

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

soluzione a cui essa si applica è diluita, e quanto minore è il valore del coefficiente di ripartizione. Nella deduzione di essa infatti si tien conto del calore latente di fusione di uno solo dei due componenti considerato come solvente, quando le soluzioni sono concentrate ed il valore del coefficiente  $\alpha$  è, come nel caso presente, assai forte la formola di Backmann non è più applicabile.

Le conclusioni che — contro alle mie deduzioni — Bodländer basa su questa serie d'errori, sono quindi insostenibili.

Concludendo e riassumendo: Tutte le differenze che Küster e Bodländer credettero di trovare fra il comportamento delle soluzioni solide e quello delle miscele isomorfe si fondano: parte sulla incompleta ed inesatta conoscenza che dei fatti relativi si avevano allorchè essi esposero le loro vedute; parte sulla erronea interpretazione dei dati di fatto.

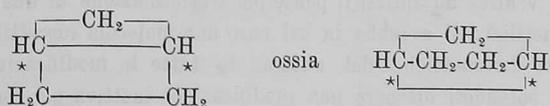
La conclusione che le miscele isomorfe sono quindi un caso speciale delle soluzioni solide, è quindi perfettamente giustificata.

**Chimica fisica.** — *Sulle proprietà ottiche dei nuclei granatanico e tropanico.* Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio del caso di isomeria sterica da me riscontrato nelle metilgranatilamine e comunicato in una nota inserita in questi Rendiconti (1), mi ha fatto osservare alcune altre particolarità notevoli del nucleo granatanico, le cui conseguenze mi sembrano degne di menzione, potendo essere estese anche al gruppo tropanico ed in genere a tutti i concatenamenti complessi in cui trovansi due atomi di carbonio asimmetrico equivalenti che fanno parte contemporaneamente di due nuclei ciclici.

Per ragioni di chiarezza voglio qui considerare dapprima il caso più semplice, appartenente alla categoria cui ho accennato ora.

Nella molecola della struttura rappresentata dai due schemi equivalenti:



esistono due atomi di carbonio asimmetrico (contrassegnati con asterischi), rispondenti per le loro condizioni alle caratteristiche sopraindicate.

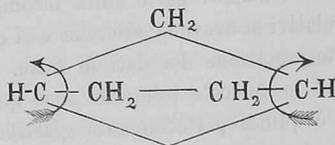
Ciò posto, è assai interessante esaminare fino a qual punto questa molecola può, compatibilmente colle sue condizioni di esistenza, uniformarsi

(1) Vol. VIII, 2° sem., pag. 139.

alle leggi del Van't Hoff relative ai corpi che contengono due atomi di carbonio asimmetrico equivalenti.

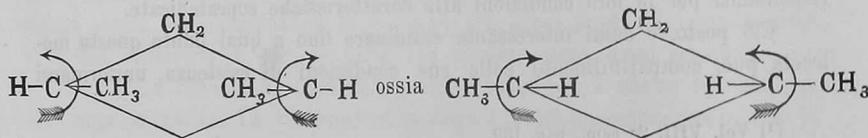
Per questo caso la teoria prevede, come è noto, l'esistenza di tre forme distinte, di cui due dotate di potere rotatorio uguale, ma di segno contrario (eventualmente riunibili in una forma racemica inattiva scindibile), ed una inattiva per compensazione interna e non scindibile.

La molecola in questione appartiene evidentemente a quest'ultimo tipo; ciò si manifesta considerando l'ordine di successione relativo dei sostituenti per ciascuno degli atomi asimmetrici, indicato colle frecce nello schema seguente:

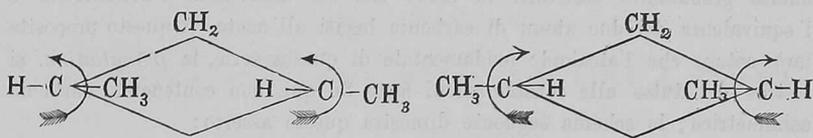


In essa adunque la rotazione del piano di polarizzazione della luce, indotta da uno dei carboni asimmetrici, è compensata da quella uguale ma in senso contrario, provocata dall'altro; perciò una delle forme isomeriche che la molecola in questione deve presentare secondo la legge di Van't Hoff, e cioè quella inattiva per compensazione interna, è rappresentata senz'altro dallo schema scritto sopra, il quale risponde pure alla disposizione che gli atomi per effetto della direzione delle loro valenze, sono tratti ad assumere di preferenza.

Restano ora ad esaminarsi le condizioni necessarie per la formazione degli altri due isomeri previsti dalla teoria. Essa può ritenersi conseguenza di un cambiamento nell'ordine di successione relativo, dei radicali legati all'uno o all'altro dei carboni asimmetrici. Nelle molecole in cui il carbonio asimmetrico possiede almeno due valenze non impegnate in nuclei ciclici, questo cambiamento può effettuarsi senza alcuna difficoltà. Basterebbe, ad esempio, immaginare che nel nucleo inattivo per compensazione interna, già citato sopra, venisse ad aprirsi il ponte per trasformazione di due gruppi metilenici in metilici: si avrebbe in tal caso una molecola suscettibile di presentarsi senza deformazione del nucleo, in tutte le modificazioni richieste dalla teoria, potendosi ottenere una modificazione inattiva per compensazione interna, rappresentata dai due schemi equivalenti:



e le due modificazioni attive enantiomorfe:



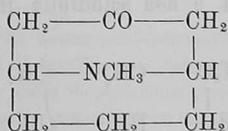
Ma quando il carbonio asimmetrico non possiede più che una sola valenza non impegnata in catene chiuse, come nel caso in questione, il passaggio agli isomeri ottici potrebbe essere ostacolato dalla presenza di legami che vengono a formare il ponte.

Io non posso asserire che in questi casi sia assolutamente impedita la formazione delle modificazioni enantiomorfe (1); però è assai probabile che le molecole del genere considerato, contenenti cioè due atomi di carbonio asimmetrico equivalenti, con tre valenze impegnate in nuclei ciclici, assumano di preferenza la forma inattiva per compensazione interna.

Questa ipotesi trova, a mio parere, un appoggio nelle proprietà ottiche, rispetto alla luce polarizzata, delle basi alcooliche del gruppo granatanico e tropanico.

L'alcaloide più importante che ricavasi dalla radice del melagrano, per semplice spostamento a freddo, dal sale organico originario, con acqua di calce, è la *metilgranatonina* detta dal suo scopritore, il Tanret, pseudopelletierina od anche alcaloide solido *inattivo*; esso è infatti completamente inattivo sulla luce polarizzata; aggiungerò inoltre che i tentativi da me fatti per ottenere la scissione in modificazioni attive, per mezzo dell'acido tartarico, non ebbero alcun esito favorevole.

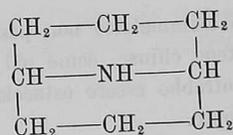
Ora è a notarsi che la metilgranatonina contiene appunto, secondo la struttura ultimamente assegnatale, due atomi di carbonio asimmetrico con una sola valenza non impegnata in catene chiuse; per di più questi carbonii sono perfettamente equivalenti; questi fatti risultano in modo assai chiaro dallo schema sotto segnato rappresentante l'alcaloide in questione:



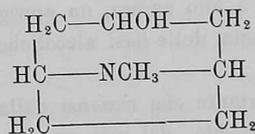
È quindi assai probabile per quanto ho detto sopra che la molecola della metilgranatonina appartenga al tipo inattivo per compensazione interna.

(1) Costruendo la molecola coi modelli, si possono infatti ottenere anche le modificazioni enantiomorfe; è a notarsi però che la trasformazione è accompagnata da una considerevole deformazione dei nuclei, il che starebbe in appoggio dell'ipotesi suespressa.

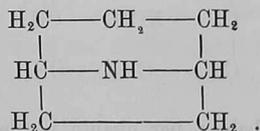
Del pari inattivi sulla luce polarizzata dovrebbero esser tutti i derivati del nucleo granatanico sostituiti in modo che sia mantenuta l'asimmetria e l'equivalenza dei due atomi di carbonio legati all'azoto. A questo proposito farò notare che l'alcaloide fondamentale di questa serie, la *granatanina*, si sottrae del tutto alle considerazioni fatte fin qui, non contenendo carbonio asimmetrico; lo schema seguente dimostra questo asserto:



Anche la *tropina* ed il suo stereoisomero  $\psi$ -*tropina* sono inattive sulla luce polarizzata. Ciò risulta specialmente da osservazioni del Liebermann e del Willstätter (1). Ora è noto che alla *tropina* spetta la struttura indicata dallo schema seguente:



da cui risulta che essa pure contiene due atomi di carbonio asimmetrico legati nel modo considerato finora. La *tropina* ed il suo stereoisomero potrebbero quindi essere inattivi per compensazione interna; d'altra parte è a notarsi che se la *tropina* fosse semplicemente una miscela racemica, le atropine sintetiche ottenute eterificandola cogli acidi tropici attivi, dovrebbero essere miscele di sostanze isomere. Del pari inattivi per compensazione interna debbono essere tutti i derivati della serie tropanica in cui trovasi intatto il concatenamento caratteristico della *tropina* e in cui la sostituzione degli idrogeni del nucleo è avvenuta in modo da non alterare l'equivalenza dei due atomi di carbonio asimmetrico. La *tropanina* (o *tropano*) stessa sarà dunque inattiva e non scindibile in isomeri ottici avendo la struttura seguente:



(1) R. Willstätter, *Unters. in der Tropingruppe*. München 1896, pag. 51.