

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

nella quale si vedono molto nettamente sette strati nella prima mezza oscillazione e cinque nella seconda, mentre nella terza cominciano ad esser confusi.

Che io mi sappia, è questo il primo caso fino ad ora notato di scintilla stratificata in simili condizioni. Mi sembra che per la spiegazione di questo fenomeno si possano accettare senz'altro le idee così chiaramente espresse dal Thomson sulla formazione degli strati nei tubi a vuoto, tanto più quando si rammenti che esse rendono perfettamente ragione di un fenomeno che presenta con questo grandi analogie, e cioè la stratificazione della scarica di un rocchetto che attraversi una fiamma che arda liberamente nell'aria.

La presenza di queste stratificazioni non richiede affatto l'ipotesi che la scarica avvenga in questo caso con discontinuità, e nemmeno quella che essa dipenda da fatti di costrizione elettromagnetica del genere di quelli studiati dal Bary (1).

Chimica. — *Sulla solanina estratta dai germi del Solanum tuberosum* Linn. (2). Nota di AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nella prima Memoria pubblicata in collaborazione col prof. Oddo sulla *Solanina estratta dal Solanum sodomaeum*, di fronte alle notevoli differenze che si hanno ne' caratteri analitici e quindi alle numerose formule grezze che si propongono per questa sostanza, si esponeva il dubbio che « sia dai vari *Solanum*, che dallo stesso secondo lo stato di vegetazione, si formassero dei prodotti che pur avendo analogia di comportamento hanno « composizione diversa » (3).

Questa supposizione però allora veniva espressa col massimo riserbo, non trascurando nello stesso tempo di notare che altre cause potessero influire su questi fatti, così ad es. i metodi di estrazione e quelli di purificazione, adottati per questo glucoside, che pur si credeva, fino ad allora, facilmente saponificabile.

Allo scopo di poter chiarire questi fatti ho pertanto voluto stabilire delle esperienze al proposito estraendo, nelle stesse condizioni, la solanina dalle diverse parti d'uno stesso *Solanum* e confrontando questi campioni fra loro e quindi con quella del *S. sodomaeum* estratta e purificata nello stesso modo, e con la solanina che si ha in commercio.

Ho trovato così che la solanina estratta da diverse parti (germi e fiori) del *S. tuberosum*, pur variando nella quantità, presenta gli stessi caratteri

(1) *Le Radium*, vol. IV, pag. 323 (1907).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico dell'Università di Cagliari, diretto dal prof. L. Francesconi.

(3) *Gazz. Chim.*, XXXV (1905), I, 36.

fisici ed analitici, caratteri che essenzialmente non differiscono da quelli di un campione di solanina del commercio, estratta sempre dal *S. tuberosum* ma in condizione e con metodo differente, mentre questi caratteri differiscono da quelli della solanina ottenuta dal *sodomaeum*.

Più ancora però che nei caratteri analitici (come è noto, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto, possono far variare notevolmente la formula grezza), una differenza maggiore si nota subito nel comportamento chimico di questa base di fronte agli acidi minerali diluiti, tanto a freddo che a caldo.

Già F. Selmi fin dal 1877 aveva notato che « facendo sdoppiare certa solanina di derivazione ignota ma che pur possedeva tutti i caratteri di purezza, se ne otteneva una solanidina il cui cloridrato cristallizzava arobrescente od a stella dall'alcool, mentre con solanidina ricavata da solanina di Merck, il cloridrato si deponava in grossi cristalli, per lo più isolati ed anche in ottaedri romboidali » (1).

Analoghe osservazioni erano state pur fatte da molti altri che si occupano dell'argomento, ed anche noi fin dalla prima Nota avevamo rilevato una differenza notevole tra il punto di fusione della solanidina ottenuta dal *sodomaeum* e quella d'un campione del commercio (2).

Un'altra differenza però maggiore si ha nel comportamento della solanina stessa di fronte agli acidi minerali diluiti a freddo.

Mentre la solanina estratta tanto dai germi che dai fiori o dalle bacche del *S. tuberosum*, trattata con soluzioni acquose di acidi (HCl) forma sali corrispondenti solubili nell'acido stesso, quella invece estratta dal *sodomaeum* forma dei sali insolubili.

Così basta sciogliere la solanina in soluzioni diluite di acido cloridrico (e lo stesso avviene, sebbene meno facilmente, col nitrico e solforico, mentre nessun indizio di formazione ho avuto cogli acidi organici), perchè dopo poche ore si depositi un cloridrato cristallino in splendidi ciuffi aghiformi che fondono a 208-209°. Questo cloridrato, solubile in acqua, forma facilmente sali doppi ben fusibili coi cloruri di platino, d'oro e di mercurio e trattato con idrati alcalini si decompone e dà acido cloridrico e solanina che presenta tutti i caratteri del prodotto di partenza.

Detto cloridrato, all'analisi, dà una percentuale di alogeno di molto inferiore a quello che dà il cloridrato da noi precedentemente ottenuto per precipitazione, con etere, eel sale, dalla sua soluzione alcoolica, e ne differisce da esso, oltre che nel punto di fusione, per i caratteri fisici e per la maggiore stabilità.

Diversamente dalla solanina del *sodomaeum* si comporta invece quella del *tuberosum*. Difatti una certa quantità di essa (estratta con lo stesso pro-

(1) Enc. Selmi, vol. X.

(2) Gazz. Chim., l. cit.

cesso e purificata nello stesso modo) trattata in eguali condizioni con acido cloridrico diluito, e lasciata in riposo, neppure dopo più di un mese dà indizio alcuno di cristallizzazione o precipitazione e separata dalla soluzione acida la base, questa presenta gli stessi caratteri del prodotto di partenza.

Inoltre trattando la solanina del *sodomaeum*, riottenuta dal cloridrato insolubile e la solanina del *tuberosum* riottenuta dal sale solubile, con soluzione diluita e bollente di acido cloridrico, entrambe danno un cloridrato di solanidina insolubile, ed uno zucchero che riduce il reattivo di Fehling; però mentre dalla solanina del *sodomaeum* si ha una solanidina che si scioglie difficilmente in etere, e dopo ripetuti trattamenti fonde a 190-192° (e dopo raffreddamento rifonde alla stessa temperatura) invece dalla solanina del *tuberosum* si ha una solanidina che già a freddo è facilmente solubile in etere, dal quale poi cristallizza in bellissimi aghi setacei, che dopo una o due cristallizzazioni fondono a 210-215°. Uguali risultati si hanno parimenti con la solanidina ottenuta dalla solanina del *tuberosum* del commercio, e gli stessi caratteri di solubilità, cristallizzazione e fusione si ha per campioni diversi di solanidina di Merck e di Kahlbaum ottenuta dal *tuberosum*.

Io credo pertanto che la differenza dei caratteri fisici e chimici dei vari campioni di solanina, estratta e purificata sempre in eguali condizioni, possa fin da ora autorizzarci ad asserire che la natura della solanina varia a seconda del *Solanum* da cui deriva e che la solanina estratta dal *S. tuberosum* è essenzialmente diversa da quella del *sodomaeum*, il che è anche confermato dal fatto che un loro prodotto di decomposizione (la solanidina) si presenta con differenti caratteri.

Io ho in corso di studio la solanidina da me ottenuta dalla solanina del *tuberosum*, e diversi campioni di solanidina del commercio, e presto potrò renderne noti i risultati non privi di interesse; dirò solo per il momento che questi fatti, almeno con le esperienze finora fatte, non trovano la loro spiegazione in una differenza stereochimica poichè, per i caratteri ottici (potere rotatorio), le due solanine e le due solanidine non sono essenzialmente differenti.

PARTE SPERIMENTALE.

Estrazione della solanina dai germi del S. tuberosum.

L'estrazione della solanina dai germi del *S. tuberosum* venne fatta nel modo descritto nella seconda Nota pubblicata in collaborazione col prof. Odde a proposito della solanina del *sodomaeum* (1).

Kgr. 50 di germi di patate, lunghi dai 2 ai 4 cm. ed ottenuti per germogliazione all'ombra, vengono minutamente triturati in un mortaio e messi a macerare per 24 ore circa in un bagno contenente il 2,5 % di acido

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

solforico ordinario, agitando di tanto in tanto la massa completamente immersa nel liquido.

Passato quel tempo si filtra attraverso filtri di lana, si lava prima il residuo sul filtro con acqua acidulata con H_2SO_4 e con acqua e si sprema quindi in torchietto.

La soluzione filtrata, quasi limpida, di color giallo, si alcalinizza con idrato sodico sino a reazione alcalina. Si nota in questo modo, come nella estrazione della solanina dal *sodomaeum*, la formazione di un precipitato voluminoso, abbondante, bruno; mentre contemporaneamente le acque che lo contengono si colorano in rosso sangue molto più debolmente però di quello che avviene per il *sodomaeum*.

Raccolto dopo un po' di tempo questo precipitato su filtro anch'esso di lana, si lava con acqua finchè le acque passano incolori, si distende quindi su cartoni assorbenti ed il prodotto secco così ottenuto si polverizza e si fa bollire con alcool concentrato. L'alcool filtrato si distilla a metà volume, si aggiunge poi acqua sino ad incipiente precipitazione, si fa bollire di nuovo e si filtra per filtro di carta. Col raffreddamento del solvente si deposita subito la solanina in bellissimi cristalli lunghi aghiformi, setacei, bianco-sporchi, che raccolti e lavati con alcool diluito restano poco colorati.

Si ottiene così, dopo la prima cristallizzazione, gr. 125 circa di prodotto. Il rendimento quindi è del $2\frac{1}{2}\%$ circa, rendimento che ho potuto controllare con diverse estrazioni fatte sempre in egual modo e con germi più o meno lunghi ed ottenuti o all'ombra, all'aria, od anche tenendoli sotto cumuli di terra umida.

La media invece data dalla maggior parte dei chimici è solo dell'1‰.

Operando in queste condizioni non sono mai riuscito a separare traccia di solanina amorfa (solaneina) descritta da Firbas (1).

Pur purificare la solanina così estratta si seguì il metodo descritto nell'ultima Nota (2) usando però alternativamente l'acido solforico e l'acido cloridrico (3).

Si cristallizza perciò il prodotto estratto, ancora una o due volte dall'alcool a circa 80%, quindi si scioglie in soluzione diluitissima di acido solforico o cloridrico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si tratta con soluzione diluita di idrato sodico sino a leggera reazione alcalina. Il precipitato che subito si forma raccolto dopo qualche tempo, lavato esaurientemente con acqua distillata, si cristallizza ancora una o due volte dall'alcool sino ad ottenere al microscopio cristalli ben netti.

(1) Monatshefte für Chemie, 1889 (X), pp. 541, 560.

(2) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XV, serie 5ª, 2º sem., fasc. 5º, pag. 313.

(3) L'acido cloridrico è stato adoperato, perchè se durante l'estrazione fosse avvenuta una idrolisi con formazione di solanidica, questa venisse separata come cloridrato insolubile.

Il prodotto così purificato e che tanto ad occhio nudo che al microscopio si mostra in lunghi e bellissimi cristalli aghiformi finissimi, presenta, rispetto al calore, tutti quei caratteri descritti nell'ultima Nota testè citata, caratteri i quali dimostrano che ben poca fiducia si può avere nel punto di fusione.

Così, riscaldata in doppio bagno di acido solforico, la fusibilità varia anche in frazioni di uno stesso campione, avvenendo la decomposizione a temperatura più o meno elevata a seconda che si riscalda più o meno rapidamente.

A media fiamma comincia ad imbrunire leggermente a 245°, aumentando sino a 255°; a 260° cominciano a notarsi alcune goccioline e la massa si solleva svolgendo bolle di gas a 262-263°.

Le acque madri alcaline, dalle quali si era separata la solanina e che erano di color rosso-sangue, trattate con soluzioni di acido solforico diluito, diedero un precipitato coloso nel quale vegeta rapidamente una ricca colonia di muffe, mentre esse stesse si decoloravano. Filtrato il precipitato, le acque alcalinizzate riacquistano il color rosso-sangue e trattate con cloruro ferrico si colorano in un debole color verde.

Come si vede, contengono anch'esse, analogamente alle acque madri della solanina del *sodomaeum* una sostanza solubile che funziona da indicatore, ma in quantità tanto piccola che col metodo adoperato con buon esito nel caso del *S. sodomaeum* (¹), non sono riusciti ad estrarre.

Saturando difatti il liquido filtrato con sale ed estraendo con etere a caldo, coll'apparecchio Mameli, ottenni un piccolo residuo che però non riuscii a cristallizzare e di cui non potei determinare il punto di fusione.

Risultato quasi analogo si ebbe lasciando immersi in soluzione di carbonato sodico i germi dai quali avevo estratto la solanina. Filtrato, si ebbero le acque colorate in rosso-sangue che si decolorano per azione di soluzioni diluite di acido solforico, ma il prodotto estratto con etere è in quantità piccolissima.

Esso tuttavia si comporta con cloruro ferrico e con gli alcali come il prodotto separato dal *sodomaeum*.

Miglior risultato ebbi invece durante l'estrazione della solanina dai fiori del *tuberosum* in cui riuscii a separare un prodotto che fonde quasi alla stessa temperatura di quello estratto dal *sodomaeum*.

La solanina in questo modo ottenuta e purificata venne analizzata, e semplicemente disseccandola nel vuoto su acido solforico sino a peso costante, e a 105° nel tubo Mitscherlich in corrente d'aria secca.

Operando in queste condizioni ho però notato questo fatto: Tanto la frazione disseccata solo nel vuoto su acido solforico che quella seccata a 105°,

(¹) B. 38, 2755 (1905).

danno una percentuale di carbonio alquanto maggiore di quella finora data dai molti che hanno analizzato questa sostanza — estratta o da uno stesso o da diversi *solanum* — e di poco minore per l'idrogeno; ma ambedue le frazioni — che pur provenivano da uno stesso campione — tanto per il carbonio che per l'idrogeno danno risultati pressochè identici, quasi che la solanina seccata nel vuoto non perdesse a 105° dell'acqua e quella come tale finora data non fosse che l'acqua, che la sostanza, per la sua forte igroscopicità, avesse assorbito durante le operazioni di passaggio.

Questo dubbio, sorto dal risultato di quattro analisi fra di loro concordanti, è invero un po' arrischiato e dovrà confermarsi con ricerche più dirette; in questo modo però si spiegherebbero tutte le differenze che da sperimentatore a sperimentatore si sono date sulle percentuali d'acqua di cristallizzazione della solanina e quindi anche sulle differenze fra le percentuali di carbonio ed idrogeno.

Non deve tuttavia tralasciarsi di notare che questa concordanza di analisi potrebbe anche dipendere dall'aver la sostanza, dopo disseccata a 105°, assorbito l'acqua perduta, per quanto le pesate si facessero colla maggior rapidità e sempre in pesa filtri.

Analisi.

Sostanza disseccata nel vuoto, su acido solforico, sino a peso costante:

- I. Sost. gr. 0,1795; CO₂ gr. 0,4053; H₂O gr. 0,1371.
 II. " 0,2245; CO₂ gr. 0,5042; H₂O gr. 0,1661.
 III. " 0,7046; N cc. 14,82; T. 30°; H 761,7 mm.

	Trovato %		
C	61,55	61,24	—
H	8,48	8,19	—
N	—	—	2,28

Sostanza disseccata a 105°:

- I. Sost. gr. 0,2146; CO₂ gr. 0,4843; H₂O gr. 0,1600.
 II. " 0,1712; — H₂O gr. 0,1255.
 III. " 0,2955; CO₂ gr. 0,6666; H₂O gr. 0,1234.
 IV. " 0,7376; N cc. 14; T. 14°,5; H 756 mm.
 V. " 0,7267; N cc. 13,95; T. 21°,5; H 760,7 mm.
 VI. " 0,7432; N cc. 13,65; T. 26°; H 759,5 mm.

	Trovato %					
	I	II	III	IV	V	VI
C	61,50	—	61,31	—	—	—
H	8,24	8,14	8,10	—	—	—
N	—	—	—	2,22	2,18	2,03

Composizione media:

	seccata nel vuoto	seccata a 105°
C	61,39	61,40
H	8,33	8,16
N	2,28	2,14
O	28,00	28,30
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ora, tenendo conto degli errori inevitabili d'analisi, la formula che si deduce da questi dati sperimentali è $C_{32}H_{51}NO_{11}$ che richiede:

C	61,38
H	8,23
N	2,23
O	<hr/> 28,16
	100,00

La determinazione del peso molecolare, fatta come la solanina del *sodomaeum*, in soluzione acetica (1), conferma abbastanza questa formula che però non può darsi come definitiva per la ragione già più volte accennata in questa e nelle precedenti Note pubblicate col prof. Odio (2) e per cui sarà necessario ricorrere a composti e derivati con percentuale maggiore di azoto ed allo studio completo dei suoi prodotti di decomposizione.

Sostanza disseccata a 105°:

	Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
I.	0,7687	0,054	555,17
II.	1,051	0,070	585,55

* $C_{32}H_{51}NO_{11}$ si calcola $M = 625,51$.

La solanina estratta dai germi del *S. tuberosum* con lo stesso processo usato per quella del *sodomaeum* ed in eguali condizioni purificata, non presenta differenze fisiche troppo notevoli: la sua purificazione è però più facile ed anche variando le condizioni di cristallizzazione si ha sempre in minuti cristallini aghiformi setacei più leggeri e delicati di quelli della solanina del *sodomaeum*.

Il punto di fusione, come già si è accennato, presentando l'insieme dei caratteri di quest'ultima, è sempre più basso tanto riscaldando a fiamma

(1) Con risultato negativo ho tentato di determinarlo, usando bromuro di etilene che ha un abbassamento molecolare molto grande, ed altri solventi; in nessuno ho trovato che essa si scioglie in quantità apprezzabili e le soluzioni fatte a caldo, col raffreddamento riprecipitano.

(2) Gazz. Chim. (1905), II, 579; Rend. Acc. Lincei (1906), XV, 2° sem., 317.

alta che a fiamma bassa e per quanto abbia insistito nella purificazione, tuttavia mai sono riuscito a notare un principio di decomposizione con sviluppo di bolle di gas ad un grado più alto di 262-265°.

Uguale quasi del tutto è invece il suo comportamento rispetto ai solventi ed alla maggior parte dei reattivi generali degli alcaloidi che per brevità non riporto riferendomi a quelli già pubblicati (1).

Accennerò solo, non avendolo fatto allora, che rispetto al reattivo di Mandelin, citato da Firbas (2), la solanina del *sodomaeum* si comporta ugualmente a quella del *tuberosum* da questo autore descritta.

Come quella estratta dal *sodomaeum* (3), questa del *tuberosum* è dotata di potere rotatorio sinistrogiro abbastanza alto. Data però la sua poca solubilità in alcool (4) ho cercato di determinare il potere rotatorio specifico, non ancora noto per la solanina del *tuberosum*, adoperando soluzioni in acido solforico diluito in cui essa facilmente si scioglie, il che invece, come ho detto, non avviene con alcool concentrato o diluito.

In soluzione di acido solforico all'1% [T. 25°], ottenni:

	Concentr.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Potere rotat. specif.
I.	0,98	200 mm.	— 0°,83	— 42°,34
II.	2,70	200 "	— 2°,19	— 42°,40
III.	2,70	100 "	— 1°,15	— 42°,59

Per la soluzione del *sodomaeum* [T. 24°] si ebbe:

Concentr.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Potere rotat. specif.
1,12	200 mm.	— 1°,30	— 58°,31

La mancanza di prodotto mi ha impedito di poter controllare, con altre, questa determinazione.

(1) Gazz. Chim., I. cit.

(2) L. cit.

(3) Gazz. Chim. XXXV, II, 587.

(4) Gr. 0,4740 di sostanza secca neppure prolungando il riscaldamento, si riuscì a sciogliere in 50 cc. di alcool a 50° e lo stesso esito negativo si ebbe in altre prove, sciogliendo la sostanza in alcool a 80° e riportando il titolo a 50° con la quantità calcolata di acqua. Con alcool a 75° ebbi una concentrazione del 0,2100% ed osservata al polarimetro ai raggi del sodio, in tubo di 200 mm., a 16°, questa soluzione diede una deviazione media di 0°,21, colla quale si calcola $[\alpha]_D = 50,00$.