

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Il diagramma precedente, che traduce e illustra i risultati delle determinazioni ebullimetriche eseguite, rivela chiaramente il carattere e la misura dell'anomalia ebullioscopica delle soluzioni idroalcoliche zuccherine, già rilevate dalla Commissione Dumas-Desains-Thenard.

Se l'anomalia non raggiunge i valori presunti dalla commissione (1), essa costituisce tuttavia una singolarità notevole per sè e per l'interesse che essa offre nei riguardi dell'ebullimetria applicata.

Per quanto è dato arguire in base al limitato numero di ricerche compiute, il comportamento ebullioscopico del *fruttosio* in soluzione idroalcolica, si rivela del tutto analogo a quello del glucosio. Il diagramma precedente può ugualmente essere assunto a rappresentazione grafica del sistema *acqua-alcool etilico-fruttosio*.

Chimica. — *Azione dell'Aspergillus glaucus sulla glicerina* (2). Nota di F. TRAETTA-MOSCA e MARGHERITA PRETI, presentata dal Socio E. PATERNO (3).

In un lavoro precedente, il dott. F. Traetta-Mosca (4) facendo fermentare delle soluzioni di saccarosio, glucosio, levulosio, alle quali si aggiungevano i soliti sali nutritivi, con un tipo di *Aspergillus glaucus* isolato da lui, ottenne come risultato della fermentazione una sostanza cristallizzata in aghi prismatici bianchi, fusibili a 154°, solubili in acqua, in alcool, in acetone. Questa sostanza dava con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-vinosa, ed aveva la composizione $C_6H_6O_4$.

Abbiamo voluto sottoporre all'azione dello stesso *Aspergillus* la glicerina, per vedere se si otteneva la medesima sostanza, oppure qualche altro prodotto fermentativo.

Abbiamo preparato perciò delle soluzioni di glicerina al 3% con i comuni sali nutritivi, e, dopo sterilizzazione, le abbiamo innestate con la

(1) La commissione aveva supposto (loc. cit., pag. 1124) che il glucosio e il fruttosio potessero abbassare il punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche. Le determinazioni eseguite dimostrano che il fatto è reale solo per gli alti titoli alcoolici — al disopra del 15% in volume — o per gli alti titoli zuccherini — al disopra del 10% — quindi fuori del campo di variabilità di composizione dei vini. Si deve peraltro rilevare (ciò che pare è sfuggito alla commissione) che una soluzione idroalcolica-zuccherina di composizione sia pure compresa entro tali limiti, presenta un punto di ebullizione superiore a quello del solvente, ma inferiore a quello della soluzione idroalcolica di egual titolo alcoolico. Per maggiori dettagli mi richiamo ad un mio recente lavoro, ch'è apparso nel Giornale di chimica industriale ed applicata, vol. III, nn. 4, 6 e 7, an. 1921.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(3) Pervenuta il 5 agosto 1921.

(4) Ann. di chimica appl., V, I, pag. 477 (1914).

muffa, e tenute in termostato a 37° per due mesi. La muffa si è sviluppata rigogliosamente alla superficie. Indi previa filtrazione si è estratto il liquido con etere acetico, e distillato questo a piccolo volume, per raffreddamento si separa una sostanza cristallina. Ricristallizzata dall'acetone in presenza di carbone animale, si ottiene in cristalli aghiformi prismatici fusibili a 154°, bianchi, solubili in acqua, alcool acetone, meno in etere acetico ed in etere solforico, insolubile in benzolo, cloroformio, instabile al permanganato (prova di Bayer). Con cloruro ferrico si colora in rosso vinoso intenso.

Analisi: sostanza gr. 0,1576; CO₂ = gr. 0,2956; H₂O = gr. 0,0653; C = 51,15%; H = 4,53%.

Calcolato per C₆H₆O₄; C = 50,7%; H = 4,2%.

Determinazione del peso molecolare (crioscopia in acqua distillata).

N	Concentrazione	Abbassamento	P. M.
1	0,8547	0,11	140
2	1,6827	0,25	124

Calcolato per C₆H₆O₄ = 142.

Come si vede dall'analisi, dai caratteri fisici e chimici, questa sostanza è identica a quella ottenuta dal dott. F. Traetta-Mosca dalla fermentazione del saccarosio, glucosio, e levulosio mediante lo stesso *Aspergillus*, ed ha con essa eguale il comportamento verso il cloruro ferrico.

Nel lavoro citato, tenendo presente che la sostanza dava un composto di-benzoilico e uno biacetilico, e che doveva contenere due doppi legami (per la prova di Bayer, e perchè aggiungeva 4 atomi di idrogeno) e che aveva proprietà acide, il dott. F. Traetta-Mosca credette attribuirle la struttura di un lattone.

Però sembrandoci questa poco probabile abbiamo preparato altri composti, per meglio chiarirne la struttura.

Preparazione dell'etere metilico. — In una soluzione eterea di diazometano (ottenuta da 10 c.c. di nitroso-metil-uretano) si introducono a poco a poco gr. 3 di sostanza ben polverizzata e secca. Ad ogni aggiunta si ha un vivace sviluppo di gas, e nel liquido etereo si separa una sostanza cristallina raggruppata in fiocchi. Si raccoglie questa su filtro, si lava con etere, e si cristallizza dall'etere acetico. Si hanno così aghi bianchi fondenti a 165°, che non danno più la colorazione con cloruro ferrico.

Analisi: sostanza gr. 0,2234; CO₂ = gr. 0,4420; H₂O = gr. 0,1040; C = 53,96%; H = 5,20%.

Calcolato per C₆H₅O₃:OCH₃ C = 54,47%; H = 5,12%.

Dai risultati dell'analisi si scorge come la metilazione deve essere avvenuta in un solo dei due ossidrilici; e tenendo presente ciò che suole avvenire

ordinariamente, si deve supporre metilato l'ossidrile appartenente al nucleo, e perciò l'altro ossidrile deve appartenere ad un gruppo alcoolico.

Azione degli alcali terrosi sull'etere metilico. — La scissione è stata fatta con idrato di bario e con idrato di calcio, 1 gr. di etere si fa bollire per due ore a fiamma diretta con 5 gr. dell'alcali (CaO pura stemperata prima, o idrato di bario filtrato) e 120 gr. di acqua in un pallone munito refrigerante a ricadere, evitando l'accesso dell'anidride carbonica con un tubo a potassa. Il liquido da giallognolo diviene gradatamente giallo intenso. Si distilla dipoi lentamente il contenuto del pallone sino a metà del volume.

In questa idrolisi era da prevedere che si fosse formato un composto chetonico, il quale doveva ricercarsi nel distillato e degli acidi che dovevano ricercarsi nel residuo.

Il distillato odora fortemente di frutta, riduce il Fehling ed il nitrato di argento ammoniacale, dà la reazione del iodoformio.

Ne abbiamo preparato il *p*-nitro-fenilidrazone. Al distillato aggiungiamo *p*-nitro-fenilidrazina in soluzione acquosa-cloridrica ed acetato sodico in eccesso. Il liquido s'intorbida subito e dopo un po' di tempo lascia separare abbondanti cristalli aghiformi setacei, gialli. Questi raccolti sul filtro fondono a 110°.

Determinazione di N: sostanza gr. 0,1632; N = cc. 25,4; T. 11; P. 762,8; N = 18,62%.

Calcolato per il *p*-nitro fenilidrazone dell'etere metilacetolico $C_{10}H_{13}O_3N_3$:
N = 18,83%.

Si forma quindi nell'idrolisi etere metilacetolico.

Il residuo del trattamento con barite, dopo distillato circa metà del volume, si tratta con CO_2 per eliminare il Ba, si filtra e nel filtrato si fanno i seguenti saggi per identificare l'acido formico: 1°) un po' del liquido si fa bollire con cloruro mercurico, si separa una polvere bianca di calomelano; 2°) un altro poco bollito con nitrato d'argento, separa argento metallico e forma lo specchio; 3°) un altro poco con cloruro ferrico dà una colorazione rosso sangue e per ebollizione separa un precipitato.

Per identificare l'acido ossalico, il residuo del trattamento con idrato di calcio lo sciogliamo con acido cloridrico, si alcalinizza con NH_3 ed acidifica con acido acetico; si ha un residuo cristallino che al microscopio mostra i noti cristalli di ossalato di calcio.

Azione dell' NH_3 sull'etere metilico e formazione del piridone. —

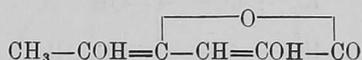
Un gr. di etere metilico si mette in una capsula, si scioglie in NH_3 e si riscalda a bagno-maria per tre ore avvertendo di aggiungere l'ammoniaca man mano che si evapora, ed in ultimo si porta a secco. Si ottiene un residuo carbonioso, che si riprende con acqua, si riscalda con carbone animale e si filtra. Il filtrato si concentra fin quasi a secco, si ottiene così una sostanza in aghi. Cristallizzata in alcool si presenta in aghi bianchi, rag-

gruppati a rosetta e fondenti a 95°. Con cloruro ferrico dà una colorazione gialla intensa.

Analisi: sostanza gr. 0,1537; N c.c. 8,4; T. 29°; P. 764,5; N = 8,99%.

Calcolato per C₇H₉O₃N: N = 9,04%.

Nel lavoro citato il dott. F. Traetta-Mosca credette attribuire alla sostanza da lui isolata la struttura



considerando che essa aveva natura acida, dava un derivato biacetilico, ed uno dibenzoilico, era instabile al permanganato, ed addizionava 4 atomi di idrogeno in presenza di nero di palladio.

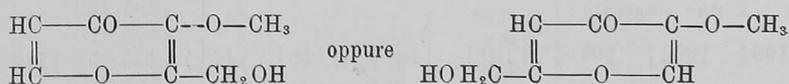
Avendo ottenuto l'istessa sostanza dall'azione dell'*Aspergillus glaucus* sulla glicerina, e poichè in soluzione acquosa con cloruro ferrico dà una intensa colorazione rosso vinoso, ci ricorda quella che danno gli ossipironi.

Anche questa in soluzione eterea dà un etere monometilico per mezzo del diazometano, e quindi dei due ossidrili presenti nella molecola uno solo viene metilato, forse perchè è un ossidrile unito all'anello pironico; l'altro che non viene metilato probabilmente è un ossidrile alcoolico.

L'etere metilico con NH₃ lascia sostituire un O con NH dando una sostanza con i caratteri di un piridone.

Per azione degli alcali (idrato di bario o di calcio) sull'etere metilico, questo come i derivati pironici si scinde in prodotti da cui è facile risalire alla formola di struttura. Noi abbiamo identificato l'ac. formico, l'ac. ossalico, l'etere metilacetolico.

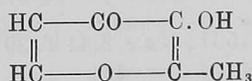
In base a questo modo di scissione si possono assegnare la formola:



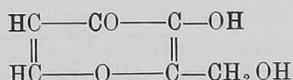
Quindi la sostanza proveniente dall'azione dell'*Aspergillus glaucus* sul saccarosio, glucosio, levulosio, glicerina, sarebbe molto simile al maltolo studiato dal prof. Peratoner (1), differendo da questo per contenere un ossidrile nel gruppo metile.

Al maltolo il prof. Peratoner attribuì la formola:

(1) Gazz. chim. it., V. XXXVI, p. 1, pag. 33 (1906).



alla nostra sostanza può quindi attribuirsi quella:



È degno di nota che questa sostanza ottenuta prima di ora da corpi contenenti catene di 6 atomi di carbonio, nel caso della formazione della glicerina rappresenta un vero prodotto di sintesi.

Cristallografia. — *Sulla forma cristallina della cusparina* $\text{C}_{19} \text{H}_{17} \text{NO}_3$. Nota di MARIA DE ANGELIS ⁽¹⁾, presentata dal Socio ETTORE ARTINI ⁽²⁾.

Fin dal 1883 Körner e Böhringer ⁽³⁾ estrassero dalla corteccia di Angustura (*Cusparia trifoliata*) un alcaloide caratteristico, della composizione rappresentata dalla formula $\text{C}_{19} \text{H}_{17} \text{NO}_3$ (*p. f.* = 92°), al quale diedero il nome di *cusparina*. Il prof. Körner mi favorì vari bellissimi cristalli, ottenuti da miscela di alcool ed etere, del cui studio morfologico ed ottico espongo qui i risultati:

Sistema monoclino, classe prismatica:

$$a : b : c = 1.2496 : 1 : 1.1678$$

$$\beta = 69^\circ.49'$$

Forme osservate:

$\{100\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}2\}$

L'abito dei cristalli ottenuti da miscela di alcool ed etere è tozzamente prismatico; lo sviluppo relativo delle facce è rappresentato fedelmente dalla fig. 1. Sciogliendo in etere-acetico alcuni di questi cristalli, sono riuscita ad ottenere delle combinazioni più semplici, con prevalenza di $\{100\}$, $\{110\}$,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di mineralogia del Museo Civico di storia naturale di Milano.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1921.

⁽³⁾ G. Körner e C. Böhringer: *Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angustura*. Rendic. R. Ist. Lombardo, vol. XVI, 1883, pag. 320.