

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica vegetale. — *Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante* (1). Nota III di C. RAVENNA e G. BOSINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

La ricerca dell'acido cianidrico libero nelle piante fu oggetto di due precedenti Note (3) nelle quali venne descritto, e sperimentato sopra diverse specie, un metodo che ci portò alla conclusione che l'acido prussico si trova nei vegetali, probabilmente soltanto in combinazione glucosidica. Per l'esecuzione del metodo, le piante in esperimento vengono immerse per un minuto una per volta, in una soluzione diluitissima di potassa caustica bollente, ponendo cura che, all'atto dell'immersione, l'ebollizione del liquido non si arresti. Dopo raffreddamento, si acidifica con acido tartarico la soluzione, si distilla in corrente di vapore, raccogliendo il distillato con latte di magnesia e sul liquido ottenuto si eseguono gli opportuni saggi per la ricerca dell'acido cianidrico.

Nelle esperienze precedenti, che furono eseguite sul lauroceraso, il pesco, il sorgo, il lino e il nespolo, la reazione del *bleu* di Prussia fu sempre negativa; mentre riuscì positiva, in varie prove, quella colla cartina picrosodata. Sebbene quindi risultasse che in molti casi l'acido prussico si trova presente soltanto allo stato di glucoside, rimaneva tuttavia da stabilire se le tracce, svelate alcune volte colla cartina picrosodata, fossero dovute a dosi piccolissime di acido cianidrico libero preesistente, oppure ad acido cianidrico liberatosi durante le manipolazioni. Inoltre era necessario sperimentare qualche altra pianta cianogenetica per vedere se le conclusioni a cui eravamo giunti per le piante già studiate si dovessero generalizzare. Tali quesiti sono l'oggetto della presente Nota.

Le esperienze furono, questa volta, eseguite sul lauroceso, sul *Phaseolus lunatus*, e sulle mandorle in germinazione (var. dolce e amara).

Esperienze sul lauroceraso. — Allo scopo di ricercare se la piccolissima quantità di acido cianidrico libero, svelata nel lauroceraso colle cartine picrosodate fosse preesistente nelle foglie, abbiamo modificato il nostro metodo, sostituendo, alla soluzione alcalina bollente a 100°, una soluzione, pure lievemente alcalina, a punto di ebullizione intorno ai 110°, e ciò per distrug-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1912.

(3) C. Ravenna e M. Tonegutti: questi Rendiconti, XIX, 2, 19 (1910); C. Ravenna e V. Babini. *ibid.*, XXI, 1, 540 (1912).

gere l'enzima con maggiore rapidità. L'innalzamento del punto di ebullizione si ottenne mediante l'aggiunta di un sale, e cioè, rispettivamente, cloruro di calcio (44 %), nitrato di sodio (98 %) e acetato di sodio (75 %). Per confronto si eseguirono anche le esperienze colla soluzione bollente a 100°. Si fecero parecchie prove con foglie giovani e con foglie vecchie, avendo cura di recidere il picciolo dentro alla soluzione. Il distillato si divideva in due porzioni uguali, delle quali una serviva per il dosamento dell'acido cianidrico col nitrato d'argento decinormale, l'altra per le reazioni qualitative.

I risultati ottenuti sono riuniti nello specchio seguente:

Numero d'ordine	Stato delle foglie	Peso	Temperatura della soluzione	Sale adoperato	Reazione del bleu di Prussia	Reazione della cartina picro-sodata	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ per metà del distillato	H CN
1	giovani	gr. 25	100°	Cloruro di sodio	negativa	negativa	c. c. 0,05	0,0011 p. cento
	vecchie	" 25	100		"	debolissima	" 0,30	0,0065 "
	giovani	" 25	110		"	negativa	—	—
	vecchie	" 25	110		"	negativa	—	—
2	giovani	" 25	100	Nitrato di sodio	"	debole	" 0,20	0,0043 "
	vecchie	" 25	100		"	negativa	" 0,05	0,0011 "
	giovani	" 25	110		"	debole	" 0,10	0,0022 "
	vecchie	" 25	110		"	negativa	" 0,05	0,0011 "
3	giovani	" 25	100	Nitrato di sodio	"	positiva	" 0,30	0,0065 "
	vecchie	" 25	100		"	debole	" 0,20	0,0043 "
	giovani	" 25	110		"	debolissima	" 0,15	0,0032 "
	vecchie	" 25	110		"	negativa	" 0,10	0,0022 "
4	giovani	" 50	100	Acetato di sodio	"	debolissima	" 0,40	0,0043 "
	vecchie	" 50	100		"	debolissima	" 0,20	0,0021 "
	giovani	" 50	110		"	debolissima	" 0,30	0,0032 "
	vecchie	" 50	110		"	negativa	" 0,20	0,0021 "
5	giovani	" 25	100	Acetato di sodio	"	positiva	" 0,25	0,0054 "
	vecchie	" 25	100		"	debole	" 0,15	0,0032 "
	giovani	" 25	110		"	debole	" 0,15	0,0032 "
	vecchie	" 25	110		"	debolissima	" 0,15	0,0011 "

Esperienze sul « Phaseolus lunatus ». — I semi di *Phaseolus lunatus* ci furono gentilmente forniti dal Museo commerciale di Trieste, al quale ci è grato di esprimere la nostra riconoscenza. Questa pianta presentava un particolare interesse alla presente ricerca perchè su di essa principalmente, oltre che sul *Pangium edule*, si basano le magistrali esperienze di Treub sulla funzione fisiologica dell'acido cianidrico (1).

(1) Annales du Jardin botanique di Buitenzorg, 2ª serie, vol. IV, pag. 86 (1904).

Le piante da noi adoperate misuravano dai 30 ai 40 cm. di altezza, e contenevano, in media, il 0,1210 per cento di acido cianidrico totale. Abbiamo proceduto sulle foglie come per il lauroceraso, operando a la temperatura di 100° e di 110°.

Nel seguente specchietto esponiamo i risultati ottenuti:

Numero d'ordine	Peso delle foglie	Temperatura della soluzione	Sale impiegato	Reazione del bleu di Prussia	Reazione della cartina picro-sodata	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ per metà del distillato	H C N
1	gr. 50	100°	Nitrato di sodio	negativa	negativa	c. c. 0,20	0,0022 p. cento
	" 50	110		"	debolissima	" 0,15	0,0016 "
2	" 50	100	Acetato di sodio	"	negativa	" 0,15	0,0016 "
	" 50	110		"	negativa	" 0,15	0,0016 "
3	" 50	100	Acetato di sodio	"	debolissima	" 0,20	0,0022 "
	" 50	110		"	negativa	" 0,10	0,0011 "

Esperienze sulle mandorle dolci e amare. — Le prove sulle mandorle si eseguirono sperimentando le piantine germinanti nelle quali, col vecchio metodo di ricerca, era stato ritrovato acido cianidrico libero. Le piantine da noi adoperate misuravano da 5 a 15 centimetri di lunghezza, e venivano introdotte intere nella soluzione bollente a 100° o a 110°.

I risultati ottenuti sono quelli esposti nel seguente specchietto.

Numero d'ordine	Varietà	Peso	Temperatura della soluzione	Sale impiegato	Reazione del bleu di Prussia	Reazione della cartina picro-sodata	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ per metà del distillato	H C N
1	dolce	gr. 15	100°	Nitrato di sodio	negativa	negativa	c. c. 0,15	0,0054 p. cento
	dolce	" 15	110		"	"	" 0,10	0,0036 "
2	amara	" 12	100	Nitrato di sodio	"	"	" 0,15	0,0067 "
	amara	" 12	110		"	"	" 0,05	0,0022 "

Conclusioni. — 1) Nel prospetto delle esperienze sul lauroceraso si osserva che nelle prove eseguite alla temperatura di 110°, la reazione della cartina picro-sodata è costantemente meno accentuata che non in quelle a 100°: e un risultato analogo si ottiene nelle relative determinazioni quantitative. L'acido cianidrico trovato è dunque tanto minore, quanto maggiore è la velocità colla quale l'enzima agente sul glucoside viene distrutto. Inoltre apparisce che i distillati delle foglie giovani danno, lievemente ma costantemente, reazioni più accentuate che non quelli delle foglie vecchie. Questo fatto, che a prima vista sembrerebbe indicare la reale presenza di acido cianidrico libero nelle parti

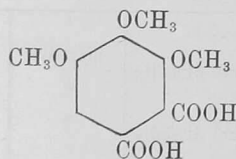
giovani delle piante dove il metabolismo si compie con intensità maggiore, può anche interpretarsi in altro modo e cioè come una più rapida azione dell'enzima che, nelle foglie giovani, è certamente più attivo. Se il metodo potesse quindi ulteriormente perfezionarsi, non sarebbe improbabile che tutte le prove riuscissero negative. Ad una tale esattezza però non sarà facile giungere, quando si pensi che la reazione della cartina picro-sodata è nettamente sensibile per concentrazioni di acido prussico dell'1 per un milione.

2) Dalle esperienze sul *Phaseolus lunatus* risultò che, sopra sei prove, quattro non diedero nessuna reazione dell'acido cianidrico; e le altre due, rispettivamente una a 100° e una a 110°, colorarono assai debolmente la cartina picro-sodata. Probabilmente si tratta anche qui di una parziale, ma limitatissima scissione del glucoside.

3) Le esperienze eseguite sulle mandorle dolci e sulle mandorle amare hanno dimostrato che nelle piantine germinanti non si trova acido cianidrico libero svelabile colle reazioni qualitative.

Cristallografia. — *Studio cristallografico dell'acido 3-4-5 trimetossi-o-ftalico* ⁽¹⁾. Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER ⁽²⁾.

Il prof. G. Bargellini ⁽³⁾, dell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, studiando la costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici, ottenne per ossidazione della *trimetossi-ftalide* con KMnO_4 in soluzione alcalina l'*acido 3-4-5-trimetossi-o-ftalico* della formula



che fonde a 174° perdendo acqua e trasformandosi nell'anidride. Egli lasciando svaporare lentamente in un essiccatore la sua soluzione acquosa ebbe alcuni cristalli trasparenti appiattiti, che cortesemente mi affidò per lo studio cristallografico, di cui io riferisco nella presente Nota.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 21 agosto 1912.

⁽³⁾ G. Bargellini e Olimpia Molina, *Sulla costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXI, 2° sem., Roma 1912.