlet con solfuro di carbonio o benzolo, e cristallizzando da vari solventi la sostanza rosso-bruna, che dall'estratto si separa, ottenne egli un corpo cristallizzato, splendente, di colore ocraceo, fusibile a 200°. Non dedusse formula dalle sue analisi, limitandosi ad osservare l'eccesso di carbonio riscontrato su quello richiesto dalla formula $C_{11}H_{10}O_3$.

« Raduno qui i risultati delle analisi eseguite dai vari autori sul corpo cristallino della kamála.

« In 100 parti:

	trovato				calcolato per		
	Anderson (2)	A. G. e W. H. Perkin (3)		Jawein (4)		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{16}O_5$
C	69,11	69,09	69,41	69,88	70,13	69,47	69,23
H	5,55	5,31	5,31	5,31	5,41	5,26	5,13

« Io ho estratto il principio cristallizzato della kamála seguendo un processo quasi uguale a quello di Jawein. Col processo del chimico russo passano in soluzione notevoli quantità di resine, che spesso impediscono la cristallizzazione e la purificazione del composto. Per togliere questo inconveniente io ho estratto la kamála depurata con benzolo in un grande apparecchio a spostamento a lavoro continuo, munito di sifone, simile a quello di Soxhlet, facendolo agire circa per due giorni in modo che la estrazione avvenisse quasi a freddo, mettendo a parte questo primo estratto benzolico che contiene parecchie sostanze, e specialmente una sostanza gialla fioccosa. Il residuo della prima estrazione fu quindi esaurito con benzolo bollente. Concentrando il soluto, per raffreddamento si separa un corpo giallo ocraceo cristallino, che ho purificato cristallizzandolo ripetutamente prima dal benzolo, poi dal miscuglio di solfuro di carbonio ed etere. Così operando, si ottiene il composto sotto forma di una massa rosso-cannella, soffice, setacea, costituita da piccoli cristallini splendenti, fusibili a 200-201°.

(1) Berl. Ber., 20, 182.

(2) L. Gmelin Org. Ch.

(3) Berl. Ber., 19, 3109.

(4) Id., 20, 182.

« L'analisi diede risultati che, considerando le due formule ammesse da Perkin, più si avvicinano a quelli richiesti dalla formula $C_{11}H_{10}O_3$. gr. 0,2051 di sostanza, essicata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,5229 di CO_2 e gr. 0,1023 di H_2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{16}O_3$
C	69,53	69,47	69,23
H	5,54	5,26	5,13

« E Merck di Darmstadt mette in commercio una sostanza gialla-ocracea col nome di *kamalina*. Non ho potuto avere da questa sostanza per ripetute cristallizzazioni dal benzolo, il principio ottenuto da Anderson sufficientemente puro. Ma se la kamalina si cristallizza da prima dal benzolo, poi ripetutamente dal miscuglio di solfuro di carbonio ed etere, si ottiene una massa soffice, setacea, costituita da minuti prismi brillanti, del tutto uguale a quella che io ho estratto dalla kamála. La sostanza all'analisi ha dato risultati che si avvicinano a quelli richiesti dalla formula ammessa per primo da Anderson. Gr. 0,2136 di sostanza diedero gr. 0,5442 di CO_2 e gr. 0,1064 di H_2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{16}O_3$
C	69,48	69,47	69,23
H	5,53	5,26	5,13

« La *rottlerina* di Anderson quindi, la *mallotossina* di Perkin, la *kamalina* di Merck e il *corpo cristallino* di Jawein non sono altro che la medesima sostanza, alla quale io serberò il nome di *rottlerina*, non solo perchè questo nome le fu dato da Anderson, che primo la ottenne dalle glandole del frutto della *Rottlera tinctoria*, ma altresì perchè con quel nome è già classificata tra le materie coloranti nel manuale di chimica organica del Beilstein.

« La *rottlerina* è facilmente solubile negli alcali caustici, e a caldo si discioglie bene anche nei carbonati alcalini con colorazione rosso bruna; gli acidi da queste soluzioni la precipitano inalterata in forma di fiocchi gialli. È insolubile nell'acqua e poco solubile nei solventi ordinari; la sua soluzione alcoolica con cloruro ferrico si colora in nero.

« Lo studio di questa sostanza riesce difficile non solo per la estrazione e purificazione, ma anche pel fatto che i suoi derivati per lo più sono amorfi e facilmente resinificabili. Nella determinazione inoltre della grandezza molecolare col metodo ebullimetrico di Beckmann e crioscopico di Raoult non ho avuto risultati soddisfacenti e concordanti, per cui ho cercato di determinare la grandezza molecolare della *rottlerina* preparandone qualche derivato.

« A. G. e W. H. Perkin hanno ottenuto dalla rottlerina un diacetil-derivato; io ho preparato il corrispondente derivato dibenzoico.

« *Dibenzoilrottlerina*. Si discioglie la rottlerina in un eccesso di soda diluita, poi si aggiunge un eccesso di cloruro di benzoile, e si agita vivamente. Si separa una sostanza oleosa, che ben presto si rapprende in massa gialla. Il prodotto, raccolto e lavato, si tratta con carbonato sodico, e da ultimo si secca nel vuoto. Si purifica disciogliendolo in benzolo, e precipitandolo con etere di petrolio. Ripetendo per tre volte questo trattamento, si ottiene il composto sotto forma di una polvere gialla, che sotto l'azione del calore resinifica; è solubilissima nei solventi ordinari, insolubile negli eteri di petrolio.

« La sostanza, essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico, ha dato all'analisi risultati, che sufficientemente si avvicinano a quelli richiesti per il derivato dibenzoico della rottlerina della formula $C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Gr. 0,2668 di sostanza diedero gr. 0,7387 di CO_2 e gr. 0,1166 di H_2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2$	$C_{18}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$
C	75,51	75,37	73,84
H	4,85	4,52	4,61

« Come si vede da queste cifre, il derivato benzoico condurrebbe ad ammettere la formula $C_{11}H_{10}O_3$ anzichè $C_{18}H_{16}O_5$.

« *Idrazione*. La rottlerina reagisce facilmente colla fenilidrazina. A gr. 2 di rottlerina furono aggiunti gr. 1,15 di fenilidrazina; agitando la massa a bagno maria avviene ben presto la reazione con separazione di acqua. Dopo qualche minuto si raffredda il prodotto, quindi si discioglie nell'etere; si filtra, se è necessario, e il soluto etereo si tratta per due volte in separatore con acqua acidulata con acido cloridrico. L'etere viene quindi lavato con acqua per asportare completamente l'acido, e da ultimo precipitato con eteri di petrolio. Per aggiunta dell'etere petrolico si forma un precipitato giallo voluminoso, che raccolto alla pompa si discioglie in benzolo, e di nuovo si precipita con eteri di petrolio. Raccolto e seccato il precipitato fioccoso, si ha l'idrazone in forma di polvere gialla, che sotto l'azione del calore resinifica, e che è solubilissimo nei solventi ordinari.

« La sostanza, essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico, ha dato all'analisi risultati che più si avvicinano a quelli richiesti dalla formula $C_{11}H_{10}O_2.(N_2H.C_6H_5)_2$. Gr. 0,2663 di sostanza svolsero c. c. 22,8 di azoto misurati a 22° e 758,5 mm.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{10}O_2.(N_2HC_6H_5)_2$	$C_{18}H_{16}O_4.(N_2HC_6H_5)_2$
N	9,67	10,00	11,38
		6,94	

« L'idrazone adunque, come il derivato benzoilico, condurrebbe piuttosto a $C_{11}H_{10}O_3$ che a $C_{18}H_{16}O_5$.

« Ammettendo la formula $C_{11}H_{10}O_3$, per il derivato diacetilico di A. G. e W. H. Perkin e per il mio derivato dibenzoilico si deve anche ammettere che due atomi di ossigeno nella molecola della rottlerina siano idrossilici; e siccome essa reagisce colla fenilidrazina, formando il corrispondente idrazone, così il terzo atomo di ossigeno sarà probabilmente sotto forma chetonica.

« Io mi riservo l'ulteriore studio analitico della rottlerina, e se altri risultati, che potrò ottenere, mi condurranno anch'essi ad ammettere la formula $C_{11}H_{10}O_3$, e sarà quindi esclusa la possibilità di un'ampiezza molecolare maggiore, in tal caso la funzione dell'ossigeno nella molecola della rottlerina potrà dirsi sicuramente determinata ».

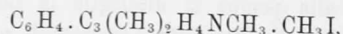
Chimica. — *Sopra la trasformazione degli indoli in chinoline* (1).

Nota di ADOLFO FERRATINI, presentata a nome del corrisp. CIAMICIAN.

« È noto che Fischer e Steche (2) studiando l'azione del joduro di metile sopra l' α -metilindolo, ottennero una base da essi descritta come una diidrochinolina dimetilata. Io e Zatti (3) ottenemmo lo stesso prodotto per azione di joduro di metile sopra l'indolo, e fu da noi riconosciuto che esso conteneva un metile di più. Fischer e Meyer (4) arrivarono quasi contemporaneamente allo stesso risultato, e provarono che partendo sia dall'indolo, che dall' α -metilindolo, β -metilindolo, ed $\alpha\beta$ -dimetilindolo, si arriva costantemente ad uno stesso prodotto la così detta trimatildiidrochinolina



« Quando però questi autori cercarono di stabilire in modo definitivo la costituzione chimica di questo corpo, non riuscirono nel loro intento, perchè trovarono che il jodometilato della base derivante dagli indoli dopo essere stata sottoposta a riduzione,



si volatilizza senza fondere a 250° - 251° , e non coincide col punto di fusione dei composti ammoniacali su dell' $\alpha\gamma$ -dimetiltetraidrochinolina di Beyer, nè della $\beta\gamma$ -dimetiltetraidrochinolina di Knorr. Questi due ultimi prodotti fondono rispettivamente a 215° e a 205° .

« Rimaneva a considerarsi il terzo caso ritenuto dallo stesso Fischer

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Liebig's Annalen 242, 353.

(3) Berl. Berichte XXIII, 2302; Gazz. chimica XX, 711; Accad. Lincei VI, 2^o sem., 202.

(4) Berl. Berichte XXIII, 2628.