

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

tesi sino all'estremo sud, scomparendo solo in Sicilia ed a Malta; ma i nostri dati non lo confermano.

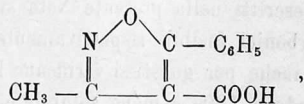
Il Friedemann medesimo riporta pure dati di nuvolosità ricavati da osservazioni eseguite da navi tedesche sul Mediterraneo. Il numero delle osservazioni utilizzato è relativamente esiguo, e non essendo inoltre queste necessariamente sufficientemente omogenee e regolarmente distribuite, i dati medesimi non sono perfettamente paragonabili con quelli degli osservatori terrestri, e non si riconosce in essi una completa regolarità di andamento. Tuttavia se ne rileva sicuramente il minimo estivo, il massimo però appare per le latitudini più elevate in aprile, per le inferiori in novembre.

Io ho potuto trarre profitto da osservazioni eseguite da navi italiane regie e mercantili nel quinquennio 1911-15. I valori medii che se ne ricavano sono riassunti nella seguente tabella. Essi, se si eccettua qualche valore soprattutto del bacino medio un poco più discordante, mostrano complessivamente lo stesso andamento generale indicato dalle osservazioni terrestri, e particolarmente buona è la concordanza nelle medie stagionali.

	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre	Inverno	Primavera	Estate	Autunno	Anno	Numero osservazioni
Alto Adriatico	53	47	55	39	46	43	33	31	63	47	49	70	63	45	35	52	46	23608
Medio "	57	39	45	44	46	33	33	14	44	33	43	51	49	45	27	40	39	2486
Basso "	56	44	43	41	35	36	17	13	27	43	53	43	46	38	26	41	37	22890
Intero "	55	44	48	41	41	39	28	27	43	45	52	52	51	41	31	46	41	48984

Chimica. — *Sugli acidi fenil-metil-isossazolcarbonici* (1). Nota di MARIO BETTI e GUGLIELMO SENSI, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO.

Nell'ultima Nota pubblicata da uno di noi intorno alla isomeria di questi acidi (2), che per la loro proprietà non sappiamo meglio rappresentare che attribuendo ad entrambi la stessa struttura isossazolica:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Genova.

(2) M. Betti e S. Berlingozzi, *Sull'isomeria degli acidi isossazol-carbonici* (VI). Gazz. chim. ital., 51, II, 229.

fu accennato (loc. cit., pag. 231) alla opportunità di studiare alcune proprietà fisiche di essi, ed in particolar modo la solubilità e la conducibilità elettrica, per vedere quali indizi fornissero per chiarire la natura della loro isomeria. Come è ben noto tali proprietà presentano spesso valori caratteristici per certe coppie di acidi isomerici e possono perciò essere invocate a conferma della loro configurazione.

Fu infatti già altra volta accennato ⁽¹⁾ alla possibilità che la isomeria dei detti acidi dipendesse dal doppio legame etilenico contenuto nella loro molecola e corrispondesse quindi alle condizioni delle due forme maleica e fumarica.

Ora è noto che negli isomeri geometrici, punto di fusione, solubilità e conducibilità elettrica si corrispondono con una certa regolarità, così che l'acido il più fusibile è il più solubile, come risulta pure dagli esempi seguenti, ed anche il più forte.

Forma maleinica			Forma fumarica		
Acidi	Punto fusione	Solubile in H ₂ O	Acidi	Punto fusione	Solubile in H ₂ O
*maleico . . .	130°	1:2	fumarico . . .	—	1:150
α-clorocinnamico	111°	1:312	α-clorocinnamico	137°	1:4230
β-clorocinnamico	133°	1:2789	β-clorocinnamico	158°,5	1:5396
citraconico . .	91°	1:042	mesaconico . .	202°	1:38

Quanto alla conducibilità elettrica, come risulta dalle ricerche di Ostwald ⁽²⁾, Walden ⁽³⁾ e Wegscheider ⁽⁴⁾, nel caso degli acidi stereoisomeri monobasici l'acido di punto di fusione più basso è anche il più forte, mentre nei bibasici la forma *cis* è più forte di quella *trans*:

Acidi	P. f.	K	Acidi	P. f.	K
isocrotonico .	15°,5	0,0036	crotonico . .	72°	0,002
angelico . .	45°	0,005	tiglico . . .	64°,5	0,0009
isocinnamico .	57°	0,0156	cinnamico .	133°	0,00355
maleico . . .	130°	1,17	fumarico . .	—	0,093
citraconico .	91°	0,34	mesaconico .	202°	0,079

Gli esperimenti descritti nella presente Nota si riferiscono ai due acidi fenil-metil-isossazolcarbonici fusibili rispettivamente a 189° e 157° ed hanno fatto riconoscere che anche per questi si verificano le regolarità suaccennate, poichè l'acido che fonde a 189° è meno solubile e più debole dell'acido che

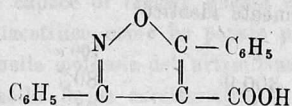
⁽¹⁾ Cfr. a tale proposito anche: Betti e Berlingozzi, Gazz. chim. ital., 45, II, 155.

⁽²⁾ Ostwald, Zeit. physikal. Chem., 2, 380 (1889).

⁽³⁾ Walden, Ibid., 8, 495 (1891).

⁽⁴⁾ Wegscheider, Monatsh., 23, 599 (1902).

fonde a 157°. Queste ricerche non si sono potute estendere ai due corrispondenti acidi difenil-isossazolcarbonici:



essendo l'uno di questi insolubile e l'altro pochissimo solubile nell'acqua.

I campioni dei due acidi che hanno servito per le determinazioni provenivano da prodotti ripetutamente cristallizzati dall'alcool acquoso bollente ed erano da ritenersi di particolare purezza.

Solubilità nell'acqua. — Fu determinata alla temperatura di 13°,5 ed a quella di 35°, facendo uso di un grande termostato ad acqua. Per la notevole lentezza e difficoltà colla quale i due acidi passano in soluzione, le soluzioni sature a 13°,5 ed a 35° furono ottenute da soluzioni sature a temperatura superiore, mantenute poi alle temperature suindicate fino a concentrazione costante. Le cifre seguenti, ognuna delle quali rappresenta la media di più determinazioni fra loro concordanti, esprimono il peso in grammi di sostanza secca capace di saturare 100 grammi di acqua; le cifre fra parentesi esprimono la quantità in peso di acqua necessaria per sciogliere 1 gr. di sostanza secca:

Acido solubile a	t = 13°,5	t = 35°
189° . . .	0,0133 (1:7519)	0,0150 (1:6667)
157° . . .	0,3739 (1:267)	1,0890 (1:92).

Conducibilità elettrica e costante di dissociazione. — Le determinazioni della conducibilità elettrica delle soluzioni acquose dei due acidi furono eseguite secondo il metodo di Kohlrausch.

Acido fusibile a 189°.

Dall'acido fusibile a 189°, data la sua scarsa solubilità nell'acqua, non furono potute esaminare che le soluzioni corrispondenti alle diluizioni di $V=2048$ e $V=4096$, colle quali si ebbero i seguenti risultati:

$$\mu_{\infty} = 372$$

V	μ	100 α	100 k
2048	175	47,0	0,02040
4096	218,5	58,7	0,02036

$k = 0,02038.$

Acido fusibile a 157°.

$$\mu_{\infty} = 372$$

V	μ	100 α	100 k
512	291,2	78,4	0,556
1024	296,0	79,5	0,301

Data la incostanza del valore di k ricavato da queste determinazioni, le misure furono ripetute dopo avere ripetutamente cristallizzato il prodotto, ma con risultato praticamente identico:

v	μ	100 α	100 k
512	300,9	80,7	0,660
1024	303,7	81,6	0,353

Come si vede il valore di k diminuisce notevolmente coll'aumentare della diluizione e ciò è verosimilmente dovuto alla facilità colla quale le soluzioni acquose di quest'acido si alterano. Esse si colorano infatti quasi subito in giallo paglierino e manifestano un leggero odore aromatico che dapprima non possiedono. Nelle soluzioni alcoolica e benzenica il composto è invece del tutto stabile, ed infatti ne cristallizza allo stato di grande purezza e fornisce per la determinazione del peso molecolare valori molto vicini ai teorici (cfr. Gazz. chim. ital., 45, II, 383).

Ciò nonostante si può però sempre concludere che quest'acido è più energetico dell'altro e che la sua costante è senza dubbio superiore al primo dei valori sopra riportati.

Chimica. — *Sulla costituzione chimica dell'artemisina* (1).

Nota di P. BERTOLO, presentata dal Socio R. NASINI.

In seguito alla dimostrazione data in una precedente Nota (2) sulla costituzione chimica dell'acido artemisico, stabilito che questo acido differisce dalla sostanza madre per il contenuto di una molecola di acqua in meno, che si elimina appunto in forza dell'atomo di ossigeno che essa contiene in più rispetto alla santonina, non sarà difficile ricostruire la formola di struttura dell'artemisina, se si potrà stabilire la posizione e la funzione di tale atomo di ossigeno.

Bisogna intanto premettere i seguenti fatti:

L'artemisina non contiene alcun gruppo ossimetilico, perchè non reagisce al trattamento di Zeisel. Non reagisce con anidride acetica, ciò che farebbe supporre l'assenza di gruppi alcoolici secondari, però produce un composto mono-acetilico per azione del cloruro di acetile (3).

Ugualmente la desmotropo-artemisina, che si ottiene per azione dell'acido solforico sull'artemisina (4) e che conserva il quarto atomo di ossigeno inal-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Catania.

(2) Rend. Accad. Lincei, vol. XXXII, 1° sem., fasc. 9°, pag. 486.

(3) Gazz. chim. ital., anno L, parte I, fasc. 2°, pag. 112.

(4) Azione dell'acido solforico sull'artemisina. Gazz. chim. ital., anno L, parte I, fasc. 2°, pag. 117.