

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

Chimica. — *Sulla solanina estratta dai fiori del Solanum tuberosum* Linn. (1). Nota di AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Per quanto in molti Trattati, nei quali è descritta la solanina ed il suo metodo di estrazione sia accennato che essa è contenuta in tutte le parti del *S. tuberosum*, tuttavia che io sappia non era mai stata estratta dai fiori, o per lo meno, il prodotto dei fiori non fu mai analizzato e studiato.

Allo scopo di avere la solanina da una parte che fosse più estremamente opposta ai germi dei tuberi, dai quali sempre si è estratta, ho voluto ricorrere ai fiori del *tuberosum* ed ho trovato che essi contengono una percentuale molto grande di alcaloide (dal 6 al 7 ‰), alcaloide però che presenta tutti i caratteri fisici, chimici ed analitici di quello estratto dai germi.

Accennerò di passaggio che questa percentuale è ancora maggiore nelle bacche anche verdi (2) dalle quali, in un saggio fatto, ne ho potuto separare circa il 10 ‰ (come colle bacche del *sodomaeum*), confermando in questo modo anche la credenza volgare della grande tossicità dei frutti delle patate.

L'estrazione della solanina dai fiori venne fatta con lo stesso processo descritto per i germi e nelle stesse condizioni e metodo purificata.

Si ottenne in questo modo facilmente pura in bellissimi cristallini lucenti, incolori, perfettamente uguali a quelli ottenuti dai germi, più minuti però e delicati di quelli avuti dal *sodomaeum*.

Seccata, nel solito tubo Mitscherlich, a 105° in corrente d'aria secca, all'analisi dà:

I. Sost. gr. 0,2335 : CO₂ gr. 0,5252 ; H₂O gr. 0,1760.

II. Sost. gr. 0,4834 : N. CC. 10,3 , T. 24°,1 ; H. 758,4.

III. Sost. gr. 0,4101 : N. CC. 7,8 , T. 23°,5 ; H. 762,4.

	Trovato ‰		
C	61,32	—	—
H	8,37	—	—
N	—	2,38	2,16 (media 2,27)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della Università di Cagliari, diretto dal prof. L. Francesconi.

(2) Non ho potuto, per mancanza di materiale, fare l'estrazione da bacche gialle, ben mature, come per il *sodomaeum*.

per cui si calcola $C_{22}H_{31}NO_{11}$ la quale richiede:

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

Questa solanina, che come si vede, corrisponde nella formula a quella data per la solanina estratta dai germi, rispetto al calore presenta gli stessi caratteri di quest'ultima, raggiungendone lo stesso punto di fusione e di decomposizione, non mai quello però dato dal *sodomaeum* quantunque i prodotti, macro e microscopicamente, presentino uguali caratteri di purezza.

A media fiamma: a 225° ingiallisce leggermente; a 254° si nota qualche gocciolina di liquido, mentre tutta la massa va raggrumandosi; a 258° comincia la decomposizione che è completa a 260°-263°. Si nota sempre durante il riscaldamento di questa solanina, che quando il bagno raggiunge i 250°-254° la sostanza assume, raggrumandosi, un aspetto gommoso giallorossastro, come di caramella, carattere che non si nota con la solanina (a uguale stato di purezza) del *sodomaeum* che assume invece un color bruno-nerastro (*).

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più generali degli alcaloidi la solanina estratta dai fiori del *tuberosum* presenta caratteri quasi del tutto analoghi a quelli della solanina dei germi delle patate e delle bacche del *sodomaeum*.

La scarsa quantità di prodotto puro, mi ha impedito di poter determinare il potere rotatorio ed il peso molecolare di questa solanina.

Solanina del tuberosum del commercio (Schuschart).

Un campione di questa solanina che si trovava in laboratorio, venne purificata nelle stesse condizioni e modi descritti precedentemente: dopo due passaggi attraverso le soluzioni diluite di H_2SO_4 e di HCl e dopo ripetute cristallizzazioni si ottenne in una massa bianca omogenea, costituita da minuscoli cristallini aghiformi del tutto uguali a quelli della solanina ottenuta dai germi e dai fiori e precedentemente descritta.

Anche questa rispetto al calore presenta quasi del tutto i caratteri già notati per le altre: a 230° leggermente ingiallisce e continua così sino a 250° che incomincia a decomporre più rapidamente mentre si hanno delle goccioline di liquido; a 262°-265° la decomposizione è completa.

(*) Vedi Riv. Chim. farm. XXII, vol. 2°, fasc. 19.

Seccata a 105° in corrente d'aria secca, all'analisi diede:

I. Sost. gr. 0,2060 : CO₂ gr. 0,4633 ; H₂O gr. 0,1545.

II. Sost. gr. 0,4089 : N. CC. 8,09 ; T. 23° ; H = 763,5.

	Trovato ‰	
C	61,26	—
H	8,33	—
N	—	2,24

per cui si calcola la formula C₃₂H₅₁NO₁₁, analoga a quella ottenuta colla solanina da me estratta con metodo diverso, tanto dai germi, che dai fiori del *S. tuberosum*.

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più comuni degli alcaloidi questa solanina si comporta quasi analogamente alle altre.

Per il confronto, insieme con i dati analitici e con le formule grezze proposte per le tre diverse solanine da me descritte, riporto nella tabella seguente i dati analitici e le formule più recentemente proposte tanto per la solanina ottenuta dai germi delle patate, quanto per quella ottenuta dalle bacche del *sodomaeum*.

Solanina del tuberosum.

	GMELIN (dai germi)	ZWENGER e KIND (germi)	FIRBAS (germi)	CAZENEUVE e BRETEAU (germi)	HILGER e MERKENS (germi)	COLOMBANO		
						germi	fiori	C. del commercio
C. . .	(1) 61,98	(2) 60,01	(2) 61,08	60,30	61,65	(2) (2) 61,39-61,32	61,32	61,26
H. . .	8,67	8,4	8,90	8,67	9,76	8,33- 8,16	8,37	8,33
N. . .	0,5-2,00	1,36	1,34-1,56	2,56	1,59	2,28- 2,14	2,27	2,24
Form.	C ₄₄ H ₇₁ O ₁₈	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₆ N	C ₃₂ H ₅₃ NO ₁₈ C ₃₃ H ₅₃ NO ₁₂ - ¹ / ₃ H ₂ O	C ₂₆ H ₄ NO ₁₀	C ₂₂ H ₃₇ NO ₁₈	C ₃₂ H ₅₁ NO ₁₁	C ₃₂ H ₅₁ NO ₁₁	C ₃₂ H ₅₁ NO ₁₁

Solanina del sodomaeum.

	ODDO e COLOMBANO	ROMEO
C. . .	(3) 60,99	(3) 60,48-60,73
H. . .	8,51	8,27- 8,38
N. . .	2,58	1,89- 1,90
Form.	C ₂₇ H ₄₇ NO ₉	C ₂₆ H ₃₇ NO ₁₃ C ₂₆ H ₃₉ NO ₁₃

(1) Media di cinque analisi. L'A. attribuisce l'azoto, trovato in due analisi, dovuto ad impurezza.

(2) Media di più analisi.

(3) Media di più analisi.

Come si vede troppe differenze esistono nei dati analitici trovati dai diversi chimici che hanno studiato questa sostanza, e per quanto quelli da me trovati per la solanina del *tuberosum* — estratta e purificata sempre in eguali condizioni ed ottenuta da organi diversi d'una stessa pianta — siano concordanti fra di loro e con quelli di un campione del commercio, tuttavia non si può dare nè accettare la formula proposta come definitiva fino a tanto che i prodotti di decomposizione non saranno ben noti, il che richiede, fra l'altro, quantità di materiale non troppo facile ad aversi.

Se però, per il momento, non può fissarsi con certezza la formula bruta della solanina, per alcuni caratteri differenziali che, tanto essa stessa che un suo prodotto di decomposizione presenta, può invece dirsi che quella del *S. tuberosum* è diversa da quella del *sodomaeum*, il che meglio si vedrà dalle esperienze che seguono.

*Azione dell'HCl alla temperatura ordinaria
sulla solanina del sodomaeum.*

Gr. 1 di solanina purissima viene sciolta in 50 cc. di acido cloridrico al 2%. Si ottiene subito una soluzione limpida che lasciata in una bevutina (T. 18°) dopo poco più di un'ora lascia depositare dei piccoli cristallini lucenti, che aumentano continuamente, tanto che dopo qualche ora, si trova tutta la bevutina internamente rivestita da una massa di ciuffetti nettamente cristallini.

Raccolta questa massa su filtro, viene asciugata su carta bibula e quindi seccata sino a peso costante in essiccatore su acido solforico. Il prodotto così ottenuto pesa gr. 0,85: tuttavia il liquido filtrato, col riposo di più giorni, lascia ancora depositare dei minuti cristallini.

Saggiato il liquido col reattivo di Fehling — dopo separato, alcalizzando, il piccolo eccesso di base — non lo riduce neppure facendolo bollire, dopo averlo acidificato, onde provocare l'inversione di un possibile diglucosio.

Non avviene dunque una idrolisi del glucoside con formazione del sale di un suo prodotto di decomposizione (solanidina), ma invece la formazione del sale della solanina stessa, il che d'altra parte viene confermato dall'analisi, dai diversi caratteri fisici e dall'aver riottenuto il prodotto di partenza inalterato.

Analisi.

Determinazione di cloro. — La piccola quantità di sostanza di cui disponevo mi costrinse a determinare il cloro in un modo diverso dai soliti: scioglievo il sale in acqua distillata ed alla soluzione limpida aggiungevo un piccolo eccesso di NaOH, al momento preparato da sodio metallico puro.

Si formava tosto un precipitato bianco abbondante che riscaldavo alquanto e filtravo alla pompa, mentre nel liquido filtrato determinavo il cloro volu-

metricamente col metodo di Volhard pesando, per controllo, il cloruro d'argento ottenuto.

Dalla base intanto separata e che presentava tutti i caratteri fisici e chimici della solanina di partenza, facilmente si poteva riottenere lo stesso cloridrato che, seccato fino a peso costante, in egual modo veniva analizzato.

Così operando con una stessa quantità di sostanza si poterono fare due determinazioni di cloro e decomponendo in seguito a caldo con HCl la base riottenuta, avere uno dei suoi prodotti di decomposizione, la solanidina, che certamente preparata da solanina purissima, per due volte passata allo stato di sale, doveva ritenersi esente di altre basi.

All'analisi questo derivato di solanina fornì:

I. Sost. gr. 0,6630; AgCl gr. 0,0993.

II. Sost. gr. 0,4770; AgCl gr. 0,0733 (col metodo Volhard Ag gr. 0,0182).

	Trovato %		
	I	II	
Cl	3,69	3,77 — 3,81	(media 3,75).

Come si vede, la percentuale di cloro di questo sale di solanina è minore di quello trovato ed altrove descritto da me e da Oddo (5,93 %) (1) e che era stato ottenuto per precipitazione, con etere assoluto, dalla sua soluzione alcoolica. Questo cloridrato corrispondeva abbastanza colle formule proposte $C_{27}H_{47}NO_9 \cdot HCl$ e $C_{27}H_{47}NO_9 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (2) mentre questo nuovo cloridrato, che come vedremo subito, presenta caratteri fisici e chimici affatto differenti, corrisponderebbe al monoclidrato di un multiplo di esse $C_{54}H_{94}N_2O_{18} \cdot HCl$ e $C_{54}H_{94}N_2O_{18} \cdot HCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ per cui si calcola % Cl. 3,24 e 3,32.

Non sta a me, essendosi il prof. Oddo, per comuni accordi presi, riservato lo studio della solanina del *sodomaeum*, entrare nel merito dell'argomento e riportare su questi fatti ulteriori considerazioni; accennerò solo ad una proprietà di questo cloridrato che potrebbe forse spiegarsi ammettendo per la solanina del *sodomaeum* il multiplo della formula da noi allora data.

La soluzione acquosa di esso ha reazione leggermente alcalina, e questa reazione ha pure dopo vari giorni, quando il cloridrato si decompone dando la base libera. Ora ammettendo, data la quantità di cloro che contiene, che fosse un monoclidrato dalla formula doppia citata, con due atomi cioè di azoto, potrebbe spiegarsi questo fatto, che in soluzione di acido cloridrico al 2% si neutralizzi un atomo di esso formando così il monoclidrato, mentre l'altro atomo di azoto libero impartisca il carattere basico di questo sale. Col processo invece dell'alcool ed etere citato e quindi in condizioni di acidità maggiore per HCl, si avrebbe il bicloridrato che sarebbe appunto

(1) Gazz. chim. (1905), XXXV, I, pag. 36.

(2) Rend. Acc. Lincei e Gazz. chim., l. c.

il sale da noi precedentemente descritto corrispondente alla formula $C_{54}H_{94}N_2O_{18}(HCl)_2$ che richiede % Cl 6,45.

Riscaldato in tubicino, questo cloridrato, che si presenta in bei ciuffi nettamente cristallini, fonde a 208° - 210° anche dopo seccato su acido solforico. Si scioglie non troppo facilmente in acqua (circa l'1,5 %) e la soluzione che ha reazione leggermente alcalina, dopo qualche giorno di riposo anche a temperatura ordinaria si decompone dando la solanina inalterata.

Trattata con cloruro di platino, questa soluzione dà subito un abbondante precipitato giallognolo, che raccolto e seccato fonde a 160° - 65° ; con cloruro d'oro, un precipitato giallo chiaro gelatinoso che fonde decomponendosi a 135° e con cloruro mercurico un precipitato bianco gelatinoso.

Trattato invece con soluzione di KOH dà subito un precipitato bianco che raccolto, lavato bene e cristallizzato dall'alcool, presenta tutti i caratteri di fusione e decomposizione della solanina di partenza.

Analogamente alla solanina da cui deriva, questo cloridrato è dotato di potere rotatorio sinistrogiro: una soluzione di gr. 0,2112 in 50 cc. di alcool diede, in tubo di 200 mm. a t. 21° , una deviazione media, ai raggi del sodio, di -0.31 .

Aggiungerò che questo sale si ottiene facilmente tanto con solanina purissima che cristallizzata anche solo una volta.

*Azione dell'HCl alla temperatura ordinaria
sulla solanina del tuberosum.*

Nello stesso modo che con la solanina del *sodomaeum* si fece il saggio con la solanina ottenuta dai fiori e dai germi del *tuberosum* e col campione del commercio. Tutte e tre queste solanine, appena trattate con eguali quantità di soluzione al 2 % di HCl, si sciolgono completamente, dando una soluzione limpida che non dà alcun precipitato cristallino od amorfo, neppure dopo oltre un mese di riposo. Separata allora con soluzione di idrato sodico la base, il liquido saggiato, non riduce il reattivo di Fehling e la stessa base cristallizzata dall'alcool mostra tutti i caratteri della solanina.

Questo saggio ripetuto diverse volte mi diede sempre lo stesso esito negativo mostrandomi anche come sia erronea la credenza che fino ad oggi si aveva, della facile decomponibilità di questo glucoside anche per azione degli acidi a freddo, mentre invece, come si vedrà in seguito, è tanto rapida a caldo.

*Scissione idrolitica della solanina del sodomaeum
e del tuberosum.*

La frazione di solanina del *sodomaeum*, riottenuta per decomposizione del cloridrato e che presentava tutti i caratteri di purezza, la sciolsi in soluzione al 2 % di acido cloridrico e la feci bollire a ricadere.

Dopo otto o dieci minuti cominciò a depositarsi sulle pareti del pallone un precipitato bianco voluminoso che aumentò prolungando il riscaldamento, mentre il liquido, saggiato, riduce prontamente il reattivo di Fehling.

Raccolto allora il residuo su filtro lo decomposi e purificai, come è descritto nella prima Memoria già citata, ed ottenni così una solanidina che presenta gli stessi caratteri allora descritti, rispetto ai solventi ed al calore.

Essa infatti difficilmente cristallizza dall'etere e mai in lunghi e setacei cristalli come la solanina del *tuberosum*, ed anche dopo molte e ripetute cristallizzazioni il suo punto di fusione si mantiene a 190°-192° e dopo raffreddamento fonde allo stesso grado.

Uguale risultato ebbi estraendo la solanidina direttamente dalle bacche secche e macinate di *S. sodomaeum*, facendole bollire con soluzioni diluite di acido cloridrico e quindi decomponendo il cloridrato formatosi e purificando la base ottenuta in egual modo con etere ed alcool. Si ottenne anche con questo nuovo metodo la stessa solanidina che fondeva a 190°-92°, e che difficilmente si scioglieva in etere ecc. ecc.

Prodotto diverso si ha invece colla solanina estratta tanto dai germi che dai fiori del *tuberosum* e con quella del commercio.

Trattate infatti nello stesso modo tutte e tre (le stesse frazioni, separate dalla soluzione in acido cloridrico a freddo) danno un cloridrato dal quale facilmente si separa la solanidina che fin dalla prima cristallizzazione dall'etere si depona in lunghi e bellissimi cristalli setacei aghiformi che fondono, dopo essere stata nello stesso modo dell'altra purificata, a 210°-215° come campioni diversi di solanidina del commercio (di Kalhbaum, Merck e Schuchardt) ugualmente provenienti dai germi delle patate.

Io ho in corso lo studio comparativo completo di queste diverse solanidine e nutro fiducia che presto potrò darne i risultati non privi di interesse.

Dirò solo per il momento che tanto la solanidina del *sodomaeum* che quella del *tuberosum* hanno potere rotatorio sinistrogiro.

Concludendo accennerò ad alcuni tentativi riusciti infruttuosi e fatti per ottenere composti con l'idrossilamina, la semicarbazide e la fenilidrazina della solanina dei germi delle patate, la mancanza di prodotto sufficiente impedendomi di farla per le altre.

Azione dell'idrossilamina. — Gr. 1,5 di solanina si sciolgono in una soluzione idroalcolica a caldo: separatamente, in una piccola quantità di acqua ed alcool, si sciolgono un grammo di cloridrato di idrossilamina e gr. 1 e mezzo di carbonato sodico secco.

Fatto il miscuglio e riscaldato a b. m. per altre tre ore, la soluzione si mantiene limpida a caldo anche per aggiunta di un altro gr. d'idrossilamina e Na_2CO_3 e col raffreddamento lascia depositare un precipitato cristallino interamente costituito da solanina inalterata.

Azione della semicabarside. — Uguale risultato si ha sciogliendo a caldo gr. 1 di solanina in soluzione idroalcolica (circa 400 cc.) e separatamente gr. 1 di cloridrato di semicarbazide in alcool ed acqua insieme con gr. 1,5 di acetato sodico. Riscaldato a b. m., a ricadere, per oltre dieci ore col raffreddamento la soluzione si mantiene limpida; distillato l'eccesso di alcool e neutralizzato con carbonato sodico, si ha un abbondante precipitato bianco gelatinoso di solanina inalterata corrispondente in peso quasi esattamente alla quantità impiegata.

Azione della fenilidrazina. — Sciolto gr. 1 di solanina in acido acetico, diluito con metà volume d'acqua, si aggiungono alla soluzione gr. 2 circa di fenilidrazina e si fa bollire per oltre dodici ore finchè la soluzione imbrunisce alquanto.

Col raffreddamento non si deposita niente: distillato a pressione ridotta, quasi tutto l'acido acetico si diluisce con acqua e si neutralizza con Na_2CO_3 . Si forma col riposo un precipitato abbondante costituito da solanina inalterata, mentre le acque separate da questo precipitato, neutralizzate con carbonato sodico ed estratte con etere, danno un prodotto cristallino che fonde a $125^\circ\text{--}130^\circ$, che è acetato di fenilidrazina.

La mancanza di materiale mi ha impedito oltre che completare più rigorosamente lo studio comparativo, di poter tentare anche in altre condizioni la preparazione di questi derivati tanto interessanti e di altri che fin dal principio mi ero proposto.

Prima di chiudere mi sia concesso di esprimere una parola di vivo ringraziamento al ch.mo prof. Francesconi che mi fu cortese di tanti amichevoli aiuti durante lo svolgimento di questo lavoro.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e C. CHIAVES, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel e dell'idrogeno sul carbazolo. In una Nota precedente ⁽²⁾ si è reso conto dei risultati conseguiti facendo agire l'idrogeno in presenza del nickel suddiviso sull'acridina; come è noto, si arriva così, in determinate condizioni, ad ottenere l'apertura di un nucleo omociclico e la formazione di una dimetilchinolina. Il fatto che, pur trattandosi di un corpo contenente un nucleo eterociclico, entrava in reazione soltanto uno degli anelli omociclici, fece prevedere che pure un altro corpo di analoga struttura, il carbazolo, avrebbe presentato analogo comportamento. Infatti le esperienze di cui ora

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1907, II, 921.