

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

unica, perchè, trattato con anidride ftalica, conduce, senza formazione di alcun altro prodotto secondario, direttamente allo ftalato acido descritto, fusibile a 125°.

Le acque madri da cui fu separato il sale di stricnina meno solubile, contengono un composto solubilissimo, derivato da un alcool destrogiro. Però per isolare quest'ultimo è necessario di trasformare il sale solubile, molle sciropposo, e cioè lo ftalato doppio di stricnina e di carvomentolo destrogiro, prima in sale di argento, insolubile in acqua e facilmente cristallizzabile dall'alcool.

Dal sale di argento puro si libera l'etere acido, fusibile costantemente a 109°, con $[\alpha]_D = + 4^{\circ},74'$; ed infine, per saponificazione con potassa alcoolica, si ottiene carvomentolo destrogiro che è l'antipodo prima isolato, avendo $[\alpha]_D = + 1^{\circ},83'$.

Dati i risultati sovraesposti, si intravede la possibilità di giungere all'isolamento anche di altri stereoisomeri del carvomentolo, teoricamente previsti.

Così, ad esempio, servendosi come materiale di partenza non più del carvomentolo dal carvenone, ma dell'esaidrocarvaerolo inattivo ottenuto da Brunel⁽¹⁾ col metodo Sabatier, si potrà tentare lo sdoppiamento di questo in antipodi ottici che pure devono rappresentare dei carvomentoli.

Sarà interessante inoltre studiare dal punto di vista cennato sia altri prodotti idrogenati otticamente attivi del carvaerolo, che si riscontrano nella letteratura, sia i carvomentoli preparati da Wallach partendo dal fellandrene.

Epperò mi propongo di istituire in proposito ulteriori ricerche.

Chimica biologica. — *Pirrolo e melanuria*⁽²⁾. Nota di PIETRO SACCARDI, presentata dal Socio A. ANGELI⁽³⁾.

Continuando gli studi sul comportamento biologico del pirrolo⁽⁴⁾ ho praticato ripetute iniezioni di pirrolo in sospensione acquosa su di un cane del peso di kg. 15 circa, a cui somministrai anche pirrolo per bocca. L'urina del cane, sottoposto a tale trattamento, dette la reazione di Thormählen subito dopo la prima iniezione, ma appena accennato, l'imbrunimento per azione della miscela cromica.

Ho notato che, pur continuando le iniezioni quotidiane a dosi crescenti, l'urina del cane non lascia raccogliere alcun precipitato nè per mezzo della

(1) loc. cit.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica della R. Università di Camerino.

(3) Pervenuta all'Accademia l'11 agosto 1919.

(4) Questi Rendiconti.

miscela cromica nè previo trattamento col processo Eppinger, e mantiene sempre lievi le reazioni del melanogeno.

Non accadendo questo fenomeno nelle cavie nè nei conigli, sospetto che il cane, animale eminentemente carnivoro, più facilmente sia portato ad ossidare quei prodotti di scissione degli albuminoidi che fanno capo al pirrolo e che gli erbivori ossidano soltanto fino a melanogeno.

Il pirrolo è benissimo tollerato anche dal cane; l'orina non presenta mai il più piccolo accenno patologico quasi che l'organismo fosse in presenza di una sostanza per lui familiare.

Vedendo quindi l'impossibilità di poter ottenere una melanina da l'orina di cane, sono tornato ad sperimentare sul coniglio confrontando con le melanine, da questo ricavate, altre melanine naturali che ho potuto avere a mia disposizione.

Melanina dall'orina di coniglio

Sostanza nera, solubilissima in alcali a freddo; le soluzioni ottenute riprecipitano per acidificare con acidi minerali o con acido acetico. Purificata così per precipitazioni successive, neutralizzata e lavata con alcool in soxhlet fino a liquido incolore, presentasi sotto forma di polvere bruna che su lamina di platino svolge vapori acri, dipoi brucia con difficoltà senza dar fiamma e senza lasciare residuo. Tali vapori arrossano fortemente un bastoncino d'abete intriso di acido cloridrico. Riscaldata in tubo da saggio, sublima in parte sotto forma di minutissime scagliette lucenti nere.

Dà marcatissima la reazione di Hofmann per le basi piridiche.

Melanina di seppia.

Questa melanina si presenta, allo stato naturale, sotto forma di particelle nerissime enormemente suddivise e legate a mucillagine albuminoidica che le impasta e da cui difficilmente si separa. L'unico mezzo possibile per separare la melanina è quello di sospendere il nero di seppia in alcali diluiti, portare all'ebollizione e filtrare. La mucillagine si scioglie e resta un nero che può esser lavato con molta difficoltà. Tal nero, bollito con potassa, si scioglie solo parzialmente; una parte anzi è del tutto insolubile in alcali dopo prolungata ebollizione con soluzioni concentrate.

Il soluto è bruno e da esso il nero riprecipita completamente per acidificazione nel giro di alcuni giorni. Solo questa porzione si può purificare. Al calore ed alla reazione di Hofmann per le basi più piridiche rivela lo stesso comportamento della melanina ricavata dal coniglio.

Melanina di capelli neri.

La melanina dei capelli si separa agevolmente mantenendo dei capelli in soluzione di soda diluita per 5-7 ore e scaldando dipoi cautamente a ba-

gnomaria. Si ottengono così un filtrato ed un precipitato nerissimo. Il filtrato è giallo e, per acidificazione, precipita la corneina sotto forma di masse plastiche, di odore fortemente solforato le quali, dopo purificazioni successive, lavate, e seccate, si possono ridurre in polvere finissima.

Il residuo su filtro, lavato e seccato, presentasi sotto forma di polvere nerissima, molto fine, solforata e ferruginosa. Tale melanina è parte solubile, parte insolubile in alcali a caldo anche dopo prolungata ebollizione in eccesso di alcali concentrato. Il filtrato è nero e, per acidificazione con acido acetico separa, col tempo, una polvere bruna, che, purificata e seccata, mostra all'esame le identiche reazioni viste per le altre melanine qui descritte. Così pura non contiene più nè solfo nè ferro.

Melanina della corioide.

È stata estratta col solito metodo dalla corioide dell'occhio del bove e presentasi sotto forma di polvere nero-rossastra finissima, sospesa nell'umor vitreo a cui è in contatto. Anche questa melanina si può dividere in due parti: quella solubile e quella insolubile in alcali a caldo. Per purificazione della parte solubile ottenni una melanina di comportamento chimico perfettamente identico a quello delle altre melanine prese a studiare.

Melanina di un tumore melanotico.

Il tumore in esame è nero-marrone e del volume di un'arancia. È stato asportato dalla regione inguino-crurale sinistra di un uomo dell'età di trentacinque anni. Altre porzioni sono state ritagliate da un altro tumore che allo stesso individuo occupava tutta la fossa iliaca interna sinistra ed aderente a vasi iliaci esterni ed interni. Ambedue rappresentano metastasi di un papilloma melanotico operato sei mesi prima al tallone sinistro.

Scapsulati i tumori e pestate le diverse parti con polvere di vetro, si ottiene una massa bruna a cui l'idrato potassico, dopo macerazione di alcune ore, toglie parte della sostanza sotto forma di liquido nero. Un'altra parte della stessa sostanza è solubile per prolungata ebollizione con alcali concentrati, ne quali resta ancora della sostanza insolubile bruna, mentre la melanina, ricavata dai liquidi alcalini mediante acidificazione e dopo purificazione, è costituita da polvere finissima e molto nera. Questa presenta gli stessi caratteri chimici delle altre melanine qui studiate e del nero di pirrolo di Angeli che, ottenuto mediante miscela cromica da sospensione acquosa di pirrolo e purificato, ha costituito per me il termine di paragone.

Faccio inoltre notare che tutti i suddetti neri si sciolgono in parte in miscuglio cromico ed ingialliscono per trattamento con acqua ossigenata alla temperatura del bagnomaria. Uno di essi, il nero dei capelli, cangia assai sollecitamente il suo colore in giallo-oro impartendo ugual colorazione alla soluzione stessa.

Tutti i suddetti neri, bolliti con polvere di zinco in ambiente alcalino, danno una soluzione che imbrunisce rapidamente all'aria.

Nota infine che il sublimato ottenuto per riscaldamento dei diversi neri in tubo da saggio presentasi al microscopio sotto forma di lamelle cristalline nere ortorombiche. Nessuna differenza cristallografica esiste fra i sublimati dei diversi neri, mentre quelli ottenuti per precipitazione sono costituiti da masserelle amorfe.

Concludo quindi per l'estrema somiglianza delle diverse melanine qui studiate col nero di pirrolo, ottenuto per ossidazione *in vitro* del pirrolo, non ostante che i mezzi di laboratorio non mi abbiano concesso di procedere a delle combustioni organiche.

Per estendere il campo delle mie ricerche e per studiare l'ossidazione ghiandolare *in vitro*, ho spappolato vari organi e tessuti con sospensione acquosa di pirrolo ed alcune gocce di toluolo, mantenendoli in termostato alla temperatura di circa 40°. Noto che il tessuto ghiandolare va gradatamente colorandosi in bruno con lo stesso aspetto di un comune tumore melanotico. Le ghiandole di bove prese in esame furono: mammella, fegato, testicolo, tiroide, rene e milza. Dopo sei giorni la mammella non dette alcun annerimento, anzi putrefece nonostante la presenza del toluolo; massimo annerimento fu dato dal fegato e dalla milza; poi vengono in ordine decrescente il testicolo, il rene e la tiroide. Dopo 15 giorni il liquido di spappolamento del fegato è completamente nero. Lo filtro per cotone, ed il liquido ottenuto lo ripasso per carta. Resta allora sul filtro una polvere nera, analoga a quella ottenuta dal tumore melanotico sopra descritto. Per soluzione in alcali e successive riprecipitazioni per acido cloridrico ebbi una melanina che presenta gli stessi caratteri fisici e chimici della melanina estratta dal tumore melanotico.

Noto inoltre che tenendo in termostato alla temperatura di 40° fegato, rene e milza — spappolati parte con pirrolo, alcune gocce di toluolo e 20 gocce di soluzione all'1 $\frac{0}{100}$ di adrenalina, e parte con pirrolo e toluolo ma senza adrenalina — si ha rapido annerimento di quegli organi ghiandolari che furono mescolati con adrenalina; lentissimo in quelli senza adrenalina.

Sembrami adunque che l'adrenalina debba favorire l'ossidazione intraorganica dei prodotti di scissione degli albuminoidi; e fors'anche può darsi che sia essa stessa a produrre quell'ossidazione specifica, senza di cui il metabolismo dell'albumina si fermerebbe alla fase pericolosa di melanogeno e quindi di melanina.

Nelle urine dell'individuo operato da un tumore melanotico non ho trovato nulla di anormale. In esse è negativa anche la reazione di Thormählen e la diazoreazione di Erlich; ciò non ostante, continua nel paziente la formazione di nuovi tumori melanotici. L'assenza più assoluta di melanogeno o composti pirrolici nelle urine del paziente dimostra che l'organismo è asso-

lutamente impotente a distruggere le melanine — sostanze chimicamente così poco solubili — una volta formate.

Può darsi quindi che anche in questo caso la mancanza di un potere ossidante specifico o l'alterazione di prodotti specifici conduca parte dei composti di scissione degli albuminoidi a fermarsi a melanina.

Nota inoltre che la pelle del coniglio, sottoposto ad iniezioni di pirrolo, presenta sullo strato inferiore delle macchie nere, che il collega prof. E. Filippi studia dal lato istologico dopo avere eseguite delle accurate preparazioni microscopiche.

Sarà infine interessante estendere lo studio delle suddette ossidazioni specifiche ghiandolari rispetto al pirrolo, ricercare il comportamento di altri animali rispetto al pirrolo stesso e studiare più profondamente l'azione e l'importanza fisiologica dell'adrenalina rispetto al suo potere ossidante intraorganico.

Ricordo intanto che la cavia, erbivora come il coniglio, presenta lo stesso comportamento intraorganico rispetto al pirrolo, cioè lo stesso grado di ossidazione.

Mi è grato di ringraziare il prof. E. Filippi per i consigli largiti, il collega prof. Stoppoloni per i vari organi asetticamente raccolti e copiosamente usati ed il collega prof. Razzaboni per la cortesia con cui mi ha favorito un tumore melanotico e le urine stesse del paziente per un lungo periodo di tempo.

Vulcanologia. — *La catastrofica esplosione dello Stromboli* ⁽¹⁾.
Nota di G. PONTE, presentata dal Corrispondente F. MILLOSEVICH ⁽²⁾.

Dal 1915 ⁽³⁾ lo Stromboli ha intensificato la sua attività eruttiva, la quale si è manifestata con frequentissimi trabocchi di lava e con esplosioni, che si sono ripetute con varia violenza fino a raggiungere nel giorno 22 maggio scorso, la forma catastrofica. La popolazione dell'isola, che sta addossata con le sue casette sparse sui fianchi NE e SW del vulcano, è ora molto minacciata.

La lava in colata mai è stata di lunga durata e rare volte abbondante; più frequentemente essa si è presentata con piccoli trabocchi rivestita da una crosta semisolida, a sacco, il cui fondo, ad ogni lieve aumento dell'ef-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia e vulcanologia della R. Università di Catania.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'11 agosto 1919.

⁽³⁾ G. Ponte, *Lo Stromboli dopo il parossismo del 1915*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei in Roma, 5 marzo 1916.