

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

Lunghezza d'onda in metri	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
K } Perot	3,7	4,8	5,6	6,0	6,3	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K } Mazzotto	—	3,30	3,65	3,57	3,66	3,75	3,86	3,96	3,97	3,90	3,84	3,80	3,77	3,69	3,72

« I valori del Perot presentano un aumento dapprima rapido, poi più lento, colla lunghezza d'onda; i miei sono dapprima crescenti poi decrescenti colla lunghezza d'onda, con un maximum verso $\lambda = 45$ m. L'aumento avverrebbe appunto nel tratto che abbraccia le esperienze del Perot, ma con una rapidità molto minore di quella da lui trovata; per quanto la presenza di questo massimo sia nettamente indicata dai miei risultati io crederei che, siccome le differenze sono piuttosto piccole rispetto ai possibili errori del metodo, si dovesse attenderne la conferma da esperimenti fatti con altri metodi prima di accettarla definitivamente.

« 11) Riassumendo, le costanti dielettriche dedotte dalle mie esperienze sarebbero:

Petrolio 2,11 — Solfo 2,68 — Paraffina 1,68 — Olio d'oliva 2,87 —
Vetro da specchi 3,76

le prime tre sostanze le quali, come è noto, ubbidiscono alla legge di Maxwell $K = n^2$ (anche prendendo per n l'indice di rifrazione delle onde luminose) presentano un valore di K costante, per le varie lunghezze d'onda, entro i limiti di precisione dei miei esperimenti; le ultime due che si allontanerebbero da detta legge, perchè i loro indici di rifrazione ottica danno: $n^2 = 2,13$ per l'olio ed $n^2 = 2,36$ per il vetro, minori cioè dei rispettivi valori trovati per K, diedero per K dei valori decrescenti colla lunghezza d'onda, il che fa presupporre che, con lunghezze d'onda ancora più corte di quelle da me usate, il valore di K si abbassi fino al valore teorico, dedotto dalla rifrazione delle onde luminose in quelle sostanze ».

Chimica. — *Sulla Crisantemina* (1) Nota del prof. FRANCESCO MARINO-ZUCO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« In una precedente Memoria (2) io dimostrai come nei fiori di *Chrysanthemum cinerariaefolium*, o *pyretrum cinerariaefolium*, esiste un alcaloide che io chiamai crisantemina e che ha per formola grezza $C^{14} H^{28} N^2 O^3$.

« A questo alcaloide, in base al suo comportamento chimico ed ai suoi prodotti di decomposizione, ho allora assegnato la seguente formola di costituzione:

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Chimica farmaceutica di Genova, 2 marzo 1895.
(2) Gazzetta Chimica t. XXI f. VI.

con quelli blandi. Mentre, con le basi piperidiniche, si riesce quasi sempre a levare l'idrogeno coi metodi di Tafel ⁽¹⁾ o di Peratoner ⁽²⁾, colla crisantemina invece non si ottiene nessun risultato tuttochè io abbia ripetutamente sperimentato i suddetti metodi. Questa resistenza agli ossidanti e questa difficoltà di levare l'idrogeno piperidinico, riavvicina sempre più questo alcaloide alle vere betaine grasse.

« La decomposizione però che subisce la crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico concentrato, reazione di cui m'occupo nella presente Nota, serve a chiarire molto la costituzione di questo alcaloide.

« La crisantemina si scioglie completamente nell'acido jodidrico concentratissimo e dalla soluzione, anche dopo prolungata ebollizione, si riottiene l'alcaloide inalterato.

« Però se la soluzione di crisantemina nell'acido jodidrico concentratissimo si pone a distillare fino a che la maggior parte di acido jodidrico sia stato scacciato e si continua a riscaldare il residuo fino a che un termometro, il cui bulbo pesca dentro il liquido, segni 150°, quando il liquido arriva a questa temperatura e vi si mantiene per qualche tempo, si osserva uno spumeggiamento, cessato il quale, il residuo della storta non contiene più traccia di crisantemina. La crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico si è decomposta in joduro di tetrametilammonio, in jodidrato dell'acido metilpiperidincarbonico, joduro di metile e di etile.

« L'apparecchio che serve per questa reazione è il seguente:

« Una piccola storta tubulata, munita di termometro, è riscaldata a bagno d'olio: l'allunga di questa storta è munita di manicotto che serve da refrigerante: essa comunica, mediante un tappo di caoutchouc a due fori, con un piccolo pallone contenente del fosforo rosso e mantenuto in un bagno ad acqua. Per il secondo foro vi si connette un refrigerante ascendente, il quale a sua volta comunica con un serpentino mantenuto costantemente pieno d'acqua ghiacciata: a questo serpentino si connette un piccolo pallone, anch'esso mantenuto in acqua ghiacciata. Tanto il bagno del primop alloncino quanto i due refrigeranti, contengono dell'acqua calda alla temperatura di 80° durante tutta l'operazione.

« Dieci grammi di crisantemina purissima e secca sono sciolti in circa cinquanta c.c. di acido jodidrico fumante e la soluzione vien messa dentro la storta, situando il termometro in modo che il bulbo arrivi quasi al fondo di essa. Si comincia a distillare l'eccesso di acido jodidrico e si cura che l'acqua dei refrigeranti e del primo palloncino sia mantenuta a 80°; quando il termometro segna 150° s'incomincia ad osservare nella storta uno spumeggiamento e contemporaneamente si condensano dal serpentino, mantenuto co-

(1) Berichte, t. XIV, p. 1619.

(2) Gazzetta Chimica 1892, p. 567.

stantemente freddo con acqua ghiacciata, delle gocce oleose molto più pesanti dell'acqua, che ingialliscono alla luce: quando cessano di venire altre goccioline dal serpentino, allora cessa lo spumeggiamento e l'operazione è finita.

- Bisogna, per la buona riuscita dell'operazione, che il riscaldamento col bagno ad olio sia regolato in modo che la temperatura oscilli soltanto fra i 150° e 160° senza essere mai superata: quando si ottempera a questa condizione, lo spumeggiamento avviene regolarissimo ed il rendimento dei prodotti è molto alto.

- Finita l'operazione rimane nella storta un residuo bruno molle, il quale è ripreso con acqua bollente dove si scioglie quasi completamente, lasciando poco residuo carbonoso insoluto. In questo liquido acquoso di color rosso scuro si fa gorgogliare un po' di anidride solforosa, e quindi si aggiunge nel liquido molto diluito e freddo a poco per volta del joduro di bismuto e potassio.

- Si forma subito un precipitato fioccoso, pesante, di color rosso cinabro, il quale a poco per volta diventa cristallino: si filtra alla pompa e si lava completamente con acqua distillata. Questo precipitato si sospende poi dentro l'acqua e si decompone con l'idrogeno solforato. La soluzione jodidrica che si ottiene si tratta con cloruro d'argento, allo scopo di eliminare tutto l'acido jodidrico libero e combinato, e la soluzione del cloruro si decolora, se è necessario, con un po' di carbone animale e si svapora a bagno maria a secchezza.

- Il cloruro che si ottiene è cristallino, deliquescente, solubile in alcool assoluto, e trattato con soluzione diluita di idrato potassico non dà odore di trimetilammina. La soluzione del cloruro trattata con cloruro d'oro ha dato un precipitato giallo, cristallino, pesante, pochissimo solubile nell'acqua e nell'acido cloridrico anche concentrato. Non contiene acqua di cristallizzazione e per graduale calcinazione dà prima odore marcatamente alcoolico e poi odore di trimetilammina.

- Le analisi del sale di oro hanno dato:

gr. 0.6122 di sale d'oro diedero di CO² gr. 0.2556, di acqua gr. 0.1658
gr. 0.1920 di sale d'oro diedero di oro gr. 0.0908

trovato %		calcolato per C ⁴ H ¹² NCl. Au Cl ⁴	
C	11.39	C	11.64
H	3.01	H	2.91
Au	47.29	Au	47.59

- Una parte di sale di oro fu decomposta con l'idrogeno solforato ed il cloruro riottenuto, trattato con cloruro di platino, ha dato un cloroplatinato poco solubile nell'acqua fredda, molto solubile invece nell'acqua bollente,

dalla quale per raffreddamento cristallizza in ottaedri regolari. Anche questo cloroplatinato, gradatamente calcinato, dà prima odore netto di alcool metilico e poi odore di trimetilammina.

gr. 0.2199 di sale di platino hanno dato di platino gr. 0.0775

trovato %		calcolato per $(C^4 H^{12} NCl)^2 Pt Cl^4$	
Pt	35.24	Pt	35.31

« Le acque madri, da cui fu separato il composto bismutico di tetrametilammonio, furono saturate di idrogeno solforato e, separato il solfuro di bismuto, il liquido fu trattato con un eccesso di idrato di piombo, allo scopo di eliminare l'acido jodidrico contenuto nel liquido, completando quindi la eliminazione di quest'acido mediante una piccola quantità di ossido umido di argento. Il liquido quindi fortemente alcalino, sbarazzato in tal modo dall'acido jodidrico libero e combinato, fu soprassaturato di anidride carbonica e poscia evaporato a secchezza a bagno-maria.

« Il residuo secco è ripreso con alcool assoluto che lascia indisciolto tutto il carbonato potassico formatosi: la soluzione alcoolica, abbastanza colorata in giallo bruno, evaporata a secchezza lascia un residuo sciropposo, solubilissimo nell'acqua. La soluzione acquosa di questo residuo si acidifica leggermente con acido cloridrico, si fa bollire con carbone animale fino a decolorazione e quindi si filtra e, quando il liquido è freddo, si tratta con un leggero eccesso di cloruro d'oro.

« L'aggiunta di cloruro d'oro non dà luogo ad alcun precipitato, però se la soluzione si fa lentamente evaporare in un ambiente secco, a poco per volta incominciano a comparire in seno al liquido delle punte cristalline, finchè tutto il residuo si rapprende in una massa di bei cristalli giallo-rossi duri e prismatici. Si separa e si lava con poca acqua questo sale d'oro, si scioglie di nuovo nell'acqua e si fa nuovamente cristallizzare come prima. Si ottiene così un sale di bello aspetto di color giallo d'oro carico in bei cristalli duri e prismatici, abbastanza solubile nell'acqua fredda, solubilissimo in quella calda: fonde a 130° in un liquido rosso-bruno senza decomposizione. Questo sale d'oro non contiene acqua di cristallizzazione:

I gr. 0.6405 di sale d'oro hanno dato di CO^2 gr. 0.4097 e di Aq. gr. 0.1895

II gr. 0.6662 di sale d'oro hanno dato di CO^2 gr. 0.4284 e di Aq. gr. 0.1900

I gr. 0.2886 di sale d'oro hanno dato di Au gr. 0.1171

II gr. 0.3664 di sale d'oro hanno dato di Au gr. 0.1488

	trovato %		media	calcolato per $C^7 H^{13} O^2 NHCl Au Cl^3$	
	I.	II.			
C	17.44	17.53	17.48	C	17.42
H	3.28	3.16	3.22	H	2.93
Au	40.58	40.61	40.59	Au	40.68

• Una parte di sale d'oro di quest'acido metilpiperidincarbonico fu decomposto con idrogeno solforato ed il cloridrato ottenuto si presenta sotto forma di una massa sciropposa che tenuta per molto tempo nel vuoto sopra l'acido solforico, diventa cristallina; però appena in contatto coll'aria cade rapidamente in deliquescenza.

• Il liquido distillato che si è raccolto dal serpentino mantenuto freddo coll'acqua ghiacciata si presenta sotto forma di un liquido oleoso, pesante, insolubile nell'acqua dalla quale si depone subito al fondo; è di odore che ricorda gli joduri alcoolici di etile e metile: appena ottenuto è completamente incolore, però appena lasciato un pochino alla luce si colora subito in giallo, ha una forte tensione di vapore e svapora rapidamente se si lascia in vaso aperto. Questo liquido riunito insieme da diverse preparazioni nella quantità di circa 40 c.c., fu sottoposto ad una distillazione frazionata: esso bolle fra i 42° e 70°. Raccolte le prime porzioni che distillano fra i 44° e 50° e quelle che bollono fra i 68° e 70°, e rifrazionando di nuovo queste due porzioni, ho potuto infine ottenere due liquidi mobilissimi, dei quali uno bolleva a 44°,5 e l'altro a 72°. Prese le densità di vapore di questi due liquidi, si ottennero i seguenti risultati:

gr. 0,1591 di liquido bollente a 44°,5 hanno dato:

V aria 26,85: T 21°,5; H 752°,5; V a 0° e 760 mm. = 24,07

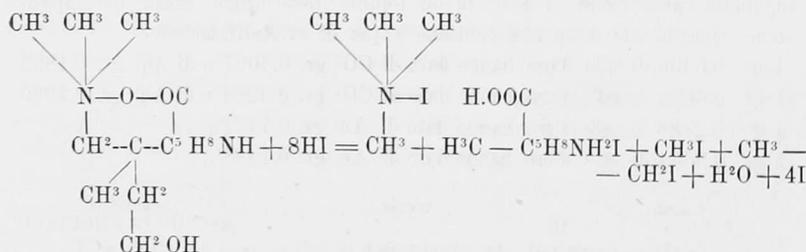
densità trovata	calcolata per CH ³ I
5,04	4,91

gr. 0,1168 di liquido bollente a 72° hanno dato:

V aria = 18,7: T = 21,5; H = 752,5; V a 0° e 760 mm. = 16,76

densità trovata	calcolata per C ² H ⁶ I
5,38	5,40

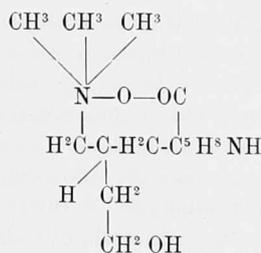
• Dai risultati ottenuti dalle esperienze avanti descritte si desume che la crisantemina per l'azione dell'acido jodidrico nelle descritte condizioni si scinde in joduro di tetrametilammonio, in jodidrato dell'acido metilpiperidincarbonico, in joduro di etile e joduro di metile, secondo la seguente equazione:



• Questa decomposizione della crisantemina, mentre dimostra evidentemente la presenza di un gruppo trimetilammonico ed il legame di esso

ad un metile della catena grassa, serve altresì a chiarire la costituzione della catena isoamilica. La dimostrazione di una catena derivante dal dime-tiletilmetano saldata ad un gruppo piperidinico chiarisce completamente la reazione che la crisantemina subisce per l'azione dell'idrato potassico da me descritta nella Memoria citata, per cui si ottiene trimetilammina, acido piperidincarbonico o l'acido γ -ossibutirico di Saytzeff e Frhüling.

« La reazione quindi sopradescritta non solo conferma, ma avvalorava sempre più la formola che io ho già assegnata alla crisantemina. Risultandomi però da ripetute esperienze che la crisantemina è completamente inattiva alla luce polarizzata, io preferisco dare ad essa la formola seguente:



la quale, mentre spiega ugualmente bene tutte le reazioni della crisantemina, nello stesso tempo chiarisce ancora meglio il comportamento fisico dell'alcaloide stesso.

« Io sto continuando lo studio di questo alcaloide, e le ricerche soprattutto su questo nuovo acido ottenuto metilpiperidincarbonico, arrecheranno certamente nuova luce alla costituzione della crisantemina ».

Chimica. — *Sopra gli Alcaloidi della Cannabis indica e della Cannabis sativa.* Nota del prof. F. MARINO-ZUCO e del dott. G. VIGNOLO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« La canapa comune o *Cannabis sativa*, pianta della famiglia delle urticacee (secondo altri delle cannabacee) rappresenta una specie volgarmente conosciuta per essere estesamente coltivata in Europa sia per le fibre tessili che per i semi oleosi. Nella Persia ed in molte altre regioni dell'Asia cresce spontaneamente, e si coltiva come droga, una pianta assai affine alla precedente chiamata canapa indiana o *Cannabis indica*. Per varie ragioni queste due piante vennero considerate da alcuni come specie distinte ⁽¹⁾. L'altezza

⁽¹⁾ Journal de Pharmacie et de Chimie. Suppl. 1, 15 October 1891. — F. A. Flückiger et D. Hanbury, *Histoire des Drogues*. Paris 1878.