

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

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* ⁽¹⁾. 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 ⁽²⁾, e secondo una ipotesi emessa già nel 1888 da G. Körner ⁽³⁾, 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. Vintilescu intitolata: *Sur l'oleuropéine, nouveau principe de nature glucosidique de l'olivier* ⁽⁴⁾; in essa è detto che, applicando agli estratti di varie parti dell'ulivo il metodo biochimico di Bourquelot ⁽⁵⁾ (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 destrorigiro (destrosio?), credettero di aver dimostrata la presenza di un glucoside

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

⁽²⁾ Körner e Vanzetti, Rend. Accad. Lincei, vol. XII, 1^o sem., pag. 122.

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

⁽⁴⁾ C. R., t. CXLVII, pag. 532.

⁽⁵⁾ C. R., t. CXXXIII, pag. 690.

in quantità rilevanti. Ne tentarono la estrazione ed ottennero una sostanza amorfa, giallastra, solubile in acqua fredda e nell'alcool caldo, insolubile in etere; amara, dotata di potere rotatorio elevato (levogira); che riduce il liquido di Fehling direttamente, e meglio dopo idrolisi con acidi diluiti. A questo supposto glucoside diedero il nome di oleuropeina.

Alcun tempo dopo, la rivista londinese « The Pharmaceutical Journal » (n. 88) pubblicava i risultati di una ricerca di F. B. Power e F. Tutin, portando una categorica smentita alle affermazioni di Bourquelot e Vintileso. Infatti i due chimici inglesi dicono di aver preparato con l'identico procedimento il preteso glucoside e di aver poi ottenuto da esso, per successivi trattamenti con acqua a ebullizione, differenti frazioni aventi potere rotatorio diverso, e con altro trattamento separarono vari prodotti, alcuni dei quali, diedero uno zucchero riduttore (destrosio?). In sostanza però gli autori si limitarono a dimostrare la complessità del prodotto denominato oleuropeina, senza però rendersi ragione della natura dei composti che forniscono lo zucchero riduttore e che pure facevano parte della mescolanza.

Tale essendo lo stato delle ricerche in questo campo, mi pare che valga la pena di segnalare un fatto, che mentre dimostra con certezza la esistenza di un glucoside, o almeno di un suo immediato prodotto di decomposizione in alcune parti dell'olivo, può indicare la via per effettuarne la separazione.

Poco tempo fa avendo ripreso lo studio dell'olivile e dei suoi derivati, riporta l'attenzione sugli estratti alcolici di rami giovani di olivo, preparati alcuni anni prima ed abbandonati a sè stessi allo stato di pasta semifluida nell'intento di vedere se a lungo andare si sarebbe depositato qualche prodotto cristallino di natura glucosidica, o altro. In realtà non potei separarne che piccole quantità di una sostanza bianca cristallina che si riconobbe subito per *mannite* ed un'altra parte insolubile a freddo e solubile a caldo nell'alcole, che dalle soluzioni alcoliche si deposita per raffreddamento in forma microcristallina, e si rapprende in massa cornea verde sporco (per clorofilla) quando si fa essiccare sul filtro; per certe sue proprietà questa sostanza somiglia ad una paraffina, ma non fu ancora sottoposta a studio. Separate così le sostanze insolubili, l'estratto fu disciolto in acqua, nella quale passa a poco a poco, impartendole un sapore amarissimo. Nelle soluzioni acquose si fecero quindi vari tentativi per eliminare le sostanze estrattive, tanniche e coloranti, mediante successivi trattamenti con carbone animale e soluzione di acetato di piombo. Durante tutte queste operazioni veniva sorvegliato il comportamento ottico; si osservava così una costante deviazione a sinistra del piano della luce polarizzata, deviazione che però diminuiva nelle successive precipitazioni con carbone, con sal di piombo e con idrogeno solforato.

Meglio riuscì una separazione delle sostanze solubili da quelle resinose ricorrendo alla dialisi attraverso membrana animale (vescica di pesce): e fu

precisamente durante questi esperimenti che si rese evidente nel liquido dializzato una bellissima *fluorescenza azzurra* la quale ricorda quella di alcuni glucosidi ben noti e precisamente di derivati delle ossicumarine, come l'esculina, la frassina, ecc. La intensa fluorescenza che si manifesta è appunto della stessa natura di quella che presentano l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati; essa si mostra molto evidente se si rende alcalina la soluzione, mentre la soluzione stessa diventa gialla; e scompare per aggiunta di acidi che si dissociano fortemente (ac. minerali).

I liquidi che contenevano queste sostanze fluorescenti, e specialmente quelli avuti per dialisi, il cui colore era appena giallognolo, furono concentrati cautamente e si ebbero così delle soluzioni buone, dotate di una magnifica fluorescenza azzurra. Riducono bene la soluzione di Fehling e sono costantemente levogire. Se si trattano con acetato basico di piombo, la fluorescenza ne viene molto diminuita e il liquido che rimane, in alcune prove devia a destra e mostra di contenere uno zucchero riduttore che dà con fenilidrazina in eccesso, il *D*-fenilglucosazione (destrosio?).

I tentativi fatti per isolare il corpo dotato di fluorescenza, allo stato puro, non diedero finora il risultato atteso; mi riservo perciò di continuare la ricerca in quantità maggiori di materiale e non mi sarei deciso a render noto il fatto sopraccennato se non fossero comparse le due pubblicazioni su citate; tanto più che in tutte le ricerche istituite sin'ora su questo materiale, pare che non si sia mai avvertito un fatto, il quale dimostra che, almeno nei rami giovani dell'olivo si trova un corpo di natura glucosidica, che deve esser legato da stretta parentela ad altri glucosidi di oleacee.

Resta poi ancora a vedersi se e quali rapporti esistano tra esso e l'olivile.

Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio)* (¹). Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La spiccata tendenza che ha lo iodio a costituire anelli eterociclici di cinque termini legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio [fatto questo che ebbi a dimostrare lo scorso anno (²)] faceva prevedere, che la stessa reazione, assai semplice, per cui dal cloruro di *o*-*o'*-bisdiazodife-

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

(²) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 16, II, 562 (1907); id., 17, II, 580 (1908).