

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum* Linn⁽¹⁾. Nota di GIUSEPPE ODDO ed AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel primo lavoro pubblicato su questo argomento⁽²⁾ abbiamo notato che la solanina da noi ricavata dal *S. sodomaeum* Linn. dava percentuali di carbonio e d'idrogeno, le quali non differivano molto da quelle trovate da altri chimici con solanina proveniente dai germi di patate, ma conteneva circa il 3% d'azoto; e perciò la formola grezza che ne veniva calcolata $C_{23}H_{39}NO_8$ non si accordava con nessuna delle molte proposte per campioni di altra provenienza — dalle più semplici, come quelle di Kletzinsky $C_{21}H_{35}NO_7$ e di Cazeneuve e Breteau $C_{28}H_{47}NO_{10}$, i quali vi avevano trovato rispettivamente 3,39 e 2,53 d'azoto; alle più complesse, come quelle di Zwenger e Kind $C_{43}H_{71}NO_{16}$, e di Firbas $C_{52}H_{93}NO_{18}$, che vi avevano trovato d'azoto per cento 1,31 e 1,42 il primo; 1,39; 1,30 e 1,56 il secondo.

Questa discrepanza aveva tanto più richiamato la nostra attenzione perchè le nostre ricerche in quel lavoro non si erano limitate all'analisi. Per i primi determinammo il peso molecolare della sostanza in soluzione acetica e trovammo il valore 543, invece di quello calcolato per la nostra formola 466,45. Ne preparammo il cloridrato, abbastanza stabile; però la determinazione di cloro ci diede 5,93%, mentre per $C_{23}H_{39}NO_8 \cdot HCl$ si calcola 7,18. Ne effettuammo la scissione idrolitica e ne ricavammo un esoso e solanidina, che fondeva a 190-192°; mentre un campione proveniente dalla fabbrica Schushard, di cui ignoravamo il materiale d'origine, purificato ugualmente, fondeva a 210-214° nelle medesime condizioni; ed inoltre la nostra mostrava una composizione rispondente alla formola $C_{19}H_{29}NO$, la quale non dava il modo di spiegare il processo d'idrolisi.

Tutto ciò c'induceva a non proporre come definitive le formole da noi calcolate per la solanina e la solanidina « perchè, dicevamo, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto fanno modificare invece per queste due sostanze notevolmente la formola grezza⁽³⁾ » e ci siamo impegnati fin d'allora di sottoporre tutto a più ampie ricerche di controllo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R Università di Cagliari.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital. 35, I, 27 (1905).

⁽³⁾ Loc. cit., 45.

Nel continuare questo studio, dopo aver trovato l'interessante processo d'estrazione della solanina per mezzo delle soluzioni acquose d'acido solforico a 2,5 %, descritto nella seconda nostra Nota ⁽¹⁾, che ci fornì subito ed abbondantemente del prodotto e ci permise d'isolare un nuovo acido organico, abbiamo voluto quindi riprendere il lavoro d'analisi.

Ma purificando la solanina a questo scopo, ci siamo accorti di una grave difficoltà, che nel primo lavoro c'era sfuggita, perchè non capita di frequente nelle ricerche sulle sostanze organiche: sapere cioè a quale criterio dovevamo affidarci per giudicare quando il prodotto era diventato perfettamente puro; poichè le nuove ricerche ci dimostravano che nessuna fiducia si poteva avere nè nel punto di fusione, nè nell'aspetto bianco cristallino macroscopico — caratteri ai quali, con noi, tutti i chimici si erano affidati sino ad ora.

Difatti in quanto al punto di fusione fin dal primo nostro lavoro avevamo osservato che non si ottenevano risultati concordanti; da principio attribuimmo questo fatto ora ai diversi metodi di preparazione, che forse conducevano a prodotti diversi: ora ad una probabile azione specifica dei vari solventi, come gli alcoli etilico e metilico — analogamente a ciò che è stato osservato da Knorr ⁽²⁾ e da altri con sostanze diverse. Non tardammo però ad accorgerci, studiando questo fatto, che anche un medesimo campione di solanina può dare l'apparenza di fondere, decomponendosi, a temperatura più o meno elevata, secondo che si riscalda con fiamma più o meno alta, nel solito tubicino capillare e nell'apparecchio per punti di fusione a doppio bagno d'acido solforico: avviene cioè non fusione con decomposizione, come s'era descritto sempre, e tanto meno prima fusione completa e poi decomposizione, come ancora più erroneamente, perchè del tutto contrario all'evidenza dei fatti, ha creduto d'osservare altri ⁽³⁾; ma decomposizione progressiva con l'innalzamento della temperatura, come mostra l'annerimento graduale della sostanza, con formazione anche di prodotti liquidi, sino a raggiungere la temperatura in cui tutto si solleva in bolle nel tubicino. Facendo uso di fiamma bassa, come noi più spesso nel nostro primo lavoro, la sostanza a circa 235-240° incomincia ad annerire; tra 240-245° fornisce una parte liquida; ma resta sempre una massa nera, non fusa, splendente, attaccata al tubicino, sino a che a 250-255° tutto si solleva in bolle. Se invece si riscalda con fiamma alta, si spostano questi dati, pure svolgendosi nello stesso senso, sino ad arrivare ad avere l'imbrunimento della sostanza a circa 260°, formazione di una parte liquida tra 270-275°, restando sempre ancora una frazione come massa solida, nera, lucente, attaccata al tubicino, e sollevamento totale in bolle tra 275-280°.

⁽¹⁾ Berichte 38, 2755 (1905) e Gazz. chim. ital. (1906), I, 310.

⁽²⁾ Annalen 306, 338.

⁽³⁾ G. Romeo, Gazz. chim. ital., 1905, II, 579.

Questa graduale decomposizione si osserva ancora meglio, ma con qualche variazione, operando sempre in apparecchio per punto di fusione con quasi un grammo di sostanza, in un tubicino di circa due terzi di centimetro di diametro, e tenendo il bulbo del termometro immerso nella sostanza: incomincia allora ad ingiallire verso 150° ; ma non progredisce molto il mutamento di colore sino a circa 250° — secondo sempre la rapidità maggiore o minore del riscaldamento — alla quale temperatura si vanno notando delle bolle gassose nella massa, che si va sempre più oscurando, mentre le bolle aumentano. Continuando a riscaldare si ottiene una sostanza attaccaticcia bruna, che sviluppa da tutte le parti bolle, le quali investono buon tratto del tubo; ma anche sino a $290-292^{\circ}$, in cui è necessario sospendere, non si arriva a raccogliere in queste condizioni alcuna frazione liquida. Lasciando raffreddare, a circa 250° il termometro resta così aderente alla sostanza formatasi, che non si riesce a strapparla se non ritornando a riscaldare. Studieremo in altro lavoro i prodotti che dà la solanina in questa decomposizione col calore.

Venuto meno pertanto questo carattere per riconoscere se i campioni di solanina fossero veramente puri, non ci rimase che affidarci allo studio dei cristalli al microscopio — che ci siamo potuti intanto procurare — ed abbiamo ritenuto puro da allora in poi, ed usato per l'analisi, quel prodotto che si presentava uniformemente cristallino, nei bei prismi caratteristici della fotografia che presentiamo:

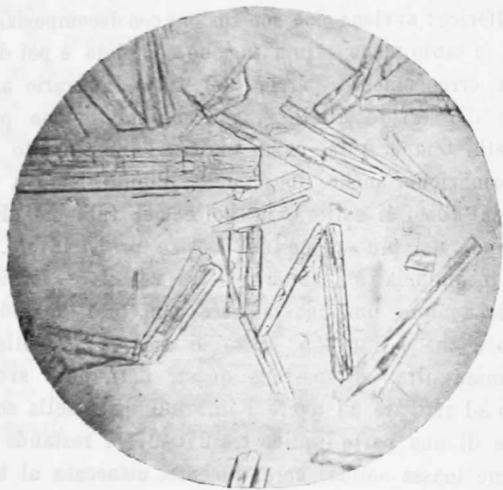


FIG. 1.

Abbiamo potuto così osservare il modo come procede la purificazione: appena ottenuta la solanina per precipitazione presenta spesso delle forme

cristalline circolari, come un aggregato di cellule, quasi uniformi, ma sempre più o meno colorate; cristallizzandola dall'alcool a circa ottanta per cento, ripetute volte, va diventando sempre più bianca ed al microscopio assieme a delle masse amorfe rossastre si vanno sempre più osservando delle scagliette cristalline e delle forme lenticolari, spesso incrociate, o prismetti aghiformi aggruppati a ciuffo. Dopo quattro cristallizzazioni il prodotto ad occhio nudo si direbbe puro, perchè perfettamente bianco e d'aspetto cristallino; al microscopio invece si presenta come mostra questa seconda fotografia, pur avendo usato sempre la cura d'impiegare a caldo un piccolo eccesso di solvente, e lasciando cristallizzare tranquillamente (1)



FIG. 2.

Per purificare più rapidamente il prodotto conviene procedere come segue: dopo averlo estratto col metodo da noi descritto nella seconda Nota, citata sopra, si cristallizza 2 o 3 volte dall'alcool a circa ottanta per cento; quindi si ridiscioglie in soluzione diluitissima d'acido solforico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si riprecipita con idrato sodico all'alcool; si lava bene sino a reazione neutra delle acque che filtrano, si fa perdere un po' dell'acqua che trattiene, passando il filtro medesimo su carta bibula e si ritorna a cristallizzare per altre 2 o 3 volte dal medesimo solvente, sino ad ottenere i cristalli prismatici uniformi della fotografia prima. Talvolta conviene ripetere una seconda volta questo passaggio all'acido solforico e riprecipitazione con soda, e poi ritornare a cristallizzare.

Impiegando come solvente sia alcool etilico che metilico, ed ugualmente diluito sempre a circa ottanta per cento, il processo di purificazione si svolge

(1) Questo prodotto fu ottenuto usando bacche di *S. sodomaeum* raccolte sulla spiaggia di Messina ed estraendo e purificando la solanina col metodo descritto dal sig. G. Romeo (loc. cit.). Lo stesso aspetto presenta se si estrae col processo da noi descritto dalle bacche di Messina o di Cagliari, e sempre dopo quattro cristallizzazioni dell'alcool diluito.

allo stesso modo e si arriva al medesimo prodotto, come mostrano i seguenti nuovi risultati d'analisi, per le quali il prodotto delle determinazioni III, IX e X fu purificato per mezzo dell'alcool metilico, e quello delle altre dall'alcool etilico, ma in preparazioni diverse; e perciò le riportiamo così numerose a maggiore conferma.

L'essiccamento veniva eseguito sempre prima all'aria, quindi si polverizzava bene la sostanza, si conservava o no in essiccatore su acido solforico, secondo le occorrenze, e finalmente si riscaldava a bagno d'olio in corrente un po' rapida d'aria secca sino a peso costante. Una valvola contenente acido solforico puro chiudeva il tubo di Mitscherlich: l'acido in essa rimase sempre quasi del tutto incolore, e ciò mostrava che non avveniva alcuna perdita di sostanza organica durante l'essiccamento; inoltre quest'acido diluito alla fine con molta acqua dava soluzione limpida, che non si colorava col reattivo di Nessler.

In queste condizioni l'essiccamento procede abbastanza rapidamente, come si vede da uno dei molti casi simili che qui riportiamo. La sostanza impiegata era gr. 2 circa ed era stata disseccata e polverizzata come s'è detto sopra. Dopo tre ore di riscaldamento aveva perduto in peso gr. 0,0572; trascorse altre due ore gr. 0,0011; e dopo un'altra ora si è trovato il peso precedente.

Le determinazioni d'azoto furono tutte eseguite col metodo di Dumas, facendo uso della pompa a mercurio:

I.	Sostanza	gr. 0,2544:	CO ₂	gr. 0,5679;	H ₂ O	gr. 0,1924.
II.	"	"	0,2700:	CO ₂	gr. 0,6042;	H ₂ O gr. 0,2086.
III.	"	"	0,2731:	CO ₂	gr. 0,6116;	H ₂ O gr. 0,2131.
IV.	"	"	0,6698:	N cc. 15,03	a 20°,5 e	mm. 771 di Hg.
V.	"	"	0,7139:	N cc. 17	a 27° e	" 752 di Hg.
VI.	"	"	0,7310:	N cc. 17,5	a 25°,8 e	" 753 di Hg.
VII.	"	"	0,8128:	N cc. 18,5	a 22°,5 e	" 750,6 di Hg.
VIII.	"	"	0,7765:	N cc. 17,6	a 23°,5 e	" 745,8 di Hg.
IX.	"	"	0,7317:	N cc. 18,58	a 29°,4 e	" 750,5 di Hg.
X.	"	"	0,5370:	N cc. 12,3	a 24°,5 e	" 751,5 di Hg.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	60,88	61,03	61,07	—	—	—	—	—	—	—
H	8,40	8,58	8,55	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	2,64	2,56	2,62	2,53	2,49	2,72	2,52

Composizione media

C	60,99
H	8,51
N	2,58
O	27,92
	100,00

che differisce dalla media delle analisi riportate nella nostra prima Memoria per cento soltanto di $+0,36$ in C; $-0,13$ in H; $-0,49$ in N e $+0,26$ in O. Tuttavia queste piccole differenze, che sarebbero quasi trascurabili, a causa della scarsa percentuale di azoto modificano notevolmente la formola grezza per la solanina. Essa difatti invece di quella $C_{23}H_{39}NO_6$, allora calcolata, risulta $C_{27}H_{47}NO_9$, la quale richiede:

C	61,19
H	8,96
N	2,65
O	27,20
	<hr/>
	100,00

mentre per la formola $C_{28}H_{47}NO_{10}$, proposta da Cazeneuve e Breteau, per la solanina estratta dai germi di patate si richiede:

C	60,27
H	8,52
N	2,51
O	28,70
	<hr/>
	100,00

Tutto ciò dimostra come sia quasi ozioso voler ricavare quella formola esattamente dalla composizione centesimale della solanina (1), come del resto ha mostrato finora l'esperienza. Solo un esteso studio sui sali ch'essa forma, su altre possibili combinazioni, specialmente con composti azotati allo scopo d'aumentarne la percentuale di questo elemento in modo da risentirne poco dei piccoli errori sperimentali dovuti ai metodi di determinazione che conosciamo, e lo studio completo dei prodotti di scissione ci potrà apportare, assieme con le altre, anche questa notizia in modo definitivo.

Era nostra intenzione di non pubblicare questo lavoro senza averne prima compito almeno questa nuova parte; ma poichè uno di noi (Oddo) è passato alla direzione dell'Istituto di chimica generale dell'Università di Pavia, abbiamo dovuto limitare per ora il nostro compito comune alle analisi (2). Le ricerche della solanina del *S. sodomaeum* saranno continuate però in quell'altro laboratorio, appena sarà possibile.

(1) Gazz. chim. ital. (1905), II, 579.

(2) Le cure, non poche nè lievi, del nuovo laboratorio non mi hanno permesso di presentare prima d'ora per la pubblicazione questo lavoro, compito con Colombano da quasi un anno.

Facciamo notare intanto che la formola da noi ora calcolata soddisfa molto meglio dell'altra alle determinazioni che abbiamo pubblicato nel primo lavoro sul peso molecolare e sulla percentuale di cloro nel cloridrato. Difatti:

1°) Per $C_{27}H_{47}NO_9 \frac{1}{2}H_2O$ si calcola $M = 538,47$; e noi troviamo 543, come abbiamo detto avanti.

2°) Per $C_{27}H_{47}NO_9 \cdot HCl$ si calcola % Cl 6,16 e per $C_{27}H_{47}NO_9 HCl \frac{1}{2}H_2O$ 6,07, e noi troviamo allora 5,93.

Finalmente per assicurarci che durante l'estrazione col processo all'acido solforico la solanina non subiva alcuna alterazione, l'abbiamo voluta preparare in condizioni nelle quali vien evitata ogni possibilità d'azione idrolizzante o altro, impiegando il seguente nuovo metodo: le bacche di *S. sodomaeum* vengono pestate bene in un mortaio di porcellana, prima da sole per ridurle quasi in poltiglia e poi con circa un terzo del loro volume d'alcool ordinario; il liquido si decanta e si filtra ed il residuo solido si tratta allo stesso modo con alcool per una o due volte ancora e finalmente si sprema a mano o a pressa dentro un sacco di lana o di tela. La soluzione alcoolica limpida si tratta a temperatura ordinaria con acqua contenente circa il 5% d'ammoniaca sino a precipitazione completa, ed il precipitato abbondante, che subito si forma, si raccoglie su filtro di carta: dopo due o tre lavaggi con acqua alcoolica esso resta di un bianco sporco o giallastro, uniformemente cristallino al microscopio (scagliette quasi circolari). Purificata soltanto per ripetute cristallizzazioni da alcool, alla solita diluizione, sino ad averla in prismi uniformi al microscopio, all'analisi ha dato i seguenti risultati, concordanti con quelli ottenuti con la solanina estratta col processo all'acido solforico:

Gr. 0,5938 di sostanza, dissecata a 105° , come i campioni precedenti, diedero cc. 13,00 d'azoto a 15° e mm. 743,9 di Hg.

	Trovato %
N	2,50

Concorda pure oltre la forma cristallina il comportamento al calore.

Diremo ancora intorno a quest'ultimo processo d'estrazione che dalle acque madri si ricava facilmente per distillazione l'alcool e dal residuo acquoso acidificato e filtrato si estrae l'acido organico da noi scoperto, che anche qui dà colorito rosso alla soluzione alcalina. Dalle bacche residuali

per immersione nel solito bagno d'acido solforico a 2,5 % si ricava, col metodo descritto nella seconda nostra Nota, altra quantità di solanina.

Questo metodo all'alcool si presta anche per esperienza di scuola, data la sua rapidità ed eleganza; certamente però è molto meno conveniente del dall'altro nostro metodo all'acido solforico, al quale, bisogna sempre ricorrere per l'estrazione in grande (1).

(1) Al dott. G. Romeo, che ha voluto analizzare anch'esso della solanina dal *S. sodomaeum* (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 119 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) abbiamo già fatto altrove alcune osservazioni (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 128). Alla sua replica (Ibid., 156 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) ed al dott. A. Soldaini, del medesimo laboratorio, che ha voluto pure occuparsene (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 159) abbiamo implicitamente risposto nel corso di questa Nota, esponendo i nostri risultati, ed abbiamo mostrato avanti, speriamo con sufficiente evidenza, che il prodotto ottenuto dal dott. Romeo non è puro. Facciamo uso l'uno e l'altro del microscopio, che noi consigliamo come unico mezzo finora per esser sicuri della purezza della solanina; ripetano e facciano ripetere la determinazione del punto di fusione e le analisi, e non potranno non accorgersi delle inesattezze nelle quali sono incorsi; inesattezze quasi volute dal dott. Soldaini, il quale proponendosi di controllare le nostre determinazioni di azoto nella solanina ha finito col dimenticare quasi l'obbiettivo, e col controllare invece l'applicabilità del metodo di Kjeldahl per determinazioni così delicate, scegliendo la solanina soltanto come sostanza di analisi!

Noi abbiamo potuto constatare quelle loro inesattezze ritirando appositamente delle bacche dalle spiagge di Messina ed estraendo la solanina col processo Romeo, ma terminando di purificarla col metodo nostro: i risultati furono identici a quelli che avevano ottenuti con le bacche delle spiagge di Cagliari.

In quanto al processo d'estrazione finalmente diremo al dott. Soldaini: continui pure a tentarne quanti se ne possono immaginare; però finora non ne ha trovato alcuno più semplice, più rapido, meno costoso e che dia migliore rendimento di quello da noi descritto coll'acido solforico; e sarà ben difficile che lo trovi. Inoltre dell'olio ricavato dai semi quando venne la di lui pubblicazione ne avremmo potuto mettere a sua disposizione già più di grammi cento, quantunque ancora non ne avessimo fatto cenno nelle nostre Note. Ed al dott. Romeo rammenteremo, e per l'ultima volta, poichè ha voluto persistere nell'errore nella replica, che, a meno non si faccia per diletto o per altro scopo prestabilito, in chimica estrarre un prodotto significa estrarlo per quanto completamente è possibile. È vero, com'egli dice, che il chiarissimo prof. Gaglio insegnò a Messina, or sono molti anni, ad estrarre la solanina dal succo delle bacche del *S. sodomaeum*; ma pare che la buona tradizione dell'ottimo metodo da lui usato si sia perduta col tempo; perchè il Gaglio, come cortesemente ha detto ad uno di noi (Oddo), non trascurò mai di estrarre pure a parte la quantità di prodotto, per necessità di cose notevole, che rimane nelle bacche, per quanto bene compresse — e questo era appunto il nostro asserto. Oddo e Colombano.