

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Per l'interpretazione esatta delle esperienze suesposte, data la diminuzione notevole di peso subita dalle foglie del secondo gruppo durante il soggiorno in atmosfera priva di anidride carbonica, non si può assegnare alcun valore alle percentuali in pentosani: ma soltanto dovrà essere preso in considerazione il confronto fra le quantità assolute di essi. Si osserva allora che in nove prove su dodici, si hanno notevoli diminuzioni nelle foglie in cui l'assimilazione del carbonio è stata impedita; in due (10 e 12), aumenti piuttosto forti; in una (11), aumento lieve.

Sembra quindi che, in generale, i pentosani possano venire utilizzati dalle piante e che forse assieme con altre funzioni, abbiano anche quella di sostanze di riserva.

Riassumendo, apparisce dalle nostre esperienze, quanto segue:

1. Nella pianta esaminata non si osservano variazioni notevoli in pentosani durante l'attività clorofilliana.

2. Durante la notte le variazioni sono notevoli, ma incostanti avendosi talora aumenti, talora diminuzioni.

3. Quando l'alimento idrocarbonato è rappresentato esclusivamente dal glucosio, somministrato alle foglie, i pentosani aumentano di molto, specialmente alla luce.

4. Quando alle foglie è impedita la funzione clorofilliana per un tempo alquanto prolungato, i pentosani diminuiscono.

Tutto ciò ci fa supporre che gli zuccheri semplici, più che gli idrati di carbonio complessi, abbiano parte preponderante nella formazione dei pentosani e che essi possano fungere da materiale di riserva quando le piante abbiano esaurito i principi più facilmente utilizzabili.

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina* <sup>(1)</sup>. Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il sig. Th. Posner pubblica nel *Berichte d. deut. chem. Gesell.* (N. 42, pag. 2523) una Nota con l'identico titolo, nella quale troviamo che, oltre a reclamare la priorità su questo argomento, egli scopre un *fondamentale errore* nelle esperienze che noi primi facemmo sul medesimo soggetto (*Gazz. chim. it.*, 39, I, pag. 189).

Rileviamo, in primo luogo, che noi fummo determinati a studiare l'azione dell'idrossilammina sulla Cumarina, principalmente dai risultati delle nostre ricerche sulla Santonina <sup>(2)</sup>, e non ostante che Tiemann e altri l'avessero già

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> R. Acc. Lincei, vol. XIII, sem. 5 fasc. 2° e 4°; *Gazz. chim. it.*, XXXVIII, 2° pag. 52.

tentata con esito negativo; d'altronde non si poteva prevedere che il Posner, che aveva sinora sperimentato detta azione soltanto sugli acidi e sugli eteri non saturi, intendesse di estendere il dominio delle sue ricerche anche a questo lattone.

Ma poichè i fatti da noi trovati, insieme con quelli che il Posner fa conoscere e che non ci giungono nuovi, sono esaurienti per il nostro fine precipuo, cioè per una *indagine sul comportamento comparativo delle diverse specie di lattoni di fronte all'idrossilammina*, che noi intendiamo di proseguire e ci riserviamo, non abbiamo alcuna difficoltà a lasciargli il campo libero. Rileviamo soltanto che il sig. Posner fa sapere ora, per la prima volta, che intende anch'egli di utilizzare questi studi per risolvere la questione della isomeria degli acidi Cumarinico e Cumarico.

Veniamo ora al preteso nostro errore. L'A. dice: « La diidrossilamminocumarina non esiste, ma è un miscuglio a parti eguali di triidrossilamminocumarina e di acido aminocumarico » !!

Il Posner, di certo, non ha letto la nostra Nota ma un sunto mal fatto; poichè altrimenti si sarebbe convinto che la diidrossilamminocumarina si forma ed è un composto definito e stabile, facile a prepararsi mettendosi nelle condizioni sperimentali da noi ben precisate; e ancora egli non ci avrebbe attribuito altri errori e inesattezze e si sarebbe avveduto che le formule che dà per dimostrate, erano state prese in considerazione anche da noi e che solo riserbavamo ad un ulteriore studio la scelta tra di esse e le altre probabili allo stato delle nostre ricerche.

Ma al fine di mettere meglio in evidenza la verità della nostra asserzione e dimostrare, inoltre, che la differenza dei risultati ottenuti dal Posner, devesi all'aver egli mutato le condizioni dell'esperienza, abbiamo ripetuto comparativamente le esperienze nostre e le sue e in questa circostanza abbiamo trovato dei nuovi fatti, pure interessanti, che parlano a nostro favore e meritano di essere riferiti.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Anzitutto riassumiamo quanto dicemmo nella Nota precedente sulla preparazione e proprietà della diidrossilamminocumarina: « La Cumarina reagisce facilmente a temperatura ambiente (oscillante tra 15° e 25°) e dopo due o tre giorni incomincia a cristallizzare il prodotto della reazione, la cui separazione si completa nel termine di cinque o sei giorni. Si raccoglie su filtro alla pompa, si lava ripetutamente con alcool metilico, si fa digerire per un giorno in etere solforico, si lava, si filtra e si secca nel vuoto. Si decompone a 129°. Ricristallizzato dall'alcool concentrato si decompone a 130°-131°.

Le analisi si fecero sul prodotto della reazione, semplicemente polverizzato, fatto digerire con acqua, raccolto sotto pressione, lavato con acqua,

alcool ed etere (non cristallizzato dall'alcool come ritiene il Posner) e seccato nel vuoto su acido solforico ».

— *Di- e Tri-idrossilamminocumarina* (Esperienze comparative). — Si è preparata una soluzione di idrossilammina libera, nel modo indicato dal sig. Th. Posner, cioè sciogliendo gr. 56 di cloridrato d'idrossilammina in 320 cc. di alcool metilico, gr. 18,4 di sodio in cc. 200 di alcool metilico e mescolando le due soluzioni a caldo. Separato il cloruro di sodio, dopo aver raffreddato fortemente, si è diviso il liquido in due parti e in ognuna si sono sciolti a freddo gr. 20 di Cumarina. Una delle soluzioni si è lasciata alla temperatura ambiente (25° in media) e l'altra si è messa fra il ghiaccio (come fa il Posner).

Quest'ultima, dopo circa 18 ore ha principiato a separare una sostanza bianca; l'altra ha dato un precipitato, pure bianco, solo dopo poco più di due giorni. Ambedue sono state abbandonate alle rispettive temperature ancora un paio di giorni per far completare le reazioni; poi si sono raccolti i precipitati alla pompa, lavandoli con alcool metilico. Dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico in luogo freddo e oscuro sono stati pesati. Quello del Posner raggiungeva i gr. 25, il nostro gr. 18. Il primo si decomponeva a 119° circa, il secondo (comparativamente) a 129°-130°. Sono stati, poi, lavati con acqua, alcool metilico ed in fine con etere e di nuovo tenuti nel vuoto sino a costanza di peso. Il punto di decomposizione del prodotto del Posner sali allora a 123° e del nostro a 131°. Le sostanze osservate al microscopio sembravano abbastanza omogenee, specialmente la nostra.

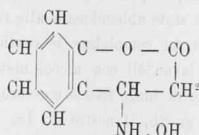
Questa dà una soluzione acquosa *neutra*, l'altra *alcalina*. Poichè l'amino acido ha reazione anfotera, questo è il primo dei molti fatti che, oltre alla costanza del punto di fusione, parlano contro la supposizione del Posner; e invero, se il nostro composto fosse un miscuglio di tri-idrossilamminocumarina e di aminoacido, la reazione della soluzione acquosa *dovrebbe essere alcalina*. Ambedue i composti sono solubili in carbonato sodico. La diidrossilamminocumarina si scioglie a freddo in un terzo di meno di acido cloridrico diluito che non la triidrossilamminocumarina, e le due soluzioni lasciate a sè si colorano separando un olio e poi cristalli di cumarina.

Le due sostanze, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, sono state messe contemporaneamente alla stufa a 100°. La sostanza descritta dal Posner subito ha cominciato ad imbrunire, mentre l'altra rimaneva inalterata. Dopo breve tempo, la prima si è mutata in un olio bruno dall'odore di fenolo: la sua decomposizione è avvenuta con violenza, poichè molta sostanza è distillata. La diidrossilamminocumarina, invece, nello spazio di due ore si è appena colorata, perdendo circa  $\frac{1}{10}$  del suo peso.

Abbiamo inoltre fatto un *miscuglio a parti eguali* della tri-idrossilamminocumarina e dell'aminoacido e si è osservato per esso il seguente comportamento:

I°. Riscaldato lungamente a 100° si è decomposto come, all'incirca, il prodotto del Posner; riscaldato nel tubicino per punti di fusione, ha svolto gas a 123° e precisamente come quel composto (esperienza comparativa): — II°. *Conferisce all'acqua reazione alcalina.* — III°. La sua soluzione in acido cloridrico diluito si è ottenuta impiegando maggior quantità di reattivo che per sciogliere un egual peso di di-idrossilamminocumarina. Di più, tale soluzione, mediante neutralizzazione con carbonato sodico, ha separato di nuovo l'aminoacido, ed è a notare che si può anche alcalinizzare, sebbene non troppo, perchè quest'ultimo è poco solubile nel carbonato. Invece, da una soluzione cloridrica, fatta allo stesso modo, di diidrossilammino-cumarina, non si ottiene subito nessun precipitato.

*Demolizione della diidrossilamminocumarina. — Monoidrossilamminocumarina.*



Trattando gr. 3 di diidrossilamminocumarina con cc. 10 di acido cloridrico fumante si è ottenuta, aiutando con qualche istante di riscaldamento, una soluzione limpida e incolora, la quale, però, di lì a pochi minuti ha principiato a separare un prodotto bianco in minuti aghetti. Questo, dopo alcune ore, fu raccolto sotto pressione e poi messo ad asciugare su acido solforico nel vuoto. Raggiunto il peso costante, si è accertato il suo rendimento: gr. 2,6.

*Analisi.*

I sost. gr. 0,1759; Cl gr. 0,02875

II sost. gr. 0,3351; N cc. 19,4 a 25° e 760 mm.

	Trovato %	Calc. per C <sup>8</sup> H <sup>7</sup> O <sup>2</sup> N.HCl
I Cl	16,34	16,44
II N	6,47	6,51

Il prodotto verso i 140° si va colorando e si decompone del tutto a 160° circa. Abbastanza solubile nell'acqua; riduce il liquido di Fehling a freddo. Ad escludere il dubbio che esso fosse un miscuglio a parti eguali di cloridrato di monoidrossilamminocumarina e di aminoacido, se ne è trattato un poco (1 gr.) con tant'acqua da mandarne in soluzione la maggior parte: il residuo raccolto e seccato manteneva i caratteri del cloridrato descritto. Se si avesse avuto da fare con quel miscuglio, il residuo avrebbe dovuto essere aminoacido, il quale se pur dà cloridrato, lo dà facilmente decomponibile con acqua.

La soluzione acquosa del cloridrato di monoidrossilamminocumarina riscaldata, si colora fortemente e tramanda odore viroso; se però, si porta a secco si può constatare che non tutto il prodotto si è decomposto.

Trattata con carbonato sodico, in quantità calcolata, separa un olio che si colora istantaneamente in bruno e con il tempo dà aghi di cumarina. Detto olio di fresco preparato, si *ridiscioglie facilmente* in acido cloridrico.

Le acque madri cloridriche della preparazione del cloridrato le quali, a differenza della soluzione acquosa di esso, si mantennero incolori, furono portate a secco a b. m., e il residuo estratto ripetutamente con ligroina: questa asportò molta cumarina lasciando indietro del cloridrato d'idrossilammina misto a una resina bruna.

Il prodotto del Posner, trattato con acido cloridrico nelle proporzioni usate per l'altro, dà un miscuglio del cloridrato della monoidrossilamminocumarina e di cloridrato d'idrossilammina, che si possono separare, aggiungendo ancora acido cloridrico concentrato, dove il primo è poco solubile.

Risulta, pertanto, provato all'evidenza: Che la cumarina reagisce con l'idrossilammina libera sommandone a 0° tre molecole per dare il composto del Posner fus. 123°. Alla temperatura ordinaria (20°-25°), cioè nelle condizioni nelle quali la Santonina aggiunge al suo legame lattonico una molecola di idrossilammina, essa somma, invece, due molecole, per dare la nostra diidrossilamminocumarina, fus. 130°-131°. Alla temperatura di ebollizione dell'alcool metilico, o si riottiene inalterata o dà il prodotto di riduzione della monoidrossilammina, cioè l'acido amido-idrocumarico (\*).

La tri-idrossilamminocumarina è poco stabile: a 100° si decompone profondamente; a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico si colora e si decompone. Riscaldata in soluzione alcoolica elimina subito idrossilammina e si trasforma nella diidrossilammina e quindi nell'acido amino idrocumarico.

La diidrossilamminocumarina è, invece, assai più stabile. Fonde costantemente a 130°-131°. Tenuta per *un anno* a secco, a temperatura ordinaria e alla luce diffusa si mantenne incolora. A 100° non si decompone profondamente, ma probabilmente si disidrata, mantenendosi incolora. Cristallizza inalterata per rapida soluzione e raffreddamento dall'alcool; perciò, com'era facile prevedere, è un composto ben definito e tutt'altro che un miscuglio.

Con acido cloridrico concentrato entrambe, eliminando tutta l'idrossilammina unita al gruppo carbonilico, danno la monoidrossilamminocumarina, la quale probabilmente è il composto oleoso che si separa dal cloridrato con

(\*) Detto acido, ripetiamo, ha il p. f., o meglio di decomposizione, variabile con la rapidità del riscaldamento. Fonde a 208°, ma riscaldando rapidamente, anche a 215° (il Posner trova 214°). Di più, noi abbiamo ben rilevato la sua solubilità *stentata* nei carbonati, che parla perciò a favore di una formola salina.

gli alcali e che poi si decompone, almeno in parte, in idrossilammina e curarina.

Come si vede, i fatti che noi annunciamo e la giustezza delle nostre equazioni sono del tutto avvalorate dalle nuove esperienze; non ci rimane, pertanto che esprimere la nostra meraviglia e lamentare che il sig. Posner, volendo fare un lavoro di revisione e di critica, non abbia creduto necessario di leggere attentamente la nostra Nota originale.

**Chimica.** — *Sulla esistenza di un glucoside nell'olivo* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

La ricerca di sostanze aventi natura di glucoside nelle varie parti dell'olivo (foglie, frutti, corteccia, radici) fu intrapresa dai molti chimici che si occuparono dello studio del materiale di ricambio di questa pianta; tale ricerca era tanto più interessante, in quanto che non s'era mai riusciti a separare il principio attivo della pianta stessa, le cui varie parti si somministravano da tempo, decotte, per la loro nota azione contro le febbri. Finora però tali ricerche rimasero senza risultato e nonchè isolare prodotti di natura glucosidica, non si riuscì nemmeno a constatarne con certezza l'esistenza.

Nel frattempo fu oggetto di studio l'olivile, che si ricava, com'è noto, dalla gomma di ulivo, prodotto anormale di secrezione della suddetta pianta. L'olivile per la sua natura chimica si avvicina ai derivati coniferiglici <sup>(2)</sup>, e secondo una ipotesi emessa già nel 1888 da G. Körner <sup>(3)</sup>, dovrebbe considerarsi come un probabile prodotto di decomposizione e di condensazione del glucoside cercato.

Nel settembre dello scorso anno fu presentata alla Accademia di scienze di Parigi una Nota di Em. Bourquelot e di J. Vintilescio intitolata: *Sur l'oleuropéine, nouveau principe de nature glucosidique de l'olivier* <sup>(4)</sup>; in essa è detto che, applicando agli estratti di varie parti dell'ulivo il metodo biochimico di Bourquelot <sup>(5)</sup> (azione dell'emulsina), si può svelare la presenza di un glucoside idrolizzabile. Inoltre, avendo essi ottenuto mediante idrolisi con acidi, la conferma della esistenza di uno zucchero riduttore destrorigio (destrosio?), credettero di aver dimostrata la presenza di un glucoside

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

<sup>(2)</sup> Körner e Vanzetti, Rend. Accad. Lincei, vol. XII, 1<sup>o</sup> sem., pag. 122.

<sup>(3)</sup> *Intorno alla siringina*, Gazz. chim. ital., t. XVIII, pag. 209.

<sup>(4)</sup> C. R., t. CXLVII, pag. 532.

<sup>(5)</sup> C. R., t. CXXXIII, pag. 690.