

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

vese abbiano la stessa origine, noi per ora non possiamo asserirlo, anzi le ricerche del professore Cossa ci proverebbero il contrario. Io però ritengo che non sia improbabile, che dalle ricerche estese a più campioni di queste rocce scelti in punti diversi della stessa massa, si possa essere condotti ad ammettere, come appunto avvenne per quella del Rio dei Gavi, anche per esse la stessa origine lherzolitica. Avendo io l'intenzione di occuparmi delle formazioni ofiolitiche dell'Appennino pavese, spero in un prossimo lavoro di poter decidere in modo definitivo la questione ».

Chimica. — *Sulla costituzione della nicotina.* Nota di V. OLIVERI, presentata dal Socio PATERNÒ.

- Tra le formole proposte per la nicotina sono oggi maggiormente discusse quella di Etard, quella del Pinner e l'altra del Blau. Ciascuno di questi sperimentatori dà ragione della propria formola per i seguenti fatti.

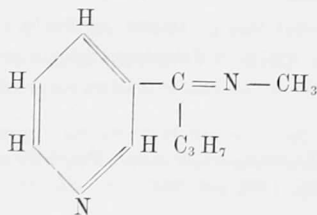
- Etard ammette quella di un etil-dipiridile-idrogenato con un lato comune, per avere ottenuto un prodotto di sostituzione con il cloruro di benzoile. Pinner propone quella di una piridil-pirrolidina-metilata, perchè la nicotina, per azione del bromo, si trasforma in bromo-cotinina ed in bromo-ticonina.

- Blau infine modifica la formola del Pinner, il quale ammette il nucleo pirrolidinico, nell'altra a catena laterale trimetileniminica-metilata, e ciò per la facile decomponibilità della nicotina per mezzo della riduzione; fatto che rende poco probabile la presenza del gruppo pirrolidinico.

- Avendo io da molto tempo intrapreso alcune ricerche sulla costituzione della nicotina, mi ero accorto sin d'allora che nessuna delle formole assegnate alla nicotina era adatta a spiegare i fatti osservati, e per interpretare alcune reazioni si doveva ricorrere all'ipotesi di una profonda modificazione subita nella sua struttura atomica.

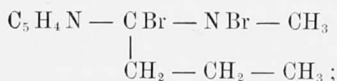
- Ora nel proporre una formola che rappresenti l'aggruppamento atomico di una data sostanza, quella deve soddisfare alla principale condizione di potere cioè spiegare nel modo più semplice le trasformazioni che il corpo rappresentato subisce quando è cimentato con i vari reagenti.

- Sotto questo punto di vista e tenuto conto di tutte le trasformazioni fatte subire alla nicotina, la formola, che meglio si adatta a rappresentarla, sarebbe:

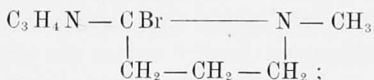


* Infatti con essa si spiega che la nicotina all'ossidazione fornisce: acido nicotinico, azoto, anidride carbonica, acido acetico ed acido lattico, che per ulteriore ossidazione si converte in acido ossalico ed acido carbonico.

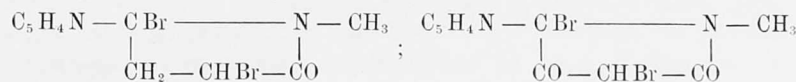
* Con questa formola si ha la ragione della instabilità della bibromonicotina, che avrebbe la seguente struttura



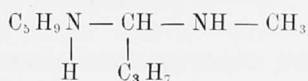
e per cui sotto l'azione degli alcali, perde acido bromidrico e si trasforma nella bromonicotina



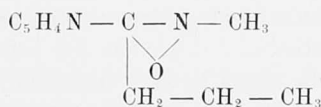
e di conseguenza la dibromo-cotinina e la dibromo-ticonina del Pinner sarebbero rappresentate dai seguenti schemi



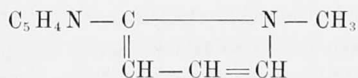
Con questa formola, l'ottoidro-nicotina sarebbe



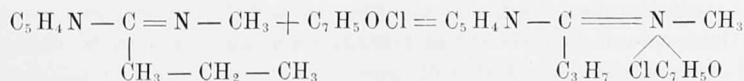
e l'ossinicotina di Cahours ed Etard



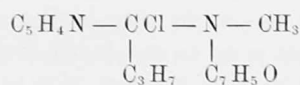
la quale per ulteriore ossidazione perderebbe quattro atomi d'idrogeno allo stato di acqua secondo l'equazione $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, per trasformarsi nella iso-dipiridina di Cahours ed Etard, o nicotirina di Blau alla quale spetterebbe la formola



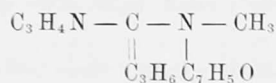
cioè di un gruppo pirrolico attaccato ad un gruppo piridico, come ammette il Blau; finalmente la reazione, per la quale la nicotina a 200°, eliminando acido cloridrico dal suo prodotto di addizione con il cloruro di benzoile, si trasforma in benzoil-derivato, si spiega naturalmente con la formola da me proposta. Così



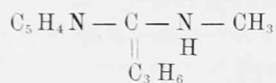
che facilmente si trasforma in



« Questo composto intermedio per eliminazione di acido cloridrico fornisce il benzoil-derivato



« Alla sua volta il benzoil-derivato per saponificazione dà la nicotina isomera del Pinner



Parte sperimentale.

« 1.° Ossidando trenta grammi di nicotina in soluzione alcalina con trenta grammi di permanganato potassico in soluzione diluita, dopo di aver disposto l'apparecchio in modo da raccogliere tutti i prodotti dell'ossidazione, si sono ottenuti: acido nicotinico, acido carbonico, acido acetico, acido ossalico, azoto e tracce di acido lattico.

« Ossidando nello stesso modo il cloruro di benzil-nicotina, i prodotti dell'ossidazione sono stati: acido nicotinico, acido benzoico, acido cloridrico, anidride carbonica, acido acetico, acido ossalico ed azoto.

« 2.° Facendo reagire sopra 10 grammi di nicotina sciolta in etere anidro, grammi 12 di cloruro di acetile, si osserva, dietro riscaldamento a bagno maria, un debole sviluppo di acido cloridrico. Lasciando poi il miscuglio in riposo per 24 ore, acidificando con acido cloridrico ed estraendo con etere a varie riprese e decomponendo poi la soluzione acquosa con potassa ed estraendo di nuovo con etere, quest'ultimo lascia un olio bruno che si decompone tentando di distillarlo. Esso fornisce un cloroplatinato sotto forma di polvere cristallina rossastra che contiene il 29,59% di platino ed il 6,49 di acido acetico. Questi risultati non si accordano con la composizione del cloroplatinato della mono-acetil-nicotina che richiederebbe il 23,58 di platino ed il 14,59 di acido acetico per cento.

« Questa discordanza e la presenza dell'acetile, che non può ritenersi un'impurezza, fa dubitare che la sostanza analizzata fosse stata un miscuglio di cloroplatinati di nicotina e di mono-acetil-nicotina; infatti un miscuglio a

parti uguali di queste sostanze fornirebbero il 28,95 di platino ed il 7,29 di acide acetico per 100.

* Nel dubbio che la nicotina contenga un atomo di azoto imidico, si è ripetuta l'esperienza con il cloruro di benzoile e poi con l'acido nitroso, ma in ambo le reazioni si sono ottenuti risultati negativi. Da questo fatto pare che il cloruro di acetile, in date condizioni possa trasformare la nicotina in modo tale, da poter formare un acetil-derivato, nell'identica maniera del prodotto di addizione con il cloruro di benzoile che l'Etard trasforma alla temperatura di 200° in benzoil-nicotina; la quale poi, secondo Pinner, colla saponificazione fornisce la meta-nicotina e non più la base originaria.

* 3.° Per conoscere se nella catena laterale fossero contenuti atomi di carbonio legati tra di loro con doppia valenza, ho tentato la bromurazione della nicotina nei seguenti modi:

a) Sopra 40 grammi di bromidrato di nicotina ben secco si fece gocciolare a poco a poco 20 grammi di bromo puro; si ottenne un liquido spesso, bruno, che dopo cinque giorni cristallizzò in aghi rosso-bruni, che purificati per lavaggio con etere anidro e compressione tra carta ed analizzati fornirono il 65,76% di bromo; mentre il composto $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr \cdot Br_3$ ne vuole il 66,11%. Decomposta con ammoniaca acquosa ed estratta la soluzione con etere si riottenne la nicotina inalterata. Questo fatto dimostra essere il composto bromurato semplicemente il perbromuro della nicotina.

b) Un'altra porzione di questo perbromuro essendo stata riscaldata prima a 70° e poi decomposta con soluzione diluita di potassa, fornì un precipitato oleoso, che raccolto, lavato con acqua e disciolto nell'acido cloridrico venne trasformato in picrato, ch'è una massa rosso-bruna fusibile a 103°. Questo picrato contiene il 16,65 di bromo ed il 15,28 di azoto per cento.

* Il picrato della mono-bromo-nicotina $C_{10}H_{13}BrN_2 \cdot C_6H_3N_3O_6OH$ richiede in 100

| | |
|-------|-------|
| Bromo | 16,98 |
| Azoto | 14,86 |

c) In un'altra esperienza, sopra grammi 31,7432 di bromidrato di nicotina ben seccato si fecero gocciolare grammi 31,50 di bromo purissimo; il prodotto fu abbandonato a sè stesso per 15 giorni sotto campana con calce viva, ove si mantenne sempre sotto forma di massa semifluida, di color rosso-bruno intenso. Fu purificato lavandolo parecchie volte con solfuro di carbonio e disseccandolo poi nel vuoto sopra la calce. Analizzato mostrò contenere il 73,19% di bromo. Il perbromuro del bromidrato di nicotina bibromurato $C_{10}H_{14}Br_2N_2 \cdot HBr \cdot HBr_3$ ne richiede % 74,53.

d) Questo perbromuro decomposto con soluzione alcoolica di potassa si resinifica in gran parte, ed una piccolissima quantità si trasforma in un composto bromurato cristallino che forma un cloro-platinato che non fonde

sino a 340° e contiene il 18.11 per 100 di platino. Probabilmente può essere la dibromo-ticonina del Pinner.

- 3.° Versando una soluzione concentrata di jodio nel joduro di potassio sopra una soluzione di jodidrato di nicotina si ottiene un abbondante precipitato rosso-bruno. Questo precipitato disseccato, se si riscalda in una storta alla temperatura vicina ai 200°, si decompone, si sviluppano vapori di jodio e distilla joduro di metile. Se lo stesso precipitato si riscalda assieme ad una soluzione concentrata di potassa allora assieme alle altre basi volatili si forma della metilamina.

- 4.° Volendo staccare dalla nicotina il gruppo = N — CH₃ e sostituirvi l'ossigeno per ottenere il β-propil-piridil-chetone, ho riscaldato in tubi di vetro resistentissimi un miscuglio di nicotina e di soluzione di potassa al 10 per 100 per la durata di ore 24 alla temperatura variabile dai 250° ai 280°. Indi il contenuto dei tubi fu distillato a vapor d'acqua, raccogliendolo frazionatamente. Dalle porzioni più volatili si è potuto separare un gas, che fu raccolto in soluzione cloridrica ed evaporato a secco: il cloridrato formatosi venne trasformato in cloroplatinato. Esso aveva tutti i caratteri del cloroplatinato di metilamina ed all'analisi ha formato il 41,18% di platino: mentre la teoria vi esige il 41,53%.

- La massima parte del prodotto dà nicotina inalterata. La presenza di un chetone non poté constatarsi.

- 5.° La nicotina s'idrogena facilmente trasformando i suoi due atomi di azoto terziari in secondari. Questo fatto depone contro le formole del Pinner e del Blau, che non potrebbero sussistere senza ammettere la rottura dei nuclei.

- Disciogliendo 10 grammi di nicotina in 300 c.c. di alcool amilico, riscaldando a 100° ed aggiungendo a poco a poco sino all'estinzione 30 grammi di sodio, dopo raffreddamento, si ottiene una massa solida che lisciviata con acqua si separa in due strati: soluzione alcalina e soluzione amilica. Quest'ultima ripresa con acqua acidulata, con acido cloridrico, cede a questo il prodotto di riduzione in essa contenuto. Svaporando a secco la soluzione cloridrica e riprendendo il residuo con soluzione potassica, si ricava un olio che decantato e disseccato nella potassa pura distilla tra i 260°-281°. Di questo distillato si possono ottenere due frazioni: una tra 260°-263° e l'altra tra 266°-281°; entrambe formano lo stesso cloroaurato fus. a 132° e lo stesso cloroplatinato fus. a 201°.

- A dimostrare poi che i due atomi di azoto della nuova base vi si trovano allo stato imidico, sono stati preparati i seguenti derivati:

a) Dinitroso composto C₁₀H₂₀N₂. 2NO. Si ottiene versando sopra una soluzione acquosa di solfato della nuova base, resa leggermente acida con acido solforico un leggiero eccesso di nitrato potassico: si separa un olio, che raccolto si lava ripetutamente con acqua fredda e si dissecca nel vuoto sopra l'acido solforico. È un liquido oleoso, giallastro, più spesso della nicotina e

con odore più debole: all'analisi ha mostrato contenere il 51,99 di carbonio, il 9,50 di idrogeno ed il 24,35 di azoto per cento. Il dinitroso derivato ed il mono-nitroso derivato richiedono rispettivamente:

| | | | |
|----------|-----------------------------|----------|----------------------------|
| | $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2NO$ | | $C_{10}H_{19}N_2 \cdot NO$ |
| Carbonio | 52,62 | Carbonio | 60,92 |
| Idrogeno | 8,78 | Idrogeno | 9,64 |
| Azoto | 24,56 | Azoto | 21,31 |

b) Dibenzoil-derivato $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(C_7H_5O)$. È stato preparato con il metodo di Baumann. È un olio denso e gialliccio, insolubile nell'acqua, solubilissimo nella soluzione cloridrica, dalla quale il cloruro platinico e l'acido picrico lo precipitano allo stato di un olio che difficilmente cristallizza. All'analisi ha dato i seguenti numeri:

| | | | |
|----------|---------|----------|--|
| | trovato | | calcolato per $C_{10}H_{20}N_2 \cdot (C_7H_5O)_2$ |
| Carbonio | 75,60 | Carbonio | 76,19 |
| Idrogeno | 8,55 | Idrogeno | 7,93 |
| Azoto | 7,05 | Azoto | 7,41 |

c) Diurea composta $C_{10}H_{20}$ $\begin{cases} N - CO - NH_2 \\ N - CO - NH_2 \end{cases}$. Si ottiene versando

sopra una soluzione concentrata di solfato di ottoidro-nicotina, altra soluzione acquosa contenente da quantità calcolata (due molecole per una molecola) di cianato potassico. Il miscuglio si svapora quasi a secco sul bagno maria ed il residuo si riprende parecchie volte con alcool assoluto e bollente; questo, dietro evaporamento, lascia un estratto, che si purifica disciogliendolo in alcool e precipitandolo con acqua. Il nuovo composto è una sostanza del colore e della consistenza del miele, incristallizzabile. Riscaldata in un tubicino di assaggio, si decompone emettendo vapori di carbonato di ammonico.

* Si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e la sua soluzione diluita precipita con cloruro platinico. Il cloro-platinato è una polvere amorfa di colore giallo-sporco e fonde verso i 171° con decomposizione. Una determinazione di cloro ed un'altra di platino hanno dimostrato contenere il 32,15 di cloro ed il 29,60 di platino.

* Questi numeri corrispondono al cloroplatinato della diurea, che richiede per la formola $C_{10}H_{20}N_2 \cdot (CO NH_2)_2 \cdot HCl \cdot Pt Cl_4$

| | |
|---------|---------|
| Cloro | 31,88 |
| Platino | 19,41 . |