

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

dove k è inferiore ad un termine assegnabile, ed ε svanisce col crescere infinitamente di m, n , con qualsiasi legge.

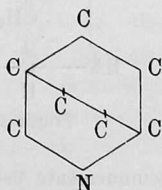
Di qui le faccie essendo in numero di $2mn$, e tutte eguali, si ha per area della superficie iscritta

$$2\pi hr \sqrt{1 + k \frac{n^2}{m^2} + \varepsilon}.$$

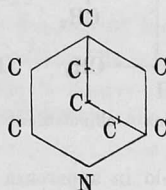
E, posto $n = \rho m^\sigma$, se ne ricava subito che il limite, col crescere infinitamente di m , sarà $2\pi hr$, se $\sigma = 1$, dipendente da ρ , se $\sigma = 2$, infinito, se $\sigma > 2$; che sono le ricordate conclusioni di *Schwarz*.

Chimica. — *Esperienze dirette a determinare la costituzione della tropanina e della granatanina per via crioscopica* (1). Nota di FELICE GARELLI, presentata a nome del Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di lavori pubblicati in questi due ultimi anni, Ciamician e Silber (2) hanno posto in rilievo la grande analogia che esiste fra gli alcaloidi del melagrano e quelli della serie tropinica: onde furono indotti ad ammettere vi sia fra essi anche somiglianza di struttura. I due schemi fondamentali che, secondo Merling, Ciamician e Silber, dovrebbero esistere in tutti i numerosi composti delle due serie, sarebbero i seguenti:



Schema delle basi tropiniche



Schema delle basi granataniche

Il prof. Ciamician mi ha incaricato di esaminare se, col mezzo di ben dirette determinazioni crioscopiche, si poteva trovare qualche fatto nuovo che portasse un contributo alla soluzione del problema ch'egli si è proposto.

Una simile ricerca non mi parve prematura, giacchè ormai con gran numero di esempi ho provato che l'analogia di costituzione fra un solvente e un corpo sciolto è uno dei primi fattori nell'indurre fra essi formazione di

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna, dicembre, 1896.

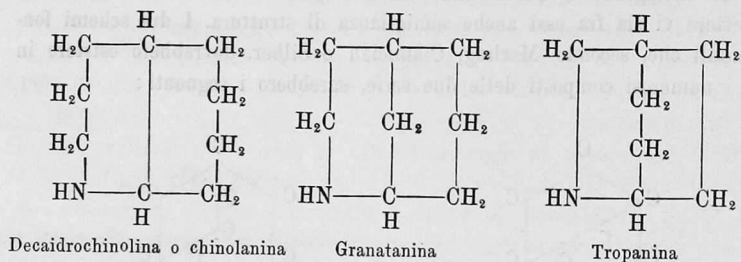
(2) Gazz. Chim. ital., vol. XXII, II, pag. 514; vol. XXIV, I, pag. 116, e II, pag. 350; vol. XXVI, II, pag. 141 e 160.

soluzione solida: dal che consegue quella caratteristica anomalia di comportamento crioscopico che trova la sua spiegazione nella teoria di van't Hoff.

Anzi, come il prof. Paternò (1) fin dal 1889 aveva saputo trar profitto dello speciale comportamento crioscopico degli acidi per dimostrare che l'acido deidroacetico non contiene carbossile, così io da più di tre anni (2) ho proposto di contribuire alla ricerca della costituzione dei corpi organici mercè lo studio di quelle altre anomalie, indipendenti dalla funzione chimica, dovute alla cristallizzazione del corpo sciolto col solvente. E fin d'allora in fatti, nel comportamento crioscopico normale della nicotina e della metanicotina in difenile ho trovato un nuovo argomento per dimostrare che questi alcaloidi non possono essere dipiridili idrogenati.

Ora volendosi assoggettare ad uno studio analogo le basi tropiniche e granataniche, si scorge subito che la tropanina e la granatanina, basi completamente idrogenate e senza catene laterali, sono i due composti che debbono essere scelti come punto di partenza.

Essi d'altra parte assomigliano moltissimo, per vari rispetti, alla decaidrochinolina di Bamberger e Langfeld (3); e le relazioni che passano fra i tre composti si scorgono meglio scrivendone le formole nel modo proposto da Ciamician e Silber



il quale è solo in apparenza diverso da quello comunemente usato.

Dai fatti fin qui scoperti si è indotti a ritenere, con quasi certezza, che la soluzione naftalica della decaidrochinolina dovrà congelare anormalmente. Ed infatti io ho trovato che i composti ciclici, completamente o parzialmente idrogenati, crioscopicamente mantengono le anomalie osservate in quei composti, pure ciclici, dai quali derivano per idrogenazione.

La pirrolina in soluzione benzolica è anormale quasi quanto il pirrolo, la piperidina lo è di più che non la piridina, il tetraidrocarbazolo sciolto in fenantrene ha comportamento analogo al carbazolo (4). Ora siccome la chi-

(1) Gazz. chimica, vol. XIX, pag. 674.

(2) " " " XXIII, pag. 365.

(3) Berichte, vol. XXIII pag. 1145.

(4) Gazz. chimica ital., vol. XXIII, II, pag. 354.

nolina, l'isochinolina, la tetraidrochinolina, presentano tutte, sciolte in naftalina, la tipica anomalia, così tutto fa credere che anche la decaidrochinolina seguirà una legge che, per quanto empirica, è ormai confortata da discreto numero di esperienze.

Ciò ammesso, era senza dubbio interessante studiare il comportamento crioscopico in naftalina delle altre due basi così simili alla decaidrochinolina anche nella costituzione, giacchè risultano tutte (supponendo vere le formole proposte da Merling, Ciamician e Silber) dalla coniugazione di due anelli esatomici fatta rispettivamente in posizione *orto*, *meta* e *para*.

È evidente, che dai risultati di tali esperienze, qualunque essi fossero, si potevano trarre argomenti in pro ed in contro delle vedute testè enunciate.

Perciò misi ogni cura per purificare la tropanina e la granatonina, ch'io ottenni seguendo esattamente il metodo di preparazione dato da Ciamician e Silber.

Le due basi libere sono alterabilissime, assorbono con straordinaria avidità l'acido carbonico e l'acqua, onde l'esecuzione delle misure crioscopiche presentava non poche difficoltà. Dopo molti tentativi ho trovato conveniente di operare così:

Dai carbamati delle due basi, ripetutamente purificati, mettevo in libertà gli alcaloidi e li estraevo con etere. Le soluzioni eteree, seccate su potassa fusa, concentrate a piccolo volume, erano introdotte in palloncino a distillazione frazionata e distillate in presenza di potassa ed in corrente di idrogeno puro e secco.

Raccogliero così, in apposito tubetto, la porzione di base che bolliva alla temperatura data dagli autori, e con tale porzione, mantenuta fusa nello stesso tubetto, scaldandola in bagno di glicerina e sempre in atmosfera di idrogeno, riempivo rapidamente un certo numero di bolle tarate identiche a quelle che servono per l'analisi elementare dei liquidi. Queste bolle, chiuse subito alla lampada e ripesate, venivano, a tempo opportuno, introdotte nell'apparecchio crioscopico ed ivi frantumate con l'agitatore. Noterò ancora che per evitare che nel tubo capillare delle bolle rimanesse sostanza, avevo scelto queste con tubo a diametro interno relativamente grande e di più, prima di introdurle nell'apparecchio, avevo cura di tagliare con lima la parte superiore di questo tubicino, là dove non vi era sostanza.

L'apparecchio crioscopico era il solito da me adoperato per le esperienze in naftalina, costituito cioè da un tubo largo e robusto senza appendice laterale. Le determinazioni furono eseguite con la massima rapidità ed in corrente di idrogeno. Poscia ho sperimentato il comportamento crioscopico della granatanina in benzolo e della tropanina in difenile, servendomi di bolle che erano state riempite insieme alle prime e nelle identiche condizioni.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Granatanina, $C_8H_{15}N = 125$

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare = 70.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,4413	0°,20	154,4
1,0713	0°,51	147,0
2,0047	0°,985	143,0
3,9192	1°,95	140,7

Solvente: *Benzolo*, depressione molecolare = 50

0,7939	0°,315	124,4
1,8450	0°,72	128,1

Tropanina, $C_7H_{13}N = 111$

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare = 70

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,3854	0°,20	134,9
0,559	0°,31	126,2 (1)
1,3355	0°,75	124,6
2,4674	1°,41	122,5
4,4674	2°,55	122,6

Solvente: *Difenile*, depressione molecolare = 80

0,7272	0°,525	110,8
1,7088	1°,175	116,3
3,7388	2°,505	119,4

L'anomalia della granatanina in naftalina è, come si vede, ben palese: si ha per questa soluzione l'ormai caratteristico diminuire dei pesi molecolari col crescere delle concentrazioni: fatto questo che costituisce una nuova prova dell'anomalia del congelamento e che dimostra che la causa di essa va ricercata solo nella cristallizzazione di sostanza sciolta col solvente.

Invece, in soluzione benzolica, si ottengono numeri normali che crescono con l'aumentare della concentrazione. Ciò fa risaltare viemmeglio l'anomalia della soluzione naftalica, e prova d'altra parte che operando nel modo da me seguito si ottiene realmente la granatanina pura ed esente di acido carbonico e di umidità.

Parimenti anche la tropanina in soluzione naftalica è anormale, e l'anomalia si esplica nel solito modo, benchè in grado minore. Ma pure essa risulta provata all'evidenza, quando si confrontino i numeri trovati in naftalina con quelli ottenuti in difenile.

(1) Questa determinazione, fu la prima che venne eseguita e con base forse non perfettamente pura.

Io, anzi, dò una speciale importanza alle determinazioni fatte in questo solvente che fu scelto ad arte, perchè ha punto di fusione poco diverso da quello della naftalina e perchè esso pure sublima.

Le condizioni delle esperienze vengono così ad essere quasi identiche ed esse si possono confrontare con maggior sicurezza.

Tale prova di confronto impedisce per esempio di attribuire l'anomalia della tropanina alla volatilità della base facilitata dal passaggio della corrente di idrogeno: se ciò fosse, il fenomeno si sarebbe ripetuto anche in soluzione di difenile.

Avrei voluto sperimentare in questo solvente anche la granatanina, ma il materiale mi fece difetto: per la stessa ragione non ho potuto sperimentare con altri solventi, nè eseguire lunghe serie di determinazioni, fino a concentrazioni elevate. Queste, del resto, non avrebbero avuto per me nessun interesse e d'altra parte sarebbero state poco attendibili, giacchè dopo quattro o cinque determinazioni le basi si alterano e le soluzioni si colorano lentamente.

Mi duole pure non aver potuto sperimentare con la decaidrochinolina, ch'io non ho potuto procurarmi. Questa base sarà molto probabilmente ancora più anormale delle altre due; giacchè dalla decaidrochinolina alla tropanina l'analogia di costituzione con la naftalina decresce gradatamente.

Con le esperienze descritte in questa Nota credo di aver provato, in modo non dubbio, che la granatanina e la tropanina in naftalina congelano anormalmente per effetto di separazione di soluzione solida.

Questo interessante comportamento mi sembra costituire una nuova, significativa prova dell'esattezza delle formole genialmente proposte dal Merling per le basi tropiniche e felicemente estese da Ciamician e Silber a quelle granataniche: e mi sembra inoltre che il concetto ch'io ho espresso in un precedente lavoro, già citato, abbia avuto per la prima volta un'applicazione positiva.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

J. MOROSOW. *Postulat d'Euclide comme une propriété d'espace à trois dimensions.* Presentata dal Segretario BLASERNA.

P. B.
