

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

Qui torna a proposito ricordare che allorquando feci, nel 1890, le determinazioni magnetiche a Tunisi ed a Malta, avevo cercato di dedurre le differenze fra gli strumenti italiani ed i francesi, riferendomi alle misure eseguite dal Moureaux in quegli stessi luoghi, pochi anni prima. Tali confronti, a cui già sopra ho alluso, diedero le seguenti differenze:

nella declinazione . . .	+ 6',2	(Roma-Parc St.-Maur)
nell'inclinazione . . .	+ 1',8	"
nella forza orizzontale.	— 0,00021	(¹) "

Questi numeri sono diversi da quelli trovati ora a Parc Saint-Maur; ma di ciò non è a farsi meraviglia, dovendosi riflettere che le determinazioni mie e del Moureaux a Tunisi ed a Malta, oltre all'essere state fatte in punti, bensì vicini, ma non identici, non furono contemporanee; e perciò io, in mancanza dei dati di variazione precisi forniti da un osservatorio, ho dovuto riportarmi alla medesima epoca delle misure del Moureaux, valendomi di coefficienti di variazione annuale che solo approssimativamente ero in grado di conoscere. Ciò scema di molto la fiducia nei risultati di quei primitivi confronti; mentre nessuna obbiezione può sollevarsi a riguardo delle attuali osservazioni di Parc Saint-Maur.

In un'altra prossima Nota darò i risultati dei confronti di Kew.

Chimica. — *Studi intorno alla costituzione degli alcaloidi del melagrano* (²). Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (³).

Le ricerche più recenti sugli alcaloidi della tropina hanno condotto ad una modificazione delle idee che si avevano intorno alla costituzione di questa

(¹) V. a pag. 26 della Memoria testè citata, dove, per la differenza in H, sta però scritto il numero — 0,00088. Ma dopo di quell'epoca il Moureaux, in seguito a nuove e più precise indagini sul coefficiente magnetometrico del suo apparecchio ed all'introduzione della correzione per l'induzione ne' suoi calcoli, ha riconosciuto che tutti i suoi valori dati precedentemente per l'intensità orizzontale devono essere diminuiti della quantità 0,00067; il che riduce a solo — 0,00021 la differenza in H risultante dai nostri confronti di Tunisi e di Malta.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna, marzo 1899.

(³) Le ricerche descritte in questa Nota sono state incominciate dal dott. Silber e da me e continuate poi dal dott. Piccinini, che si è pure assunto il compito di proseguire nello studio di questo argomento in modo da esaurirlo.

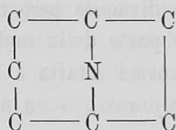
Colgo poi questa occasione per rendere noto un fatto che ha qualche interesse per la storia delle basi tropiniche, senza però volere fare in questo modo un reclamo di priorità. Riscaldando l'acido tropinico con acido jodidrico e fosforo, noi abbiamo ottenuto, tempo fa, una base della composizione della piperidina. Questa base non è altro che la n-metilpiperolidina. Noi avevamo riconosciuta la natura di questo alcaloide ancor prima

categoria di alcaloidi; R. Willstätter ha dimostrato alcuni mesi or sono ⁽¹⁾ che il chetone derivante dalla tropina, il tropinone, contiene la catena:

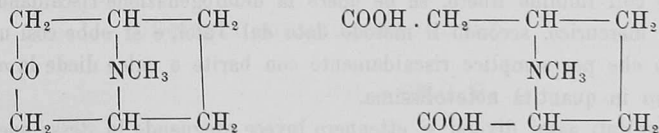


e che l'acido tropinico, principale prodotto di ossidazione della tropina, può dare per apertura semplice del nucleo con eliminazione dell'azoto, una catena normale di sette atomi di carbonio.

Questi fatti che non si possono in verun modo accordare colla vecchia formola del Merling, trovano invece una completa spiegazione, quando si ammetta che la molecola degli alcaloidi tropanici contenga un sistema risultante dalla combinazione di un nucleo pirrolidinico con uno piperidinico, coll'azoto e due atomi di carbonio in comune. Lo schema seguente, proposto dal Willstätter, rappresenta appunto un tale sistema e dimostra anche, come la molecola delle basi tropaniche possa considerarsi come derivante da una catena cicloeptanica, contenente un ponte costituito dall'azoto:



Al tropinone e all'acido tropinico sopracitati, spettano quindi le formole seguenti:



È noto che la somiglianza di proprietà esistente tra gli alcaloidi del gruppo tropanico e granatanico è di tal natura da non poter essere spiegata che con formole di costituzione dello stesso genere; queste analogie si sono ora accrese ancor più pel fatto che in seguito ad esperienze che saranno

che si sapesse che le basi tropaniche contengono il nucleo pirrolidinico, ma diverse circostanze ci impedirono di pubblicare il risultato definitivo di queste ricerche. Lo facciamo ora anche perchè alla base in questione noi avevamo attribuito da principio una costituzione non bene definita, cioè solamente quella di un'ammina terziaria.

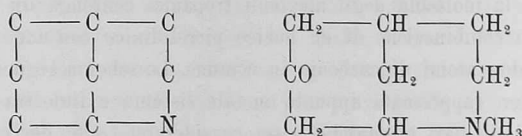
G. CIAMICIAN.

(1) Berl. Ber. 30, 731, 2679; 31, 1534. 2498.

descritte in questa Nota, è ormai dimostrato che anche nella *metilgranatonina* esiste la catena caratteristica riscontrata nel tropinone



Lo schema proposto da Ciamician e Silber per rappresentare la costituzione delle basi del melagrano e la formola stessa da loro attribuita alla metilgranatonina, sono sufficienti a spiegare la reazione ora citata, come risulta dai simboli seguenti (1):



Schema delle basi del melagrano.

Metilgranatonina.

In seguito a questi fatti è divenuto però necessario il provare, in modo diretto e semplice, che quella parte della molecola della metilgranatonina che resiste all'ossidazione e trovasi intatta a formare il nucleo azotato dell'acido *metilgranatico* (*omotropinico*), è un nucleo piperidinico e non pirrolidinico.

A questo scopo, onde toglier di mezzo il metile unito all'azoto, che avrebbe posto un grave ostacolo alla trasformazione desiderata, si preparò l'acido *granatico*, ossidando la *granatolina* (2) con acido cromico. Avuto l'acido coll'immino libero, se ne operò la deidrogenazione riscaldandolo con acetato mercurico, secondo il metodo dato dal Tafel, e si ebbe così un acido piridico che per semplice riscaldamento con barite o calce diede la *α-metilpiridina* in quantità notevolissima.

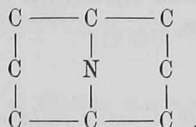
Risultati assai diversi si ottennero invece eseguendo la stessa operazione sull'acido nortropinico, il quale è il perfetto analogo del granatico. Ossidandolo col metodo di Tafel, non si potè trarne alcuna traccia di basi piridiche e si ebbe soltanto una notevole massa di prodotti resinosi di natura manifestamente pirrolica, perchè bolliti con acqua, comunicarono ai vapori di questa la proprietà di arrossare il fuscello d'abete intriso nell'acido cloridrico. Resta quindi dimostrato che gli alcaloidi granatanici debbono considerarsi come derivati piperidinici puri.

Le proprietà così somiglianti delle due serie di basi potrebbero però trovare una rappresentazione schematica più fedele, quando si ammettesse

(1) G. Ciamician e P. Silber. Gazz. Chim. 26, II, 157; Berl. Ber. 29, 481.

(2) G. Ciamician e P. Silber. Gazz. Chim. 24, I, 116.

che il nucleo degli alcaloidi del melograno contenesse lo scheletro rappresentato dal simbolo seguente:

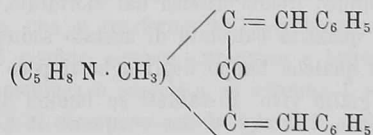


Questa modificazione non è, per dir vero, richiesta dai fatti attualmente noti, i quali possono essere completamente spiegati anche con la formola fino ad ora in uso e citata più sopra parlando della metilgranatonina, ma, se si tien conto delle analogie più volte citate, colle basi tropaniche, si vede che il cangiamento proposto deve corrispondere, con grandissima probabilità, al vero; perciò, allo scopo di decidere la questione, si sono già intraprese, in questo laboratorio, le opportune ricerche. La nuova formola lascierebbe intravedere una quantità di conseguenze interessantissime, tra cui l'esistenza di un anello di 8 atomi di carbonio che farebbe riscontro a quello di 7 già trovato dal Willstätter nella tropina e nei suoi derivati. Essa naturalmente starebbe, al pari dell'antica formola, in perfetto accordo anche colle esperienze crioscopiche eseguite da F. Garelli (1), giacchè le sue relazioni colla naftalina non sono essenzialmente cangiate.

I.

Condensazione della benzaldeide colla metilgranatonina.

Dibenzilidenmetilgranatonina.



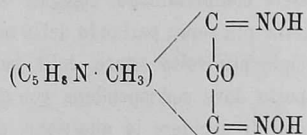
Saturando con acido cloridrico gassoso una miscela di metilgranatonina (1 mol.) e benzaldeide (2 mol.) sciolte in aceto acetico glaciale, si osserva dopo qualche ora la separazione di una massa gelatinosa gialla costituita dal cloridrato del prodotto di condensazione; per isacciare l'acido acetico eccedente e la benzaldeide, si evapora tutta la massa a b. m. fino a siccità; si scioglie quindi il residuo in alcool e si scompone con la quantità necessaria di soda. Operando a caldo, si ha una soluzione alcoolica del nuovo

(1) Berl. Ber. 29, 2972; Gazz. Chim. 27, 384.

prodotto, la quale per concentrazione e raffreddamento deposita dei cristallini prismatici di color giallo chiaro, fondenti a 200°. All'analisi dà numeri corrispondenti alla formola soprascritta. Si scioglie in acido solforico con colorazione rosso ranciato.

Azione del nitrito d' amile sulla metilgranatonina.

Diisonitrosometilgranatonina.



Si tratta una soluzione di metilgranatonina in alcool saturo di acido cloridrico, con la quantità calcolata di nitrito d' amile, a freddo. Nei primi istanti si ottiene un liquido limpido colorato in giallo bruno; ben tosto però questa colorazione sparisce, il liquido si intorbida e deposita una abbondante quantità di cristallini microscopici colorati in giallo chiaro. Se si completa la precipitazione aggiungendo dell'etere anidro, in cui il cloridrato del prodotto di condensazione è insolubile, si ottiene un rendimento corrispondente al teorico.

Questo sale si scioglie notevolmente nell'acqua bollente ed alquanto meno a freddo; si ha puro per cristallizzazione dall' alcool bollente diluito, da cui depositasi in prismetti giallicci che si scompongono tra 240°-250° con svolgimento di gas.

Il derivato diossimico libero ottiene dal cloridrato, trattandone la soluzione acquosa colla quantità calcolata di acetato sodico. Il liquido imbrunisce e deposita dopo qualche tempo degli aghetti poco solubili nell' acqua a freddo, colorati in giallo vivo. Riscaldati su lamina di platino deflagrano vivamente.

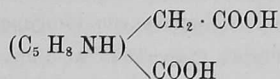
II.

Ossidazione della granatolina con acido cromatico.

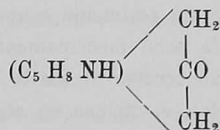
Acido granatico e granatonina.

L'ossidazione della granatolina con acido cromatico si svolge più o meno completamente a seconda delle condizioni in cui la reazione si verifica. Il massimo effetto si riscontra impiegando un forte eccesso di ossidante e ri-

scaldando energicamente; per tal modo il prodotto principale è costituito dall'acido granatico:



Se invece l'operazione si effettua con poco ossidante e lieve riscaldamento, si ottiene di preferenza il termine intermedio tra l'alcool e l'acido, cioè il chetone corrispondente alla metilgranatonina, la *granatonina*:



Quest'ultimo corpo non ha grande importanza relativamente allo scopo della presente ricerca; perciò mi limiterò a dire di esso che è una base fornita di caratteri simili a quelli della piperidina. Il suo cloroplatinato fonde a 240° con scomposizione e il carbonato a 128° circa. Come base secondaria dà un nitrosoderivato fondente a 199°. Anche essa contiene la catena caratteristica della metilgranatonina e del tropinone, e fornisce, per condensazione colla benzaldeide, un derivato *dibenzalico*.

L'*acido granatico* si prepara facendo bollire energicamente per due ore una miscela composta di 16 gr. di granatolina, 64 di anidride cromica, 88 di acido solforico e 1300 di acqua. Completata la reazione si toglie l'eccesso di acido cromatico con anidride solforosa e si precipita il cromo con ammoniaca all'ebollizione. I filtrati si concentrano nel vuoto fino a siccità e si sottopone il residuo ben secco ad un'accurata estrazione con alcool assoluto ammoniacale. Si ha così la soluzione alcoolica del sale ammoniacale dell'acido granatico, che si trasforma nel sale baritico, eliminando l'alcool e facendo bollire il residuo, sempre sciropposo e bruno, con acqua di barite. Quando tutta l'ammoniaca è scacciata, si elimina l'eccesso di barite con anidride carbonica e si scompone con la quantità necessaria di acido solforico il sale baritico ottenuto. Il liquido filtrato deposita per conveniente concentrazione, l'acido granatico in cristallini incolori prismatici fondenti a 270° con rammollimento verso 265°.

Nelle acque madri si riscontra sempre una certa quantità di *granatonina*.

Deidrogenazione dell'acido granatico con acetato mercurico.

Si fa una miscela di 1 gr. di acido granatico con 20 gr. di acetato mercurico e si introduce in un tubo resistente con 10 cc. di acido acetico al 40 per cento. Si chiude il tubo e si riscalda a 150°-160° per 6 ore. Dopo

completo raffreddamento, aprendo il tubo si riscontra una lieve pressione e si trova nel liquido un notevole deposito di mercurio. Riprendendo con acqua la massa, trattando la soluzione con idrogeno solforato e filtrando, si elimina tutto il sale minerale; evaporando a b. m. fino a siccità il filtrato, si elimina l'acido acetico; così operando si ottiene finalmente un residuo cristallino deliquescente, che non fonde neppure a 250°, e che deve essere costituito in massima parte da un'acido piridico e in parte da acido granatico inalterato, perchè dà all'analisi dei numeri che si avvicinano soltanto approssimativamente a quelli richiesti dalla teoria per un acido piridin-carbon-acetico. Che questo acido sia realmente contenuto nel prodotto cristallino sopramenzionato non è da porsi menomamente in dubbio, giacchè mescolando tutta la massa ad un eccesso di barite caustica e distillando con precauzione in stortina di vetro, si ottiene un olio basico che ha tutte le proprietà dell'*α-metil-piridina*. Esso si scioglie per intero nell'acido cloridrico e dà con cloruro d'oro un cloroaurato in aghetti gialli fondenti a 186°-188°. Questo cloroaurato fornisce all'analisi i numeri seguenti.

In cento parti di sostanza:

Trovato	Calcolato per C ₆ H ₅ NAuCl ₄
C . . 16,46	16,86
H . . 2,28	1,85

Dal cloridrato si può pure ottenere con facilità un picrato cristallizzabile dall'acqua in lunghi aghi gialli fondenti a 165°-166°.

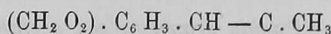
Il cloroaurato di *α-metilpiridina* fonde secondo Collie e Myers (Journ. of the Chem. Soc. 61, 727) a 183°-184°; il picrato a 169°-171°, pure secondo gli stessi autori. Ladenburg e Lange trovarono per lo stesso picrato il punto di fusione 165° (1).

Chimica. — *Sopra alcuni nitrocomposti non saturi.* Nota del dott. A. ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Qualche anno fa, partendo dal nitrosito dell'isosafrolo, io ho ottenuto un composto al quale, con grande probabilità spetta la struttura:



Altre formole quale per es.



(1) Lieb. Ann. 247, 7.