

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

rare la somma delle basi delle valli; ed infatti sia $\Theta(y, x)$ una funzione che goda delle seguenti proprietà

$$\Theta(y, x) = \begin{cases} 0 & \text{per } y < x \\ 1 & \text{per } y > x \end{cases}$$

« Non vi è nessuna difficoltà a costruirla analiticamente (il valore per $y = x$ può essere qualunque). Allora la somma delle basi delle valli corrispondenti all'ordinata y sarà

$$\int_0^l \Theta(y, f(\eta)) d\eta$$

onde l'equazione della curva ordinata sarà

$$(A) \quad x = \int_0^l \Theta(y, f(\eta)) d\eta.$$

« Se prendiamo, per esempio, (Riemann, Partielle Diff. § 14)

$$\Theta(y, x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{sen} [(y-x)\xi]}{\xi} d\xi$$

otterremo

$$(B) \quad x = \frac{l}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^l d\eta \int_0^\infty \frac{\text{sen} [(y-f(\eta))\xi]}{\xi} d\xi$$

« O sotto la forma (A) o sotto la forma (B) abbiamo quindi l'equazione della curva ordinata in tutti i casi almeno, in cui la funzione da ordinarsi $f(x)$ è continua, senza tratti d'invariabilità e con un numero finito di oscillazioni.

« affino V. VOLTERRA ».

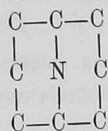
Chimica. — *Studi intorno alla struttura degli alcaloidi del melagrano* (1). Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In una Nota inserita nei Rendiconti di questa Accademia nell'aprile scorso (2), discutendo i risultati di una serie di esperienze dimostranti in modo sicuro che la parte resistente all'ossidazione nella molecola della *metilgranatonina*, altro non è che un nucleo piperidinico, ebbi occasione di far notare che la estrema somiglianza di proprietà degli alcaloidi della serie

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna. Agosto 1899.

(2) V. questi Rendiconti, vol. VIII, 1° sem., pag. 392.

tropanica e granatanica avrebbe potuto schematicamente rappresentarsi con maggior fedeltà, ammettendo che nelle basi del melagrano esista un nucleo rappresentabile collo schema seguente:

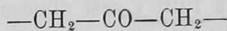


Le ricerche che ho eseguito in questi ultimi mesi e che sto per riferire, hanno dato risultati che stanno in perfetto accordo con quest'ultima formola, mentre si scostano notevolmente da tutto quanto poteva prevedersi coll'aiuto dell'antica. Nello stesso tempo mi sono occupato dello studio di un caso di isomeria che viene a restringere ancor più i legami di analogia cogli alcaloidi tropanici e ad accrescere il numero ancora relativamente limitato dei fenomeni noti di isomeria nella serie piperidinica.

I.

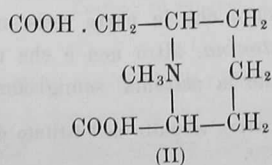
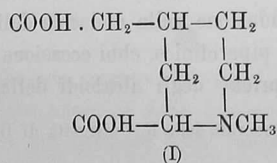
Acido suberico normale dal metilgranatico.

Dalle ricerche di G. Ciamician e P. Silber (1), risulta che tanto dalla *metilgranatonina* come dall'alcool corrispondente (*metilgranatolina*), si produce per ossidazione uno stesso acido bicarbossilico, l'*acido metilgranatico* od *omotropinico*, il quale proviene dalla apertura del cosiddetto *ponte*



che funge da sostituito del nucleo piperidinico in tutti questi alcaloidi, per ossidazione del carbonile e di uno dei gruppi metilenici vicini in carbossili.

L'acido metilgranatico contiene adunque lo stesso numero di atomi di carbonio che l'alcaloide da cui deriva; per di più in esso è contenuto pure intatto il nucleo piperidinico metilato all'azoto, come risulta dalle ricerche recentemente pubblicate (2). Esso perciò dovrà essere rappresentato con lo schema I, se la struttura degli alcaloidi del melagrano corrisponde alla formola che è stata in vigore fino ad oggi, ovvero collo schema II se la struttura delle basi in questione corrisponde realmente a quella indicata in principio di questa Nota:



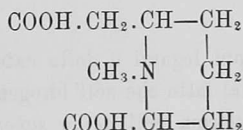
(1) Gazz. chim. XXVI, II, 141.

(2) V. questi Rendiconti, vol. VIII, 1° sem., pag. 392.

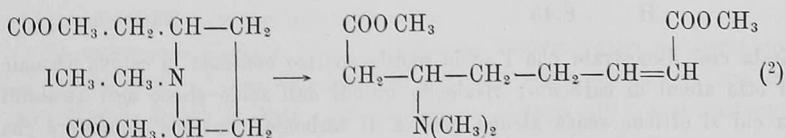
Il problema si riduceva adunque ormai a stabilire se l'acido metilgranatico deriva dalla metilpiperidina per sostituzione nelle posizioni α - γ ovvero α - α' .

Oggi questa questione è risolta in favore della seconda ipotesi, per mezzo di quello stesso metodo di ricerca che condusse il Willstätter (1) alla esatta definizione della struttura dell'acido tropinico. Infatti, eliminando l'azoto dall'acido granatico col metodo dell'Hofmann e riducendo il prodotto finale della reazione, ottenni l'acido *suberico normale*; questo fatto dimostra che nell'acido granatico deve esistere un aggruppamento capace di dar origine ad una catena normale di otto atomi di carbonio.

A questa condizione ed all'altra non meno importante di rappresentare l'acido metilgranatico come derivato della *n*-metilpiperidina, risponde soltanto lo schema nuovamente proposto che qui trascrivo:



L'assieme delle reazioni che conducono dall'acido granatico al suberico, non è per nulla complicato e ricorda in ogni sua fase l'analogo processo conducente dall'acido *tropinico* al *pimelico normale*. Ho sottoposto il *jodometilato dell'etere dimetilico dell'acido metilgranatico* all'azione del carbonato potassico in soluzione acquosa calda; in queste condizioni il jodometilato stesso, che è un corpo cristallino, incolore, fondente a 167°, subisce una scissione intramolecolare, per cui il nucleo piperidinico si apre dando origine all'etere dimetilico di un acido alifatico non saturo, amidato, che si può chiamare *acido dimetilgranatenico*; il processo può esser rappresentato nel seguente modo:

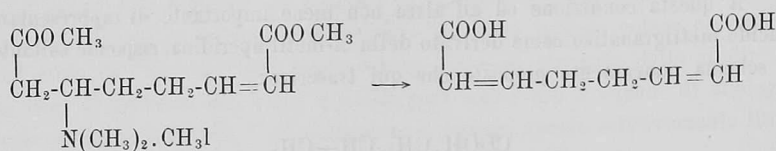


L'etere del nuovo acido amidato è liquido e dotato di carattere debolmente basico; i suoi sali sono però di difficile separazione. L'etere stesso, in soluzione solforica, scolora immediatamente il permanganato potassico, come è richiesto dalla sua struttura non satura. Si combina col joduro di

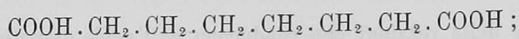
(1) Berl. Ber. 28, 3271; 31, 1534.

(2) E a notarsi che in questa formola le posizioni dell'azoto e del doppio legame sono arbitrarie, non essendo noto il punto in cui avviene il distacco dell'azoto.

metile dando un jodometilato fondente a 143-144°. Riscaldando quest'ultimo corpo con una soluzione concentratissima di soda caustica, si ottiene l'eliminazione completa dell'azoto sotto forma di trimetilamina, mentre va separandosi il sale sodico di un acido bibasico non saturo, che isolato, si presenta in sottili aghetti incolori fondenti intorno a 228°. A questo acido, per le relazioni di omologia che lo legano col *piperilendicarbonico* (1) ottenuto dal Willstätter, operando identicamente sul jodometilato dell'acido metiltropinico, credo conveniente attribuire il nome di acido *omopiperilendicarbonico*; la sua formazione può essere espressa dallo schema seguente, in cui resta di arbitrario soltanto la posizione dei doppi legami:



L'esistenza dei due doppi legami e della catena normale di otto atomi in questo acido è provata dal fatto che nell'idrogenazione esso assume quattro atomi di idrogeno e si trasforma nell'*acido suberico normale*

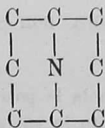


questa riduzione fu effettuata per mezzo dell'amalgama di sodio al 4%, in soluzione alcalina caustica e alla temperatura dell'ebollizione. L'acido separato si addimosta, dopo le opportune purificazioni, perfettamente stabile al permanganato potassico in soluzione alcalina; il suo punto di fusione coincide perfettamente con quello dell'acido suberico normale appositamente preparato puro pel confronto, cadendo tra 141-142°. All'analisi diede i seguenti numeri:

In 100 parti di sostanza:

	trovato	calcolato per C ₈ H ₁₄ O ₄
C	55.19	55.15
H	8.45	8.10

Resta così dimostrato che l'acido metilgranatico contiene la catena normale di otto atomi di carbonio; risalendo quindi dall'acido stesso agli alcaloidi da cui si ottiene senza alcuna perdita di carbonio, conviene ammettere che in essi la catena di otto termini formi un anello ininterrotto; in altre parole, questi alcaloidi debbono ritenersi come derivati azotati del *cicloottano* con una struttura rispondente allo schema seguente:



(1) Berl. Ber. 28, 3271.

Dirò ancora che la derivazione dell'acido suberico dal metilgranatico è pure un valido argomento per escludere senz'altro tutte le ipotesi che si potrebbero fare intorno alla struttura delle basi granataniche nell'intento di chiarire l'analogia del loro comportamento cogli alcaloidi tropanici in base a relazioni di semplice omologia, giacchè in questo caso non si potrebbe più comprendere la formazione di una catena normale di otto termini.

Rimane così nuovamente e pienamente confermata l'ipotesi espressa da G. Ciamician e P. Silber fin dalle prime ricerche eseguite in questo campo, e cioè che gli alcaloidi del melagrano sieno veri e propri omologhi nucleari dei tropanici; questo fatto risulta evidente, quando si ricordi che le recenti ricerche di R. Willstätter hanno dimostrato che questi ultimi corpi derivano da un nucleo rappresentabile collo schema seguente:



II.

Riduzione dell'ossima della metilgranatonina.

Nella classe degli alcaloidi granatanici non si era finora osservato nessun caso di isomeria analogo a quelli riscontrati nella serie tropanica, in cui, come è noto, tanto le basi a funzione alcoolica, quanto quelle rispettive a funzione aminica esistono in due forme isomere (1). Ora esaminando il comportamento dell'ossima della metilgranatonina con diversi riducenti, operando come il Willstätter fece coll'ossima del tropinone, ho potuto constatare la formazione di due amine isomere perfettamente paragonabili alla tropilamina e ψ -tropilamina trovate dall'autore sopracitato, e che io chiamerò quindi metilgranatilamina e ψ -metilgranatilamina.

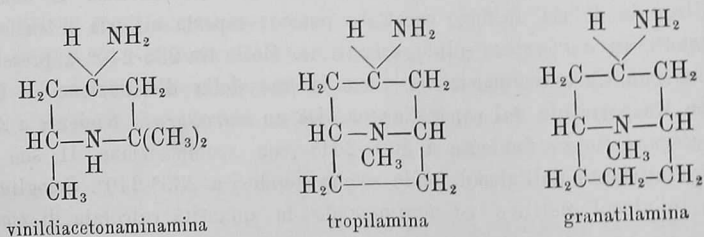
La *metilgranatilamina* ottiene riducendo l'ossima della metilgranatonina sciolta in alcool, con amalgama di sodio ed acido acetico. È una sostanza liquida dotata di forte carattere basico; esposta all'aria si trasforma rapidamente in *carbamato* solido, cristallino. Bolle tra 235-240° a pressione ordinaria, con lieve scomposizione verso la fine della distillazione. È difficilmente trasportabile dal vapor d'acqua. Dà un *cloroaurato* fondente a 226° e un *cloroplatinato* fondente a 260°-261° con scomposizione. Il suo *picro* cristallizzato dall'alcool fonde scomponendosi a 239°-240°. Sciogliendo la base in alcool metilico ed aggiungendo la quantità calcolata di *isotio-*

(1) Berl. Ber. 31, 1202.

cianato di fenile, si produce un riscaldamento energico e depositasi quindi la *metilgranatilfeniltiourea* in prismetti compatti che purificati coll'etere acetico fondono a 132-133° con lieve rammollimento.

La *ψ-metilgranatilamina* si produce riducendo l'ossima con alcool amilico e sodio. È anch'essa una base oleosa, energica, che all'aria si trasforma tosto in carbamato. Bolle alla pressione ordinaria tra 232-236°; anche nei sali non manifesta grande diversità dalla base isomera; così il *cloroaurato* fonde a 231-232° con lieve scomposizione; il *cloroplatinato* si scompone pure a 265° e il picrato a 239-240° fonde con alterazione profonda. La *ψ-metilgranatilfeniltiourea*, cristallizzata dall'etere acetico, fonde invece a 176°. La base ora descritta può ottenersi anche facendo bollire per sei ore la sua isomera con una soluzione di amilato sodico nell'alcool amilico, od anche riscaldando la metilgranatilamina stessa con una soluzione di soda caustica molto concentrata. Essa deve quindi ritenersi come la forma stabile della metilgranatilamina.

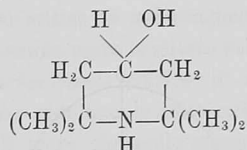
Le due basi isomere presentano adunque proprietà molto somiglianti sia allo stato libero che salificato. La differenza tra di esse non si rivela in modo evidente che nelle loro combinazioni coll'isotiocianato di fenile. Questo comportamento ricorda maravigliosamente quello delle tropilamine, tanto più che anche nella riduzione dell'ossima della granatilamina si verifica il fatto già osservato dal Willstätter, che per mezzo dell'alcool amilico e sodio, si ottiene la forma stabile, contrariamente a quanto è stato stabilito dall'Harries per l'ossima della vinildiacetonamina (1). D'altra parte però il parallelismo delle proprietà degli isomeri di tutte tre le serie ora accennate è così completo che induce a crederlo proveniente da una causa unica; se si considera infatti che tanto le tropilamine, quanto le granatilamine e le amine dell'Harries, contengono tutte come parte fondamentale della molecola il nucleo piperidinico con o senza metile all'azoto, apparisce giustificata l'ipotesi che l'isomeria sia da attribuirsi alle posizioni diverse che possono assumere rispetto al piano dell'anello piperidinico il gruppo NH₂ e l'altro sostituente che provoca l'asimmetria di uno o di ambedue gli atomi α-α' del nucleo piperidinico stesso:



(1) G. Harries, Berl. Ber. XXIX, pag. 521; Lieb. Ann. 294, pag. 336.

Nel caso delle granatilamine e tropilamine il sostituente legato agli atomi $\alpha\text{-}\alpha'$ è il ponte, rispettivamente di tre e due atomi di carbonio; nelle amine dell'Harries invece, vi è il gruppo metilico, il quale distrugge la simmetria della molecola rispetto al piano piperidinico.

Questo modo di spiegare l'isomeria osservata trova un appoggio nel fatto che la *triacetonalcamina*:



non esiste che in una forma sola.

Resterebbe ora da stabilire quale degli isomeri rappresenti la forma *cis* e quale la *trans*; rimanendo nel campo degli alcaloidi del melagrano, dirò che i fatti noti non mi permettono ancora di decidere con certezza la questione, che potrà forse essere risolta con studi ulteriori.

Per ultimo dirò che le considerazioni sopra esposte sono estensibili anche ai derivati che invece del gruppo aminico contengono l'ossidrile e aggiungerò che, quantunque composti di questo genere non manchino nel gruppo granatanico, pure finora non si è osservata alcuna isomeria in essi, probabilmente pel fatto che non si sono potuti ottenere che per riduzione dei corrispondenti chetoni. Ora è noto che con questo metodo anche nella serie tropanica non si giunge che alle basi alcooliche della forma stabile. Perciò si può affermare che gli alcool granatanici noti, altro non sono che gli omologhi delle corrispondenti forme stabili della serie tropanica. Le modificazioni labili si potranno avere forse dalle corrispondenti amine.

Chimica fisica. — *Sulla reciproca solubilità dei liquidi.*
 Nota I^a di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Parte teorica.

Il fatto che certi liquidi, come l'acqua e l'etere, possano sciogliersi reciprocamente solo in determinati rapporti, e che le loro miscele possano quindi dividersi in due strati, è noto da moltissimo tempo. Tali fenomeni attirarono ripetutamente l'attenzione dei cultori della chimica fisica, e vennero quindi fatti oggetto di numerose ricerche. Fra queste ricorderò, oltre alle più antiche di Frankenheim ⁽¹⁾ ed Abaschen ⁽²⁾, quelle di Guthrie ⁽³⁾, Schreine-

⁽¹⁾ Lehre v. Kohäsion. Breslau, pag. 199 (1835).

⁽²⁾ Bull. Soc. imp. natur. Moscou, XXX, 271 (1857).

⁽³⁾ Phil. Mag. (5) XVIII, 29, 499, 503 (1884).