

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

• E con ciò, per parte mia, ritengo chiusa la discussione.

• Aggiungo solamente che altre esperienze fatte per diverso scopo e che saranno pubblicate fra breve, conducono per via completamente diversa agli identici risultati già riferiti, sia per corpi compatti come per fasci di fili, senza bisogno di interrompere in alcun modo la continuità della sostanza di cui è formato il cilindro •.

**Fisica.** — *Formazione della cuprite nell'elettrolisi del solfato di rame.* Nota di Q. MAJORANA, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra gli alcaloidi della Cannabis indica e della Cannabis sativa* (1). Nota del prof. F. MARINO-ZUCO e del dott. G. VIGNOLO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Cannabis indica. La massa dei cloridrati ben secca ottenuta dalla Cannabis indica, nel modo descritto nella precedente Nota, si scioglie a caldo nella quantità minore possibile di alcool assoluto. Se la soluzione si lascia lentamente raffreddare, si ottengono dei cristalli piuttosto grandi e duri; se invece si distilla l'alcool fino a piccolo volume, si depongono dalla soluzione concentrata delle piccole fogliette bianchissime con splendore madreperlaceo. I cristalli ottenuti si spremono e si lavano con piccole quantità di alcool assoluto alla pompa e quindi si ricristallizzano dall'alcool assoluto. Questo cloridrato è solubilissimo nell'acqua fredda, poco nell'alcool assoluto freddo. Fonde a 249° in un liquido giallognolo con decomposizione: non contiene acqua di cristallizzazione. All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I gr. 0,1775 di cloridrato diedero di Aq. gr. 0,0803 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3215  
 II gr. 0,1886       "       "       di Aq. gr. 0,0873 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3411  
 I gr. 0,1151       "       "       di Az. cc. 8,3, T 23,2° e H. 763 mm.  
 I gr. 0,1118       "       hanno consumato di nitrato d'argento  $\frac{N}{10}$  c.c. 6,3

	trovato %		media	calcolato % per C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>2</sup> .H Cl (Trigonellina)	
	I	II		C	H
C	49.39	49.32	49.35	C	48.41
H	5.02	5.14	5.08	H	4.61
N	8.10		8.10	N	8.06
Cl	20.00		20.00	Cl	20.46

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della Regia Università di Genova.

« A riconferma della composizione del cloridrato, che, come dimostra l'analisi, non si trova ancora allo stato di perfetta purezza, sebbene la formula sia il risultato del calcolato più semplice, una porzione del cloridrato precedentemente analizzato venne trasformato in cloroaurato e questo, seguendo le indicazioni di Jahns nello studio sulla: *Trigonella foenum graecum* (1), cristallizzato dall'acido cloridrico diluito. Il cloroaurato si presenta al microscopio in fogliette a quattro lati: non contiene acqua di cristallizzazione; fonde a 198°, mentre per il cloroaurato purissimo di Trigonellina, Jahns otteneva per punto di fusione: 198°. L'analisi di questo cloroaurato puro ha dato: gr. 0,1340 di cloroaurato diedero di Au gr. 0,0552

trovato %		calcolato per C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>2</sup> . H Cl. Au Cl <sup>3</sup>	
Au	41.19	Au	41.20

« Le acque madri alcooliche dalle quali venne separato il cloridrato di Trigonellina, si concentrano a bagno maria e sul residuo si procede a frazionamenti ripetuti impiegando, separatamente, il cloruro mercurico, il cloruro d'oro e l'alcool assoluto.

« Nel processo di frazionamento col sublimato corrosivo il residuo delle acque madri alcooliche si precipita con soluzione satura di cloruro mercurico. Il cloromercurato ottenuto si purifica per cristallizzazioni ripetute dall'acqua bollente, si decompone poi con idrogeno solforato e così si ottiene un cloridrato, il quale si presenta ben cristallizzato ed incolore: è però deliquescentissimo: all'analisi ha dato i seguenti risultati:

I gr. 0,2788 di cloridrato diedero di Aq. gr. 0,2595, di CO<sup>2</sup> gr. 0,4458  
 II gr. 0,2862 " " di Aq. gr. 0,2628, di CO<sup>2</sup> gr. 0,4616  
 II gr. 0,3344 " " di cloruro d'argento gr. 0,3414

trovato %		media	calcolato % per C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NOCl (Colina)		
I	II		C	H	
C	43.60	43.98	43.79	C	43.01
H	10.30	10.20	10.25	H	10.03
Cl		25.23	25.23	Cl	25.44

« Per frazionamento della parte più solubile del cloromercurato si ottiene un cloridrato anch'esso cristallino e deliquescentissimo, il quale ha dato all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2647 di cloridrato diedero di Aq. gr. 0,2022 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3916

trovato %		calcolato % per C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NO <sup>2</sup> Cl (Muscarina)	
C	40.35	C	38.58
H	8.45	H	9.00

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vol. XVIII, pag. 2521.

• In un'altra estrazione le acque madri alcoliche da cui fu separata la Trigonellina furono svaporate a secchezza, e il residuo lasciato per 5 a 6 giorni nel vuoto sull'acido solforico sino a completo disseccamento; quindi il residuo completamente secco fu frazionato con alcool assoluto per cui si poterono ottenere due porzioni distinte, la prima e l'ultima deposta, lasciando in disparte una serie di porzioni intermedie. La prima parte ha dato all'analisi:

I gr. 0,3083 di cloridrato diedero di Aq. gr. 0,2819 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,4862  
 II gr. 0,2507 " " di Aq. gr. 0,2328 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3929

	trovato %		media	calcolato % per C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NOCl (Colina)	
	I	II		C	H
C	43.01	42.74	42.88	43.01	
H	10.15	10.31	10.23	10.03	

• L'ultima parte del frazionamento con alcool assoluto ha dato il risultato seguente:

gr. 0,2595 di cloridrato diedero di Aq. gr. 0,1969 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3717  
 gr. 0,2093 " " di cloruro d'argento gr. 0,20078

	trovato %	calcolato % per C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> N0 <sup>2</sup> Cl (Muscarina)	
		C	H
C	39.06	38.58	
H	8.43	9.00	
Cl	23.69	22.82	

• Con un terzo metodo il residuo ottenuto dalle acque madri alcoliche, dalle quali venne separato il cloridrato di Trigonellina, venne trasformato in cloroaurato, che fu quindi successivamente frazionato, mediante cristallizzazione, dall'acqua bollente. La parte più abbondante si presentava al microscopio in aggregati dendritici: fondeva a circa 245°, e dava all'analisi i seguenti risultati:

I gr. 0,5942 di cloroaurato diedero di Aq. gr. 0,1748 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,3025  
 gr. 0,3387 " " di Au gr. 0,1490  
 II gr. 0,3076 " " di Au gr. 0,1361

	trovato %		calcolato % per C <sup>2</sup> H <sup>14</sup> NOCl. Au Cl <sup>3</sup>	
	I	II	C	H
C	13.88		13.56	
H	3.26		3.16	
Au	43.96	44.24	44.36	

• La parte più solubile di sale d'oro proveniente dal frazionamento del cloroaurato primitivo era sempre in piccolissima quantità, e le determinazioni di oro che noi qui riportiamo, si riferiscono sempre a diverse estrazioni:

I gr. 0,3845 di cloraurato diedero di Au gr. 0,1643  
 II gr. 0,4177 " " di Au gr. 0,1778  
 III gr. 0,2785 " " di Au gr. 0,1195

	trovato %			media	calcolato per	
	I	II	III		C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NO <sup>2</sup> Cl. Au Cl <sup>3</sup> (Muscarina)	
Au	42.73	42.56	42.90	42.73	Au	42.81

« Dalle operazioni eseguite sul cloridrato greggio ricavato dalla *Cannabis indica*, risulta quindi identificata dapprima la Trigonellina. I frazionamenti eseguiti sul cloridrato residuo, tanto col bicloruro di mercurio e l'alcool assoluto, che col cloruro d'oro dimostrano in quantità prevalente e relativamente più grande delle altre basi, la Colina. Nella porzione poi più solubile dei cloridrati, tanto se proveniente dai frazionamenti col bicloruro di mercurio e col l'alcool assoluto, che col cloruro d'oro, si hanno valori abbastanza prossimi alla Muscarina. Questi dati chimici che dimostrano la presenza della Muscarina, trovano un perfetto riscontro nell'azione fisiologica del cloridrato stesso.

« *Cannabis sativa (Semi)*. Il processo di estrazione seguito per i semi fu quello già adoperato per la *Cannabis indica* con le esposte modificazioni. I risultati ottenuti riguardo agli alcaloidi dei semi della *Cannabis sativa* concordano con quelli pubblicati durante il corso di queste ricerche da Schulze e Frankfurt (1).

« Il cloridrato greggio che si ottiene dai semi per frazionamento col l'alcool assoluto, ha dato un primo cloridrato il quale presenta gli stessi caratteri del cloridrato di Trigonellina ottenuto dalla *Cannabis indica*. Questo cloridrato si presenta in pagliette madreperlacee solubilissimo nell'acqua; fonde a 250° decomponendosi: non contiene acqua di cristallizzazione. Ha dato all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,2067 di cloridrato diedero di cloruro di Argento gr. 0,166  
 gr. 0,2897 " " di Aq. gr. 0,1398 e di CO<sup>2</sup> gr. 0,5153  
 gr. 0,2786 " " di Az. c. c. 18,7. T 18°,3. H 759 mm.

	trovato %		calcolato % per	
			C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>2</sup> . HCl (Trigonellina)	
C	48.51		C	48.41
H	5.36		H	4.61
Az	7.72		Az	8.06
Cl	19.83		Cl	20.46

« Una parte del cloridrato precedente trasformato in cloroaurato fu cristallizzata dall'acido cloridrico diluito, secondo le indicazioni già riferite di

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1894-749.

Jahns; fonde a 198° e presenta al microscopio tutti i caratteri propri del cloroaurato di Trigonellina. Questo sale d'oro ha dato all'analisi:

gr. 0,2142 di cloroaurato diedero di Au gr. 0,0886

	trovato %	calcolato % per C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>2</sup> . HCl. Au Cl <sup>3</sup>
Au	41.36	41.20

« Le acque madri alcooliche svaporate lasciano un residuo deliquescente, il quale trasformato in cloroaurato presenta tutti i caratteri del sale d'oro di Colina, ma stante la piccola quantità di esso non si poterono eseguire determinazioni quantitative.

« *Cannabis sativa* (Cime). Dal cloridrato greggio ottenuto dalle cime della *Cannabis sativa* per frazionamento con alcool assoluto, noi ottenemmo un cloridrato cristallizzato in pagliette madraperlacee, molto somigliante al cloridrato di Trigonellina ma che all'analisi dava dei numeri molto discordanti tanto analizzando lo stesso cloridrato quanto il suo cloroaurato. Ricristallizzando però il sale d'oro dall'acido cloridrico, abbiamo potuto convincerci che esso era un miscuglio di sale di Trigonellina e di Colina. Difatti la parte meno solubile di sale d'oro presentava al microscopio lo stesso aspetto del cloroaurato di Trigonellina, fondeva a 198° e la misura dei valori angolari e degli angoli di estinzione di questi cristalli eseguita in cortesia dal prof. G. Negri, ci confermava gli stessi risultati. Nella soluzione cloridrica poi rimaneva una piccola quantità di cloroaurato di Colina.

« Alle acque madri alcooliche svaporate a piccolo volume si aggiunge un eccesso di etere solforico anidro, il quale precipita ancora una piccola quantità di Trigonellina: quindi eliminato il solvente, il residuo si trasforma in cloroaurato, il quale cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in bei cristalli, che, guardati al microscopio, hanno l'aspetto di aggregati dendritici. Ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I gr. 0,3370 di cloroaurato diedero di Au gr. 0,1488  
 II gr. 0,1133 " " di Au gr. 0,050

	trovato %		calcolato % per C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NOCl. Au Cl <sup>3</sup> (Colina)
	I	II	
Au	44.15	44.13	44.36

« Da quanto abbiamo finora esposto, viene dimostrato che tanto nelle cime della *Cannabis indica* quanto nelle cime e nei semi della *Cannabis sativa* esistono la Trigonellina e la Colina: nella *Cannabis indica* poi, oltre ai nominati alcaloidi, esiste in piccola quantità la Muscarina, la quale comunica all'estratto acquoso di detta pianta la sua azione tossica, come venne dimostrato sia coi dati chimici che con quelli fisiologici. E se il Warden e

Waddell (1) riscontrarono inattivo l'estratto acquoso solforico di *Cannabis indica*, come anche noi alcune volte potemmo osservare, ciò può dipendere da diverse cause come ad es. una possibile fermentazione subita dalla droga, per cui la Muscarina si è potuta trasformare o in Colina o in Betaina, basi entrambe relativamente innocue. Noi difatti potemmo sempre osservare che quando la droga è di bell'aspetto e ben conservata, il suo estratto acquoso è sempre energicamente attivo, risultato il quale è pienamente concordante con quello ottenuto da diversi autori. Se noi ora dai dati ottenuti vogliamo ritrarre qualche considerazione, allo scopo di spiegare quale sia l'influenza che le condizioni climatologiche esercitano sopra questa pianta, per cui in determinate regioni essa produce soltanto delle sostanze innocue, mentre in altre elabora prodotti tossici, noi troviamo nei dati chimici osservati una facile spiegazione.

« In condizioni normali esiste nelle canape la Colina, la quale può, per parziale ossidazione, cambiare il suo gruppo alcoolico in un gruppo aldeidico e trasformarsi così da una base innocua in un'altra potentemente tossica. E le condizioni del terreno e del clima facilitano questa trasformazione. E il fatto constatato da Warden e Waddell, e anche da noi, che cioè spesse volte la droga può essere innocua, può spiegarsi sia con una possibile fermentazione della droga stessa, ovvero meglio con la possibilità che la droga abbia vegetato in siti in cui la trasformazione della Colina in Muscarina non sia punto avvenuta. Ciò ha una conferma nel fatto che comunemente si osserva nelle regioni, ove su vasta scala si coltiva questa pianta: in mezzo alle piante di *Cannabis indica*, di forte azione tossica, si trovano sempre alcune le quali oltre a presentare una leggera modificazione nel loro abito esterno, sono ancora fisiologicamente poco attive.

« Così pure possiamo spiegare qualche caso di avvelenamento acuto per canapa nostrana, segnalatoci da alcuni autori, col supporre che condizioni speciali contribuiscono in questo raro caso a trasformare la Colina preesistente in detta pianta in Muscarina.

« Questo studio degli alcaloidi delle canape ci dà un bell'esempio dell'influenza delle condizioni climatologiche nella fisiologia vegetale ».

**Chimica.** — *Sulla stabilità delle immidi succiniche sostituite nell'azoto* (2). Nota di A. MIOLATI e di E. LONGO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Come uno di noi aveva accennato in una sua prima Nota su questo argomento, la velocità della decomposizione delle immidi d'acidi bibasici per

(1) Pharm. Journal and Transactions. (3) 15. 574 e Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1885.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma. 3<sup>a</sup> Comunicazione di A. Miolati, *Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici*. Vedi questi Rendiconti, vol. III, 1<sup>o</sup> sem., pag. 515 e 597 (1894).