

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

nuovo il magma nel camino centrale e ne aumentò subito lo sgorge presso la sommità della nuova cupola lavica.

Ciò prova che, per l'aumento di pressione nel condotto centrale, la fenditura laterale si è allargata tutta quanta, dall'alto al basso, come già io sostenni allorchè studiai l'apparato dinamico di questa interessante eruzione<sup>(1)</sup>.

Si noti, in ultimo, che, in conseguenza della penetrazione del magma per entro codesta fenditura, si è originato un nuovo dicco diramato con andamento verticale.

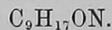
Alla sua parziale formazione, nella regione più elevata, e più lontana dall'asse eruttivo, potei assistere io stesso dal 4 al 5 agosto corrente.

**Chimica.** — *Sopra un alcaloide liquido contenuto nella corteccia del melograno* <sup>(2)</sup>. Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella preparazione della metilgranatonina (pseudopelletierina), che tra gli alcaloidi scoperti dal Tanret nella radice del melagrano, è senza dubbio il più importante e il meglio studiato, si ottiene sempre come residuo dell'etere petrolico che serve alle cristallizzazioni, una materia oleosa, costituita da una miscela di pseudopelletierina con altri alcaloidi e con sostanze di natura indifferente. Avendo raccolto una certa quantità di questo materiale sciropposo, lo sottoposi ad un accurato esame, onde vedere se vi fosse contenuto qualcuno degli alcaloidi che già separò il Tanret dalla corteccia della radice fresca di melograno.

Il metodo di separazione che descriverò più avanti mi ha infatti condotto all'isolamento di un alcaloide liquido, che per la composizione e lo stato fisico coincide colla *metilpeltierina* del Tanret <sup>(3)</sup> ma se ne scosta notevolmente pel fatto che è miscibile in qualsiasi rapporto coll'acqua, mentre la base del Tanret non si scioglie nell'acqua a 12°, che nel rapporto di 1 a 25.

Le analisi eseguite sia sull'alcaloide libero, sia sui suoi sali e derivati, conducono tutte concordemente ad attribuirgli la composizione corrispondente alla formola



Nello scopo di scindere in elementi più semplici la formola bruta ora citata, ho cercato di stabilire se la base in questione contenesse qualche re-

<sup>(1)</sup> R. V. Matteucci, *L'apparato dinamico ecc.*, 1. c.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna. Agosto 1899.

<sup>(3)</sup> *Compt. Rend.* 90, pag. 694.

siduo alcoolico legato all'azoto. Una determinazione eseguita col metodo di Herzig, ha dimostrato che all'azoto è legato un gruppo metilico, cosicchè la formola precedente può scriversi più semplicemente:



Per di più ho constatato che l'acido nitroso non reagisce sensibilmente sulla base, neppure a caldo, cosicchè essa può ricuperarsi intatta per alcalizzazione dell'ambiente acido in cui si opera.

L'ossigeno contenuto nell'alcaloide ha funzione chetonica; ciò è dimostrato dal fatto che la base può dare un semicarbazone cristallino e reagisce pure coll'idrossilamina, dando un'ossima liquida, la quale però si presta poco ad essere studiata.

Le caratteristiche fin qui citate dimostrano dunque che il corpo che ho isolato, è un alcaloide terziario di natura chetonica; esso possiede adunque delle proprietà che riunite alla comunanza di origine colla metilgranatonina e al fatto che esso contiene due atomi di idrogeno di più di quest'ultima base, inducono a credere che anch'esso possa derivare dalla metilpiperidina per sostituzione di uno o due atomi di idrogeno con altrettante catene laterali.

Anzi, quantunque la scarsità del materiale mi abbia costretto a sospendere temporaneamente ogni studio ulteriore sulla struttura di questa sostanza, non crederei di allontanarmi troppo dal vero, esponendo l'ipotesi che essa possa considerarsi come un omologo nucleare della igrina di Liebermann e Cybulski (<sup>1</sup>), giacchè tra essa e la metilgranatonina esistono gli stessi rapporti che legano l'igrina al tropinone.

### Parte sperimentale.

Il residuo oleoso lasciato dall'etere petrolico che servì alla cristallizzazione della metilgranatonina, venne privato di alcuni componenti non basici dibattendone la soluzione solforica con etere. Le basi rimaste nel liquido acido furono poste in libertà con carbonato potassico e separate anch'esse per mezzo dell'etere comune. Si ebbe così una materia oleosa densa la quale depose dopo qualche tempo una certa quantità di metilgranatonina cristallizzata, che fu separata per filtrazione.

La parte rimasta fluida si suddivise per distillazione a pressione ridotta in due frazioni bollenti rispettivamente a 100-120° e tra 120-180° a 28 mm. Di quest'ultima frazione non si fece nulla, perchè si solidificò quasi per intero dopo poche ore, in grossi cristalli fondenti intorno a 48° (metilgranatonina).

(<sup>1</sup>) Berl. Ber. 28, 578.

La frazione più volatile invece non dimostrò alcuna tendenza a solidificarsi; essa aveva l'aspetto di un olio giallastro, alquanto denso, dotato di odore coninico, solubile interamente negli acidi anche diluiti. Trattata con una soluzione alcoolica di acido picrico si trasformò quasi totalmente in un *picrato* solubile nell'alcool bollente, che convenientemente purificato, fondeva a 152-153°, (il *picrato di metilgranatonina* è insolubile nell'alcool assoluto anche a caldo e fonde con forte scomposizione a 240°). Dall'analisi di questo sale ottenni i numeri seguenti corrispondenti al *picrato* di una base della



In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{30}O_8N_4$
C	46.88	46.84
H	5.43	5.25

*Base*  $C_9H_{17}ON$ . — Scomponendo il *picrato* p. f. 152-153°, con carbonato potassico in soluzione acquosa ed estraendo con etere la massa, si ha un olio incolore di odore viroso debolissimo, che, convenientemente essiccato, bolle tra 114-117° a 26 mm. di pressione. È miscibile in tutti i rapporti coll'acqua; per questo carattere appunto si scosta assai dalla metilpelletierina isomera scoperta dal Tanret. Quando è pura non si colora all'aria; non si solidifica neppure nella miscela refrigerante composta di anidride carbonica solida ed etere. Ha reazione alcalina energica. Diede all'analisi i seguenti risultati:

Su cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}ON$
C	68.98	69.60
H	11.10	11.04
$CH_3$	8.54	9.68

*Cloroaurato*. Separasi dalla soluzione del cloridrato della base per aggiunta di uno sciolto di cloruro d'oro in forma di precipitato oleoso che in seguito si rapprende in massa cristallina. Può esser ricristallizzato dall'acido cloridrico diluito; ottiensì per tal modo in rosette di colore giallo ranciato, le quali non contengono acqua di cristallizzazione e fondono a 115-117°.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}ON.HAuCl_4$
C	22.13	21.81
H	4.00	3.66
Au	39.82	39.84

La soluzione acquosa della base dà con *acido fosfomolibdico* un precipitato caseoso di colore giallo solfo e con *tannino* un precipitato caseoso bianco.

Il *cloridrato* dell'alcaloide non si può avere che in forma di massa vischiosa incristallizzabile. Sciolto nell'acqua, si comporta cogli altri reattivi degli alcaloidi, nel modo seguente:

Con *cloruro di platino*; nessun precipitato.

Col *joduro di potassio jodurato*; precipitato oleoso bruno.

Col *joduro mercurico potassico*; precipitato oleoso giallo che si solidifica coll'agitazione.

Col *joduro di cadmio e potassio*; precipitato giallo chiaro dapprima oleoso e quindi solido.

Col *joduro di bismuto e potassio*; precipitato oleoso di colore bruno chiaro.

Col *cloruro mercurico*; nessun precipitato.

Trattando una soluzione concentrata e fredda del *cloridrato* dell'alcaloide nell'acido cloridrico, con uno sciolto pure concentrato di nitrito potassico, non si osserva alcun cangiamento nell'aspetto del liquido, dopo lo svolgimento dei vapori nitrosi. L'etere non estrae alcuna sostanza dal liquido acido. Per alcalizzazione separasi invece la base primitiva inalterata che si può estrarre con etere. Essa dà in soluzione alcoolica con acido picrico, il picrato caratteristico fondente a 152-153°. Lo stesso risultato si ha riscaldando la massa dopo l'aggiunta del nitrito.

*Semicarbazone della base*  $C_9H_{17}ON$ . — 2 gr. di *cloridrato* di semicarbazide disciolti in 6 cc. di acqua, si trattano con 2 gr. di acetato potassico sciolti in 16 cc. di alcool e si filtra per separare il cloruro alcalino; il filtrato si versa poi in un palloncino contenente gr. 1.5 di alcaloide, sciolti in 2 cc. di alcool. Si ottiene così un liquido completamente limpido che si abbandona a sè a temperatura ordinaria. In capo a quattro giorni si deposita una polvere microcristallina bianca, la quale è il *cloridrato del semicarbazone*. Questo sale si separa per filtrazione dalle acque madri e si purifica sciogliendolo in alcool convenientemente diluito con acqua. Si ottengono in tal guisa degli aghetti leggeri incolori, fondenti a 208° con svolgimento di gas e scomposizione, solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'alcool assoluto.

*Analisi.* — In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{20}ON \cdot HCl$
C	48.21	48.24
H	8.82	8.51
N	22.37	22.57

Il *semicarbazone* libero può ottenersi facilmente per scomposizione del suo *cloridrato* con potassa caustica, nel seguente modo:

La soluzione acquosa concentrata del *cloridrato* si tratta a freddo con potassa in polvere, in modo da saturare il liquido e si abbandona a sè la massa. Questa si divide a poco a poco in due strati; l'uno, inferiore e liquido,

è costituito dalla soluzione alcalina concentratissima; l'altro, il superiore, è composto da una miscela di cristallini di semicarbazone libero e di cloruro potassico. Si filtra il tutto alla pompa su lana di vetro e si riprende la parte solida con poca acqua bollente. Per raffreddamento della soluzione acquosa, si separa il semicarbazone quasi puro. Si continua a cristallizzare così dall'acqua, fino a che una piccola quantità della sostanza calcinata su lamina di platino non lascia residuo alcuno.

Il semicarbazone si separa in grossi cristalli lanceolati incolori, fondenti a 169°, solubili in acqua bollente e in alcool, insolubili nell'etere.

*Analisi:* In cento parti di sostanza:

trovato	calcolato per $C_{10}H_{20}ON_4$
N 26.6	26.5

La soluzione cloridrica del semicarbazone dà con cloruro d'oro un precipitato giallo oleoso.

*Azione dell'idrossilamina sulla base  $C_9H_{17}ON$ .* — L'alcaloide sciolto in acqua reagisce visibilmente con una soluzione d'idrossilamina, giacchè separasi dopo breve tempo un olio denso, la cui quantità aumenta saturando il liquido con  $K_2CO_3$ , dopo 24 ore di contatto. Il nuovo prodotto si separa facilmente estraendo con etere. Non potè essere analizzato perchè oleoso ed in troppo piccola quantità. Si scioglie negli acidi diluiti; il suo cloridrato è vischioso, incristallizzabile; così pure il picrato e il cloroplatinato. Il cloroaurato è solido, ma si riduce in breve, spontaneamente, anche fuori dell'ambiente in cui si è formato. L'ossima riduce energicamente il liquido del Fehling.

P. B.