

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

formata da listerelle feldspatiche, che per avere caratteri comuni a quelli propri di alcuni interclusi si debbono probabilmente riferire all'albite. Tra queste listerelle si interpongono innumerevoli granuletti di feldspato, in prevalenza, e di quarzo fra loro commisti.

Chimica. — *Sulla scissione dell'acido isosantonoso inattivo nei suoi antipodi.* Nota di A. ANDREOCCI e P. ALESSANDRELLO (1), presentata dal Socio CANNIZZARO.

Abbiamo creduto opportuno, per lo studio della stereoisomeria degli acidi santonosi, di tentare la scissione negli antipodi dell'acido isosantonoso inattivo, cristallizzato in piccoli prismi duri e fusibile a 153°-155°, ottenuto la prima volta da S. Cannizzaro e G. Carnelutti (2), ed in seguito riconosciuto da uno di noi (3) per una modificazione racemica.

Dei metodi generalmente usati per scindere i racemi abbiamo preferito d'impiegare gli alcaloidi, piuttosto che il *Penicillium Glaucum*, essendo gli acidi santonosi antisettici. A tal fine abbiamo usata la cinconina e ci siamo messi nelle condizioni come se l'acido *levo* santonoso fosse ancora sconosciuto.

Si sono sciolti in alcool a 90° e bollente gr. 8,5 di acido isosantonoso inattivo, preparato da Cannizzaro e Carnelutti, e gr. 10,7 di cinconina; quantità corrispondenti a $C_{15}H_{20}O_3$ (acido santonoso) e a $C_{19}H_{22}N_2O$ (cinconina). Per raffreddamento, dopo aggiunta di un cristallino di destrosantonato di cinconina, ottenuto in precedenza coll'acido destro (4), e per svaporamento spontaneo, si ebbero tre frazioni di cristalli ed un residuo sciropposo, che non volle cristallizzare anche se ripreso più volte con un po' di alcool.

Abbiamo decomposto separatamente con un leggero eccesso di acido solforico diluito (1 a 20) la prima frazione cristallizzata ed il residuo sciropposo, e poi con etere si estraevano gli acidi santonosi. La miscela di acidi santonosi provenienti dalla prima porzione cristallizzata (5) (che pesava gr. 2,75) polverata e seccata a 100°, rammolliva a 153°, fondeva a 165° ed avea un

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica di Catania.

(2) Gazz. Chim. Ital. Vol. XII, pag. 400-401.

(3) A. Andreocci, *Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine.* Atti della R. Accademia dei Lincei. Memorie della Classe di scienze fisiche, serie 5^a, vol. II.

(4) Il destrosantonato di cinconina (ottenuto per diluizione moderata con acqua bollente e per raffreddamento della soluzione alcoolica fatta colla miscela equimolecolare di acido destro e cinconina), si depone in piccoli cristalli solubili nell'alcool, poco nell'acqua e nell'etere, fusibili a 198° con leggera alterazione.

(5) La composizione di questa frazione corrisponde approssimativamente a quella di un monosantonato di cinconina, poichè si ebbero circa gr. 1 di miscela di acidi santonosi, e gr. 1,4 di cinconina.

potere rotatorio specifico in alcool concentrato per $(\alpha)_D$ di $+48$; con un'altra cristallizzazione dall'alcool siamo riusciti ad avere dell'acido destrosantonoso abbastanza puro, in aghetti sottili fusibili a 176° - 177° ed aventi un potere rotatorio di $+73$. E ricristallizzato ancora una volta fonde a 178° - 179° .

Infatti l'acido destro santonoso purissimo cristallizza in aghetti leggeri, fusibili tra 179° - 180° ed ha in alcool assoluto un potere rotatorio di $+74$.

La miscela di acidi santonosi (gr. 1,418) fornitaci dal residuo sciropposo rammolliva a 161° , fondeva a 167° , ed aveva un potere rotatorio in alcool concentrato di -48 . Ricristallizzata dall'alcool fornì dell'acido levosantonoso sufficientemente puro cristallizzato, in aghetti leggeri fusibili a 178° - 179° , e con un potere rotatorio in alcool concentrato di -74 . E ricristallizzato ancora una volta dall'alcool si ebbe purissimo, fusibile a 179° - 180° .

Difatti l'acido levosantonoso purissimo cristallizza in aghetti leggeri fusibili a 179° - 180° , ed ha in alcool assoluto un potere rotatorio di -74 .

Per riconfermare che dalla frazione sciropposa si era ottenuto acido levosantonoso, abbiamo voluto con questo ricostruire l'acido isosantonoso colla quantità equimolecolare di acido destro ottenuto per riduzione della santonina. Il racemo che ne risulta è identico all'acido isosantonoso di Cannizzaro e Carnelutti.

Da ciò si deduce che nella prima frazione cristallizzata si accumula il sale di cinconina dell'acido destro, e nell'ultimo residuo sciropposo il sale di cinconina dell'acido levo. Ciò ci spiegherebbe anche perchè non siamo riusciti più tardi ad avere cristallizzato il sale di cinconina dell'acido levo; infatti tutte le volte che si è svaporato, o diluito con acqua, o con etere la soluzione alcoolica di questo sale, sempre si è ottenuto una massa vischiosa, che poi è divenuta dura ed amorfa. Sembra che il sale di cinconina dell'acido levo con più difficoltà passa dalla modificazione amorfa vischiosa, a quella cristallina.

Abbiamo anche intrapreso delle ricerche per scindere l'acido isosantonoso inattivo, mediante saturazione parziale colla cinconina; e già siamo riusciti, per diluizione della soluzione alcoolica della miscela di gr. 2,46 di acido isosantonoso, e di gr. 1,46 di cinconina con venti volumi di etere, ad avere una prima frazione di cristalli (gr. 0,853), che si trovarono in gran parte costituiti del sale di cinconina dell'acido destro. Infatti la miscela di acidi, che si ottiene dalla decomposizione di questi cristalli, fonde fra 172° - 176° , ha un potere rotatorio di circa $+60$; e con una sola cristallizzazione dall'alcool, ci ha dato dell'acido destrosantonoso purissimo, fusibile a 179° - 180° .

Abbiamo abbandonato a lento svaporamento la soluzione eterea restata, per poi ricercare l'acido levo. Però da questi primi risultati possiamo arguire che colla saturazione parziale si arriva, per lo meno, ad avere una separazione più netta per l'acido destro.

Concludiamo infine, che per mezzo della cinconina si può facilmente scindere l'acido isosantonoso inattivo nei suoi antipodi levo e destro.

Tale scissione rappresenta il primo tentativo riuscito per la decomposizione, nei rispettivi antipodi, di una modificazione inattiva appartenente al gruppo della santonina.

A noi questa scissione servirà di guida per tentare quella, se è possibile, dell'acido desmotroposantonoso levogiro, per mezzo della cinconina, o di altri alcaloidi; colla speranza di poter stabilire se quest'acido desmotroposantonoso (1) è uno dei quattro isomeri attivi previsti dalla teoria, oppure un racemo parziale scindibile.

Fisiologia. — *Sulle proprietà dei nucleoproteidi.* Nota del dott. FILIPPO BOTTAZZI, presentata dal Socio LUCIANI.

L'azione fisiologica dei nucleoproteidi degli organi è stata finora più intuita che dimostrata. Due sole proprietà finora sono state loro attribuite: quella di provocare la coagulazione intravasale del sangue (Halliburton) (2), in certi animali (con le conseguenze teoriche che da questo fatto si possono trarre a lumeggiare la dottrina della coagulazione del sangue), e quella di produrre delle ossidazioni di sostanze facilmente ossidabili aggiunte alle loro soluzioni alcaline (Spitzer) (3).

Ciò è evidentemente troppo poco per le sostanze che costituiscono la maggior parte in peso del residuo secco delle cellule viventi. Onde io scrissi, guidato da considerazioni puramente teoriche, che, in generale, i nucleoproteidi debbono avere una grandissima importanza nella fisiologia cellulare, « Corpi straordinariamente complessi e labili, sono forse essi che compiono le meravigliose operazioni chimiche » (4) ... svolgentisi nell'organismo vivente.

Per dare una base sperimentale a queste considerazioni, ho intrapreso una serie di ricerche, di cui comunico ora i primi risultati.

Qui mi limito ad annunciare i fatti osservati, astenendomi dal discuterli e dal metterli a raffronto con altri risultati, ottenuti in esperienze diverse da altri autori, e che possono avere analogie coi primi. Ciò farò in seguito.

1. Metodo d'estrazione del nucleoproteide.

L'organo freschissimo (2-3 ore dopo la morte dell'animale, al più tardi) è tagliato in grossi pezzi, e questi son lavati e strizzati a lungo in soluzione 1 % di NaCl, per liberarli dal sangue. Quando il liquido di lavaggio rimane af-

(1) A. Andreocci, Memoria sopra citata.

(2) Journ. of Physiology, vol. XVII, pag. 135-173 e vol. XVIII, pag. 306-318. Vedi anche: Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. XVIII, pag. 57-59.

(3) Pflüger's Arch., Bd. LXVII, pag. 615.

(4) Filippo Bottazzi, Chimica fisiologica, vol. I, pag. 89. Milano 1898.