

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

resto della relazione inversa: in quel caso si hanno a denominatore potenze di π , in questo soltanto potenze di $\frac{\pi}{2}$.

Mostrerò in una prossima comunicazione come effettivamente si applichino le equazioni integrali (5), (6) alla teoria delle onde di canale, e in particolare all'onda solitaria, conducendo, per quest'ultima, ad una approssimazione maggiore di quella raggiunta da Lord Rayleigh e, con diverso procedimento, da Boussinesq.

Meccanica. — *Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi.* Nota I del Corrisp. E. ALMANSI.

Matematica. — *Sopra i nuclei reiterati.* Nota del Corrisp. GIUSEPPE LAURICELLA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica vegetale. — *Ricerche sulla genesi degli alcaloidi nelle piante.* Nota del Socio G. CIAMICIAN e di C. RAVENNA.

In questa Nota esponiamo le esperienze da noi iniziate già da tre anni per cercare di risolvere qualche questione relativa all'origine degli alcaloidi nelle piante. A questo scopo abbiamo inoculato, col metodo altre volte descritto, alcune sostanze azotate a piante che contengono normalmente alcaloidi. Le piante prescelte furono la datura ed il tabacco; le sostanze adoperate, la piridina, la piperidina, l'acido carbopirrolico e per il tabacco, oltre a queste, l'asparagina, l'ammoniaca ed alcune sostanze non azotate, cioè il glucosio e l'acido ftalico.

RICERCHE SULLA DATURA

Una prima serie di esperienze fu eseguita nell'estate del 1908 sopra poche piante, e nell'anno successivo si fece una seconda serie ripetendo le prove colla piridina, su più larga scala.

PRIMA SERIE.

Le prove di questa serie si fecero inoculando nella datura la piridina, la piperidina e l'acido carbopirrolico.

Piridina. — Si prescelsero tre piante, alle quali venne inoculata la sostanza libera nei giorni 4, 18 agosto e 2 settembre, nella quantità totale

di 12 grammi. Le piante vennero prese in esame il 15 settembre e pesavano, in totale, kg. 4.

Per conoscere il peso totale degli alcaloidi in esse contenuti, venne preparato un estratto con acido solforico diluito; il liquido concentrato fu trattato con potassa in eccesso, quindi estratto con etere il quale, dopo l'estrazione, fu dibattuto con acido cloridrico diluito. Il liquido alcalino residuo dell'estrazione eterea fu poi sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, raccogliendo il distillato su acido cloridrico. Le due soluzioni acide furono riunite, svaporate a secco, ed il residuo seccato in stufa a 100°-110°. Si ottennero gr. 3,8 di cloridrati, corrispondenti a 0,45 per mille di piante.

Per vedere se fra gli alcaloidi della datura si trovassero delle basi volatili, abbiamo rimesso in libertà le basi con potassa, estratto con etere e distillato con vapore l'estratto etereo. Il distillato, saturato con acido cloridrico e svaporato a secco, pesava gr. 0,60. Sciolto questo residuo in poca acqua, si ottenne, per trattamento con cloruro d'oro, un precipitato che, cristallizzato dall'acido cloridrico diluito, si presentò in forma di spine di pesce miste a piccola quantità di una sostanza che si separava oleosa (forse cloroaurato di atropina). La quantità però non fu tale da permettere una ulteriore purificazione; questi cristalli vennero messi da parte per poterli poi riunire a quelli provenienti dalle lavorazioni successive.

Risultò tuttavia da questa prova l'assenza della piridina, il cui cloroaurato, per la sua poca solubilità, è facilmente riconoscibile anche in piccole dosi.

Piperidina. — Le inoculazioni furono eseguite col tartarato della base in tre piante nei giorni 8, 19 agosto e 2 settembre. La quantità totale di sostanza introdotta fu di gr. 21. Le piante si raccolsero il 15 settembre e pesavano, complessivamente, kg. 8. Col metodo già descritto, vennero estratti gli alcaloidi e separate le basi volatili. I cloridrati dei primi pesavano gr. 5,2, pari al 0,65 per mille di piante; quelli delle seconde, gr. 1,28. Questi diedero col cloruro d'oro, dei cristalli simili ai precedenti, ma in quantità troppo piccola per rendere possibile la purificazione.

Non possiamo dire con certezza se fra le basi distillate col vapore si trovasse un poco della sostanza inoculata; senza dubbio, però, la massima parte di essa era scomparsa.

Acido carbopirrolico. — Si adoperarono cinque piante, che furono inoculate col sale sodico nei giorni 12, 18 agosto e 2 settembre, nella quantità totale di gr. 30. Col solito procedimento si ottennero gr. 6,4 di cloridrati, corrispondenti al 0,70 per mille di piante, e gr. 0,94 di cloridrati delle basi volatili che fornirono un cloroaurato simile ai precedenti.

Testimoni. — Per la prova di confronto si prescelsero tre piante che vennero raccolte lo stesso 15 settembre. Il loro peso complessivo era di kg. 4,5. Da esse si ottennero gr. 2,6 di cloridrati, corrispondenti al 0,58

per mille di piante, e gr. 0,35 di cloridrati delle basi volatili. Questi, trattati con cloruro d'oro, diedero cristalli simili a quelli ottenuti, in modo analogo, dalle precedenti esperienze; perciò vennero tutti riuniti e cristallizzati dall'acido cloridrico diluito. Fondevano a 213°-214°, e la determinazione dell'oro diede risultati corrispondenti al cloroaurato di tropina.

| Calcolato per $C_8H_{13}NO \cdot HAuCl_4$ | Trovato |
|---|---------|
| 41,09 | 41,18 |

Il cloroaurato di tropina fonde a 203°,5 secondo Ladenburg; a 212° secondo Schmidt (¹).

Da questa prima serie di prove si vede che le sostanze inoculate scompaiono almeno per la massima parte e che, d'altro canto, la maggior quantità di alcaloidi fu trovata nelle piante trattate con piridina.

SECONDA SERIE.

Per accertare meglio i fatti ora descritti, abbiamo eseguito, come già si disse, esperienze su più larga scala; e poichè i prodotti finali che si ottengono sono gli stessi, qualunque sia la sostanza inoculata, e d'altra parte il risultato più importante si ebbe con la piridina, così venne ripetuta soltanto la prova di inoculazione con questa base.

Le inoculazioni furono eseguite sopra 72 piante con tartarato di piridina che si somministrò nei giorni 24 luglio, 3, 12 e 23 agosto, nella quantità totale di circa gr. 600. Le piante furono raccolte il 3 settembre e pesavano kg. 238. Altre 72 piante, coltivate nelle stesse condizioni, ma senza alcun trattamento, avevano l'ufficio di testimoni. Furono anch'esse raccolte il 3 settembre, ed il loro peso complessivo era di kg. 208.

Le prime operazioni, data la mole del materiale, vennero eseguite nello stabilimento Campari a Sesto S. Giovanni di Monza. Alla Ditta Campari e al dott. Emilio Soncini, sotto la cui direzione furono con molta cura eseguite le estrazioni, esprimiamo i nostri più sentiti ringraziamenti.

L'estratto cloridrico concentrato delle piante, soprassaturato con potassa, venne estratto con etere, e gli alcaloidi trasformati in cloridrati. Questi furono da noi presi in esame.

Inoculate. — I cloridrati greggi, seccati nel vuoto a bagno salato bollente, pesavano gr. 104, pari al 0,44 per mille di piante. Soltanto 29 gr. però erano costituiti dai cloridrati delle basi organiche, essendo il rimanente cloruro ammonico. Fra gli alcaloidi volatili abbiamo riscontrato tracce di piridina e, come nelle esperienze preliminari, la tropina, il cui cloroaurato fonde a 212°-213°.

| Calcolato per $C_8H_{13}NO \cdot HAuCl_4$ | Trovato |
|---|---------|
| C 19,95 | 19,82 |
| H 3,35 | 3,55 |

(¹) Beilstein, 3^a edizione, vol. III, pag. 786; supplemento, vol. III, pag. 605.

Riteniamo per altro che la tropina non preesista nelle piante, ma che si sia liberata dall'atropina durante le manipolazioni ora descritte. Noi infatti abbiamo eseguito sull'atropina pura le stesse operazioni fatte sulle dature, ed abbiamo potuto stabilire che realmente si forma della tropina libera.

Il liquido alcalino, da cui furono estratti con etere gli alcaloidi, venne distillato a Sesto S. Giovanni col vapore acqueo. I cloridrati ottenuti dal distillato furono estratti con alcool, e l'estratto alcoolico dette gr. 6,5 di prodotto. Per trattamento con cloruro d'oro si ottennero dei cristalli a forma di bastoncini fondenti, con decomposizione, a 215°. Della probabile natura di questo corpo, che ottenemmo pure nella esperienza parallela colle piante testimoni, ci occuperemo a proposito di queste.

Testimoni. — I cloridrati dell'operazione eseguita a Sesto pesavano gr. 63,5, di cui soltanto gr. 15 erano da attribuirsi alle basi organiche ed il rimanente all'ammoniaca. Ciò conferma pienamente il risultato delle esperienze della prima serie, e cioè il forte aumento di alcaloidi determinato dalla piridina.

Anche dai testimoni si ebbero, dal liquido alcalino, per distillazione, delle basi volatili. I cloridrati, purificati dall'alcool, pesavano gr. 6. Con cloruro d'oro diedero cristalli simili a quelli corrispondenti, ottenuti dalle dature inoculate; perciò furono tutti riuniti e cristallizzati dall'acido cloridrico diluito. Si ottennero aghetti fondenti, con decomposizione, a 231°. Il cloroaurato venne trasformato in picrato, che è pochissimo solubile nell'alcool e nell'acqua e che col riscaldamento annerisce senza fondere. Le analisi di questi sali dettero numeri che si avvicinano a quelli dei corrispondenti sali della *tetrametilendiamina*. Noi abbiamo perciò preparato il cloroaurato ed il picrato di questa base, ed abbiamo osservato una certa corrispondenza con quelli preparati dalla base ottenuta dalla datura. Il cloroaurato di tetrametilendiamina fonde con decomposizione a 230°⁽¹⁾, ed il picrato annerisce del pari senza fondere. Ma le nostre esperienze non ci permettono di affermare con certezza che l'alcaloide in questione sia la tetrametilendiamina. Questa base potrebbe provenire dalla decomposizione delle proteine.

RICERCHE SUL TABACCO

Con questa pianta (var. kentucky) si eseguirono tre serie di esperienze: la prima e la seconda corrispondenti a quelle sulla datura adoperando le stesse sostanze; nella terza serie si inocularono nel tabacco l'asparagina, l'ammoniaca, la piridina e le sostanze non azotate, glucosio ed acido ftalico.

(1) Gli autori danno il punto di fusione 210°: Beilstein, 3^a ediz., vol. I, pag. 1156.

PRIMA SERIE.

Le sostanze inoculate furono, come nella corrispondente serie di esperienze sulla datura, la piridina, la piperidina e l'acido carbopirrolico.

Piridina. — Si scelsero tre piante alle quali venne inoculata la piridina libera nei giorni 8, 19 e 30 agosto, nella quantità totale di gr. 12. Le piante vennero raccolte il giorno 8 settembre e pesavano, al momento della raccolta, complessivamente kg. 8. Per estrarre gli alcaloidi, le piante vennero esaurite con acido solforico: il liquido concentrato fu reso fortemente alcalino con soda ed estratto con etere; la soluzione eterea venne spogliata degli alcaloidi dibattendola con acido cloridrico. Il liquido alcalino residuo della estrazione eterea, venne distillato col vapore su acido cloridrico. Le due soluzioni cloridriche, riunite, furono svaporate a secco nel vuoto ed il residuo seccato a 100°-110°. I cloridrati ottenuti pesavano gr. 18, pari al 2,25 per mille di piante: estraendo con alcool assoluto a caldo per eliminare il cloruro ammonico, ne rimasero gr. 15. Le basi furono rimesse in libertà con potassa ed estratte con etere. Svaporato il solvente con precauzione, si ottenne, per distillazione frazionata, una prima frazione bollente fino a 110° ed una seconda fra 238° e 242° nella quantità di gr. 7,7. Questa ultima è costituita da nicotina, il cui punto di ebollizione è 246°,7 (corretto) ⁽¹⁾.

Per identificare la parte più volatile, venne convertita in cloridrato e si trattò con cloruro d'oro. Si ottenne una piccola quantità di precipitato che, purificato, fondeva a 190° (cloroaurato di nicotina). Per concentrazione delle acque madri, si separarono dei cristalli a forma di grandi tavole, che nel vuoto sfiorivano e fondevano, deacquificate, a 151°-152°. Della natura di questo sale, tratteremo in seguito.

Risultò con certezza da questa esperienza che tra gli alcaloidi isolati dalle piante trattate con piridina, non si trova traccia di quest'ultima.

Piperidina. — Questa sostanza venne fornita a tre piante, allo stato di tartarato, negli stessi giorni dell'esperienza precedente e nella quantità totale di gr. 18. Le piante vennero prese in esame l'8 settembre e pesavano, complessivamente, kg. 8,5. Da esse, col metodo già descritto, si ottennero gr. 16 di cloridrati corrispondenti a 1,88 per mille di piante verdi. Le basi, messe in libertà e frazionate, diedero per distillazione una prima frazione fino a 110° ed una seconda bollente intorno a 240°, nella quantità di gr. 6 (nicotina). Dalla prima frazione si ottenne, anche questa volta, una piccola quantità di cloroaurato fondente a circa 190° ed i cristalli tabulari fondenti a 151°-152°. Non possiamo dire con certezza se fra gli alcaloidi più volatili vi fosse qualche poco di piperidina.

⁽¹⁾ Beilstein, 3^a edizione, vol. IV, pag. 855.

Acido carbopirrolico. — Fu somministrato allo stato di carbopirrolato sodico. Si operò sopra cinque piante inoculando il sale nei giorni 12, 18 e 30 agosto, nella quantità di gr. 30. Furono raccolte l'8 settembre, e pesavano kg. 9. Esse fornirono gr. 12,8 di cloridrati, corrispondenti a 1,42 per mille di piante. Messe le basi in libertà, si ottennero, per distillazione frazionata, le due solite porzioni. La prima diede i cloroaurati fondenti rispettivamente a 190° e 151°-152°; la seconda era costituita da nicotina (gr. 5,5).

Testimoni. — Abbiamo prescelto, per il confronto, tre piante che non subirono alcun trattamento. Furono anch'esse raccolte l'8 settembre e pesavano kg. 8,1. Esse fornirono gr. 14,6 di cloridrati corrispondenti a 1,80 per mille di piante. Dalle basi più volatili si ottennero anche qui gli stessi cloroaurati fondenti a 190° e 151°.

Da questa serie di esperienze sul tabacco, risulta, come dalla serie parallela sulla datura, che le sostanze inoculate scompaiono, almeno per la massima parte, mentre in tutti i casi si ritrovano le stesse basi, e che la maggior quantità di esse si ebbe dalle piante trattate con piridina.

SECONDA SERIE.

Queste esperienze furono eseguite allo scopo di meglio accertare i fatti osservati nella prima serie, e, inoltre, di identificare la base più volatile ritrovata costantemente, il cui cloroaurato fonde a 151°. Anche qui furono ripetute soltanto le esperienze di inoculazione colla piridina che aveva dato, come nelle dature, il risultato più favorevole.

Le inoculazioni furono eseguite sopra 90 piante, con tartarato di piridina. La quantità totale impiegata fu di circa gr. 1100 somministrati nei giorni 3, 13, 24 agosto e 1° settembre. Le piante furono raccolte il 10 settembre, e pesavano kg. 236. Altre 90 piante che avevano l'ufficio di testimoni, furono pure raccolte il 10 settembre e pesavano kg. 265.

Allo stabilimento Campari le piante furono estratte con acido cloridrico; l'estratto, concentrato nel vuoto, venne soprassaturato con potassa, distillato col vapore su acido cloridrico, ed il liquido raccolto, concentrato a piccolo volume. A questo punto abbiamo ripreso noi la lavorazione.

Inoculate. — Una parte aliquota ($\frac{1}{50}$) dell'estratto cloridrico, convenientemente purificato e separato coll'alcool dal cloruro ammonico, servì per il dosamento dei cloridrati degli alcaloidi. Se ne ottennero gr. 10,5. In totale, dunque, le piante inoculate fornirono gr. 525 di cloridrati, che rappresentavano il 2,22 per mille di piante verdi.

Dal rimanente dell'estratto cloridrico furono messe in libertà le basi che vennero poi distillate frazionatamente. Si ottenne una frazione più volatile del peso di 14 gr., bollente fra 80° e 115°, e gr. 258 di nicotina. Poichè la parte più volatile aveva l'odore di piridina, questa fu dosata allo stato di cloroaurato. Da gr. 2, si ebbero 6 gr. di cloroaurato, corrispondenti ad

una quantità totale di 8 gr. di piridina, in confronto dei 1100 gr. di tartrato inoculato. Per concentrazione delle acque madri del cloroaurato di piridina, si ottenne, come sempre, il cloroaurato tabulare che, deacquificato, fondeva a 150°-151°.

Testimoni. — Anche in questo caso si dosarono dapprima i cloridrati totali degli alcaloidi, che risultarono nella quantità di gr. 380, corrispondenti a 1,43 per mille di piante.

Le basi, messe in libertà, diedero, per distillazione, una frazione più volatile, bollente fra 80° e 123°, e gr. 196 di nicotina.

Nella parte più volatile era contenuta, anche in questo caso, la base il cui cloroaurato fonde a 151°. Avendone avuto a disposizione una sufficiente quantità, abbiamo potuto analizzarlo. Seccato nel vuoto, esso ha la composizione corrispondente alla formula



| | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| C | 14,05 | 14,13 |
| H | 3,27 | 3,37 |
| Au | 46,18 | 46,08 |

Siccome il cloroaurato cristallizza con acqua, questa fu determinata asciugando i cristalli fra carta bibula e disidratandoli poi nel vuoto. Dall'analisi risultò che il corpo in questione contiene una molecola di acqua di cristallizzazione.

| | Calcolato per $C_5H_{13}N.HAuCl_4.H_2O$ | Trovato |
|------------------|---|---------|
| H ₂ O | 4,04 | 4,14 |

Abbiamo potuto accertare che la base in parola non è altro che l'*isoamilamina*, confrontandone il cloroaurato con quello di isoamilamina da noi espressamente preparato.

Questa serie di esperienze conferma quanto fu osservato nella prima, cioè che la piridina, mentre scompare quasi completamente dalle piante inoculate, determina un notevole aumento nella quantità totale di alcaloidi.

TERZA SERIE.

I risultati finora ottenuti potevano far credere che la piridina avesse un'azione specifica nella sintesi degli alcaloidi. Era perciò necessario sperimentare il contegno di un maggior numero di sostanze azotate. Furono prescelte a tal fine l'asparagina e l'ammoniaca, e venne ripetuta l'esperienza colla piridina. In secondo luogo, siccome è noto che le materie zuccherine fanno aumentare l'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche⁽¹⁾, appariva oppor-

(¹) M. Treub, Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 13, 1 (1896); ibid. 4, serie 2^a, 86 (1904). — C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana 37, 2, 586 (1907).

tuno sperimentare il comportamento di sostanze non azotate anche sul tabacco: abbiamo adoperato, a tal fine, il glucosio ed una sostanza aromatica del pari molto ossigenata, l'acido ftalico. Inoltre abbiamo ricercato se le ferite fatte nel fusto per introdurvi le sostanze potessero determinare variazioni nel contenuto in alcaloidi, come influiscono sul contenuto in acido cianidrico le lesioni in generale ⁽¹⁾. Un ultimo fatto rimasto incerto, era se l'isoamilamina si trovasse fra gli alcaloidi del tabacco o se provenisse da altre sostanze durante la lavorazione in laboratorio. Per risolvere tutte queste questioni, abbiamo eseguito le esperienze che ora descriviamo.

Le prime operazioni, in causa della grande quantità di materiale in esame, furono eseguite allo Stabilimento Carlo Erba di Milano. Anche qui sentiamo l'obbligo di esprimere alla Ditta Erba, al suo procuratore dott. Giovanni Morselli ed al dott. Raffaele Pajetta la nostra viva riconoscenza. Le piante di tabacco vennero esaurite con acido cloridrico: e per evitare che durante la concentrazione l'acido danneggiasse i lambicchi di rame, l'estratto cloridrico fu neutralizzato con soda, poi acidificato con acido tartarico. Il liquido ottenuto potè così essere portato nel vuoto a piccolo volume, senza difficoltà. L'estratto concentrato ci venne spedito per l'ulteriore esame. Per ogni singola operazione si operò sopra 5 piante che vennero inoculate nei giorni 10, 20, 30 agosto e 9 settembre, e raccolte il 17. Per la prova riguardante l'isoamilamina fu preparato invece semplicemente l'estratto acquoso di 64 piante, che, dopo concentrazione, ci fu inviato in laboratorio.

Asparagina. — La quantità totale di sostanza inoculata fu di gr. 29; al momento della raccolta le piante pesavano kg. 15,3. Per conoscere la quantità totale delle basi contenute nell'estratto tartarico giuntoci da Milano, lo abbiamo reso fortemente alcalino con potassa e distillato in corrente di vapore su acido cloridrico; il liquido raccolto fu svaporato nel vuoto, e dal residuo secco si eliminarono coll'alcool i sali ammoniacali. L'estratto alcoolico, seccato a 100°, pesava gr. 38,2, corrispondenti al 2,50 per mille di piante.

Piridina. — Si inocularono, in totale, gr. 60 di tartarato della base. Le piante, al momento della raccolta, pesavano kg. 17,1. Con processo simile ai precedenti si ottennero gr. 31,0 di cloridrati, corrispondenti a 1,81 per mille di piante.

Ammoniaca. — Anche questa sostanza fu somministrata allo stato di tartarato, nella quantità di gr. 36. Dalle 5 piante, che pesavano kg. 15,2, si ottennero gr. 29,4 di cloridrati, corrispondenti a 1,93 per mille.

Glucosio. — Furono inoculati gr. 40 della sostanza. Le piante pesavano kg. 16,0 e fornirono gr. 34,5 di cloridrati, pari a 2,15 per mille.

Acido ftalico. — Fu inoculato allo stato di ftalato potassico; dalle piante in esame, del peso di kg. 13,1, si ottennero gr. 20 di cloridrati, pari a 1,52 per mille.

(¹) C. Ravenna e M. Zamorani: Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 42, 389 (1909).

Piante lesionate. — Per studiare l'effetto delle lesioni, nel fusto di 5 piante di tabacco venne praticata un'apertura simile a quella nella quale venivano introdotte le sostanze in esame. In questo caso, peraltro, l'apertura si richiudeva senz'altro, fissando le parti di corteccia staccate, con paraffina. Da queste piante, del peso di kg. 17,9, si ottennero gr. 34,0 di cloridrati, vale a dire 1,90 per mille.

Testimoni. — Furono prescelte 5 piante che non subirono alcun trattamento. Pesavano kg. 15,4 e dettero gr. 23 di cloridrati, corrispondenti a 1,49 per mille.

L'isoamilamina.

Questa sostanza sta senza dubbio in relazione colla leucina, da cui può prendere origine per eliminazione di anidride carbonica. L'isoamilamina si forma infatti per distillazione a secco, con potassa, della leucina e di alcune sostanze proteiche, come la materia cornea (*). Appariva quindi possibile che nelle nostre ricerche questa base prendesse origine o da leucina presente nelle piante o da qualche materia proteica. Perciò noi abbiamo voluto sottoporre al trattamento da noi seguito per l'estrazione degli alcaloidi del tabacco, un vegetale contenente notoriamente molta leucina (le piantine germinanti di vecchia), poi la materia cornea e finalmente la leucina stessa. Ma da nessuno di questi materiali si ottenne isoamilamina.

Per risolvere in modo definitivo la questione, ci sembrò tuttavia necessario eseguire sopra il tabacco stesso alcune esperienze in modo da evitare l'azione degli acidi e delle basi forti. Abbiamo operato, come si disse, sopra 64 piante (Kg. 147), di cui fu preparato l'estratto acquoso. Una parte aliquota di esso ($\frac{1}{5}$) fu evaporata a secco nel vuoto, il residuo trattato con alcool, e l'estratto alcoolico, sciolto in acqua, fu distillato col vapore, in presenza di un eccesso di idrato di magnesio, su acido cloridrico. Dai cloridrati ottenuti si misero in libertà le basi che vennero distillate frazionatamente. Dalla parte più volatile (fino a 110°) si ottenne il *cloroaurato di isoamilamina*, cristallizzato nelle caratteristiche tavole che, deacquificate, fondevano a 151°.

Rimane così provato che l'isoamilamina da noi ritrovata costantemente in piccola quantità fra gli alcaloidi del tabacco, non proviene nè dalle sostanze proteiche, nè dalla leucina. Non possiamo però affermare se questa base si trovi nelle piante allo stato di sale o in forma di qualche suo derivato facilmente scindibile anche dalla magnesia.

RIASSUNTO.

I risultati delle esperienze ora descritte sono riuniti nel seguente quadro. Siccome ogni serie di prove fu eseguita in differenti condizioni di tempo e

(*) H. Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 101, 296 (1857).

di coltura, i risultati delle diverse serie non sono rigorosamente comparabili tra di loro. I numeri che si riferiscono alla terza serie sul tabacco, sono invece strettamente comparabili, anche perchè le quantità di sostanze azotate inoculate si equivalgono rispetto all'azoto.

ESPERIENZE SULLA DATURA.

| Serie | TRATTAMENTO | NUMERO delle piante | PESO | | CLORIDRATI col cloruro ammonico | CLORIDRATI liberati dal cloruro ammonico |
|----------------|----------------------|------------------------|------|-------|---------------------------------------|--|
| | | | Kg. | Gr. | Gr. | Gr. |
| 1 ^a | Piridina | 3 | 4,0 | | 3,8 pari a 0,95 ‰ | — |
| ” | Piperidina | 3 | 8,0 | | 5,2 ” 0,65 ” | — |
| ” | Carbopirrolato . . . | 5 | 9,0 | | 6,4 ” 0,71 ” | — |
| ” | Testimoni | 3 | 4,5 | | 2,6 ” 0,58 ” | — |
| 2 ^a | Piridina | 72 | 238 | 104,0 | ” 0,44 ” | 29,0 pari a 0,12 ‰ |
| ” | Testimoni | 72 | 208 | 63,5 | ” 0,30 ” | 15,0 ” 0,07 ” |

ESPERIENZE SUL TABACCO.

| Serie | TRATTAMENTO | Numero delle piante | PESO | | CLORIDRATI col cloruro ammonico | CLORIDRATI liberati dal cloruro ammonico | NICOTINA |
|----------------|-----------------------|------------------------|------|--------------------|---------------------------------------|--|----------|
| | | | Kg. | Gr. | Gr. | Gr. | Gr. |
| 1 ^a | Piridina | 3 | 8,0 | 18,0 pari a 2,25 ‰ | 15,0 pari a 1,87 ‰ | 6,0 pari a 0,96 ‰ | |
| ” | Piperidina | 3 | 8,5 | 16,0 ” 1,88 ” | — | 7,7 ” 0,71 ” | |
| ” | Carbopirrolato . . . | 5 | 9,0 | 12,8 ” 1,42 ” | — | 5,5 ” 0,61 ” | |
| ” | Testimoni | 3 | 8,1 | 11,6 ” 1,80 ” | 11,2 ” 1,38 ” | 5,0 ” 0,62 ” | |
| 2 ^a | Piridina | 90 | 236 | 1200 ” 5,10 ” | 513 ” 2,17 ” | 258 ” 1,10 ” | |
| ” | Testimoni | 90 | 265 | 812 ” 3,10 ” | 380 ” 1,43 ” | 196 ” 0,74 ” | |
| 3 ^a | Asparagina | 5 | 15,3 | — | 38,2 ” 2,50 ” | — | |
| ” | Piridina | 5 | 17,1 | — | 31,0 ” 1,81 ” | — | |
| ” | Ammoniaca | 5 | 15,2 | — | 29,4 ” 1,93 ” | — | |
| ” | Glucosio | 5 | 16,0 | — | 34,5 ” 2,15 ” | — | |
| ” | Acido ftalico | 5 | 13,1 | — | 20,0 ” 1,52 ” | — | |
| ” | Lesionate | 5 | 17,9 | — | 34,0 ” 1,90 ” | — | |
| ” | Testimoni | 5 | 15,4 | — | 23,0 ” 1,49 ” | — | |

Dal precedente quadro risulta che la piridina non ha un'influenza specifica sull'aumento degli alcaloidi: nel tabacco, l'ammoniaca produce lo stesso effetto. Più rimarchevole è l'influenza dell'asparagina la quale, nelle nostre esperienze, ha determinato la maggiore quantità di alcaloidi. Anche la lesione produsse l'effetto di far aumentare la nicotina; e perciò non è improbabile che, in genere, un trauma accresca il contenuto in alcaloidi nelle piante

alcaloidiche, come fa aumentare l'acido cianidrico nelle piante cianogenetiche. Anche il glucosio determinò un forte aumento di nicotina; perciò, anche da questo lato, le esperienze relative alla formazione dell'acido prussico diventano comparabili colle attuali. Infine è rimarchevole che la inoculazione dell'acido ftalico abbia condotto al minor per mille di alcaloidi, tanto da differire di poco da quello delle piante testimoni. Tenendo conto dell'influenza della lesione, se si può il suo effetto ritenere costante in tutti i casi da noi studiati, si potrebbe addirittura dedurre che l'acido ftalico ha fatto diminuire la quantità di nicotina. Sarà perciò utile continuare lo studio dell'influenza che esercitano le sostanze aromatiche sulle piante alcaloidiche.

CONCLUSIONI.

Le osservazioni raccolte in questa Nota non permettono di trarre conclusioni sufficientemente sicure, relative alla genesi ed al significato degli alcaloidi nelle piante. Ci sembra, però, che le nostre esperienze parlino piuttosto in favore di quelle vedute che considerano gli alcaloidi vegetali come provenienti dagli acidi amidati. In appoggio di questa tesi, oltre al contegno della asparagina nel tabacco, ci sembra che possa essere interpretato il fatto della presenza da noi riscontrata dell'isoamilamina e si potrebbe supporre, come fa il Winterstein nella sua interessante monografia sugli alcaloidi⁽¹⁾, che basi provenienti da acidi amidati, quali la lisina e l'ornitina, vengano utilizzate dalle piante nella formazione degli alcaloidi.

Ci è grato infine esprimere i nostri sentiti ringraziamenti al dott. Vincenzo Babini per l'efficacissimo aiuto che ci prestò in queste esperienze.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XVIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) E. Winterstein e G. Trier, *Die Alkaloide*, Berlin, 1910.