

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVII.

1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Chimica vegetale. — *Considerazioni intorno alla funzione degli alcaloidi nelle piante.* Nota del Socio G. CIAMICIAN e di C. RAVENNA.

Nelle nostre ricerche dell'anno scorso ⁽¹⁾ abbiamo trovato che la betaina, a differenza delle basi quaternarie, come i sali di tetrametilammonio, è per i fagioli soltanto lievemente tossica, e ci ripromettevamo di ritornare su questo fatto che appariva assai notevole. Esso poteva avere la sua spiegazione nell'eventuale presenza della betaina nei fagioli, come si trova in tante altre piante, poichè appariva probabile che, contenendo i fagioli già tale sostanza, non avrebbero dovuto risentirsi molto anche di un prolungato trattamento con essa. Siamo perciò ricorsi alla gentilezza del dott. Morselli, procuratore della casa Erba, perchè nel suo stabilimento ci preparasse un estratto tartarico di 113 kgr. di piante di fagioli raccolte a fioritura incipiente; per cui anche in questa occasione gli esprimiamo la più viva riconoscenza.

In due porzioni dell'estratto (corrispondenti la prima a 9 kgr., la seconda a 18 kgr. di piante) venne ricercata la betaina coi metodi prescritti per l'estrazione della betaina dal succo di barbabietole. Nella prima prova abbiamo defecato il liquido con acetato di piombo basico; ed il filtrato, liberato dal piombo con acido solforico, venne precipitato con acido fosfotungstico. Dopo qualche giorno, il precipitato fu raccolto, scomposto con calce, e la soluzione, saturata con anidride carbonica, portata a secco. Nell'estratto alcoolico del residuo avrebbe dovuto essere contenuta la betaina. Siccome ci siamo accertati che il cloroaurato di betaina si presta bene per riconoscere la base, abbiamo svaporato l'alcool, ed il residuo fu trattato in soluzione cloridrica con cloruro d'oro, ottenendo così un cloroaurato cristallizzato in aghi disposti a spina di pesce, fondenti a 244°. Questo cloroaurato ha per altro la composizione del *cloroaurato di colina*, che fonde a 244°, e l'identità venne accertata determinando il punto di fusione dei due sali mescolati, che rimane inalterato. In questo modo dunque non risultò che l'estratto dei fagioli contenesse la betaina; ma, prima di poter asserire che essa non è presente in questa pianta, abbiamo voluto provare anche l'altro metodo. A questo scopo in una seconda prova abbiamo trattato l'estratto, nella quantità corrispondente, come si disse, a 18 kgr. di piante, con calce fino a reazione alcalina

⁽¹⁾ Questi « Rendiconti », XXIX, 1, 10 (1920); vedasi anche la nostra XII Memoria *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, in « Memorie della R. Accademia delle scienze di Bologna », serie 7^a, tomo VII, pag. 17 (1920).

per separare tutti i sali insolubili, ed il liquido venne filtrato e bollito, secondo la prescrizione, con barite per parecchie ore. La soluzione venne saturata con anidride carbonica e svaporata a secco. L'estratto alcoolico del residuo, convenientemente concentrato, venne trattato con cloruro di zinco; il precipitato ottenuto, molto abbondante, fu scomposto con barite, ed il filtrato liberato dalla barite esattamente con acido solforico. Il liquido concentrato venne precipitato con cloruro d'oro. Si ottennero nuovamente dei cristalli che furono riconosciuti anche questa volta come *cloroaurato di colina*. Da queste esperienze risulta dunque in modo evidente che la betaina non è contenuta nei fagioli e che il contegno sopramenzionato è da ricercarsi in altre cause.

Poichè avevamo a nostra disposizione una notevole quantità di estratto tartarico delle piante di fagioli, abbiamo voluto vedere se in esso fosse contenuta qualcuna di quelle basi volatili descritte dal Pictet⁽¹⁾, le quali, secondo questo autore, sarebbero di natura pirrolinica e pirrolidinica e costituirebbero quelle basi da lui chiamate protoalcaloidi, che suppone presenti in tutte le piante. A questo proposito giova ricordare che parecchi anni fa, ripetendo le esperienze del Pictet, non abbiamo potuto, nelle stesse piante da lui esaminate, riscontrare la presenza di queste basi. La ricerca attuale venne eseguita trattando il rimanente dell'estratto, corrispondente a kgr. 86 di piante, con un eccesso di barite e distillando col vapore sino ad esaurimento delle basi volatili. Il distillato venne neutralizzato con acido cloridrico e portato a secco; il residuo fu estratto con alcool per liberarlo dal cloruro ammonico, ridistillato con soda su acido cloridrico e trattato con cloruro d'oro. Si ottenne un precipitato oleoso, difficilmente solubile nell'acqua anche a caldo. Venne sciolto in molta acqua, e la soluzione venne svaporata sotto campana con acido solforico. Si depositò una polvere giallo-chiara, amorfa, contenente circa il 51% di oro. Non potè essere identificata, ma è escluso che essa contenesse le basi del Pictet. Le acque madri, da cui era stato separato il cloroaurato oleoso, dettero per concentrazione alcuni cristalli a forma di spina di pesce fondenti a 238°-239°⁽²⁾. Una piccola porzione, trattata con potassa, svolgeva odore di *trimetilamina*, e l'analisi ne confermerà l'identità.

Anche in questo caso dunque non abbiamo ottenuto, di basi volatili bene accertabili se non la trimetilamina. Questo risultato si accorda colle suaccennate nostre precedenti esperienze: e, difatti, nella più volatile parte degli alcaloidi di tabacco trovammo sempre soltanto l'isoamilamina⁽³⁾ e forse la

(¹) Berichte, XL, 3771 (1907).

(²) Gli autori danno per il cloroaurato di trimetilamina punti di fusione variabili fra 220° e 250°. In causa della piccola quantità, il nostro sale non potè venire ulteriormente purificato.

(³) Questi « Rendiconti », XX, 1, 617 (1911).

trimetilamina⁽¹⁾; nell'estratto di tabacco⁽²⁾ la trimetilamina, l'etilamina e l'isoamilamina; nella datura abbiamo riscontrato una base che forse è identica alla tetrametilendiamina⁽³⁾; nelle foglie di patata, piccole tracce di isoamilamina⁽⁴⁾ e di trimetilamina⁽⁵⁾, la quale ultima fu pure ritrovata nelle foglie di carota e di pomodoro⁽⁶⁾. Così pure nel pepe, operando anche su una cospicua quantità di materiale, non abbiamo potuto accertare la presenza delle basi pirroliche⁽⁷⁾. Su queste sconcordanze fra i nostri risultati e quelli del Pictet noi finora non abbiamo voluto insistere. Vedendo peraltro che recentemente L. Bernardini, in un lavoro intitolato « *La nicotina del tabacco* (contributo alla conoscenza della genesi e della funzione degli alcaloidi nelle piante) »⁽⁸⁾, riporta e commenta i risultati del Pictet senza curarsi dei nostri, crediamo utile di spiegarci un poco più chiaramente. Secondo Bernardini, « *il Pictet sarebbe riuscito a dare un appoggio sperimentale a questa sua geniale ipotesi; ha potuto infatti isolare o dimostrare la presenza di parecchie sostanze a nucleo pirrolidinico e piridico non solo fra gli alcaloidi del tabacco, ma in quasi tutte le piante sottoposte a ricerche, come nella coca, nel pepe nero, nel prezzemolo, nella carota* ». Noi riteniamo invece che la presenza dei cosiddetti protoalcaloidi nel senso voluto dal Pictet non possa essere generalizzata, e che le basi pirroliche, da lui riscontrate nell'estratto di tabacco e non sufficientemente accertate nelle altre piante, possano avere altra origine.

Cogliamo poi questa occasione per fare osservare al dott. Bernardini che egli, nel citato lavoro, ha trascurato anche in altri punti le nostre ricerche. Innanzi tutto, contrariamente alla sua affermazione, i semi di tabacco contengono nicotina, sebbene in piccola quantità; e la sua presenza è stata da noi dimostrata fin dal 1915⁽⁹⁾. Inoltre, prima delle esperienze di Bernardini sull'effetto determinato dalla nicotina in comparazione colla piridina e la picolina sulla germinazione dei semi di tabacco, noi avevamo eseguito tutta una serie di ricerche, che non sembrano note al Bernardini, per confrontare l'azione dei composti fondamentali con quella dei più prossimi

(1) *Action de quelques substances organiques sur les végétaux*. « *Annales de chimie* », 9^a série, tome IV, pag. 20 (1915).

(2) *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, VI Memoria. « *Memorie della R. Accademia delle scienze di Bologna* », serie 6^a, tomo X, pag. 150 (1913).

(3) *Questi « Rendiconti »*, XX, 1, 614 (1911).

(4) *Sul contegno ecc.*, V Memoria. « *Memorie della R. Accademia delle scienze di Bologna* », serie 6^a, tomo IX, pag. 75 (1912).

(5) *Sul contegno ecc.*, VI Memoria (loc. citato, pag. 149).

(6) *Ibid.*, pp. 147-149.

(7) *Ibid.*, pp. 149-150.

(8) *Questi « Rendiconti »*, XXIX, 1, 62 (1920). Vedasi anche « *Bollettino tecnico* (2, anno 1919) del R. Istituto scientifico sperimentale del tabacco », Roma, Scafati.

(9) « *Annales de chimie* », 9^a série, tome IV, pag. 16 (1915).

loro derivati. Abbiamo così accertato che la nicotina è notevolmente tossica per le piante di fagioli, mentre la piridina è innocua e lo è pure la piperidina o assai lievemente nociva; sono invece velenosi i derivati della piperidina, quali l'n-metilpiperidina, l'acetilpiperidina, la piperina, la conina e i sali di dimetilpiperilammonio. Così pure, mentre la xantina è innocua, la teobromina e più ancora la caffeina esercitano un'azione tossica. Risultati simili abbiamo ottenuto colla codeina e coll'eroina che sono più tossiche della morfina, colla cinconina che è meglio tollerata della chinina, colla cocaina che ha azione più pronta ed intensa che non l'atropina. Queste osservazioni, pubblicate nelle nostre IX, X e XI Memorie degli anni 1917, 1918 e 1919 ⁽¹⁾, sono confermate da altri fatti esposti nella XII Memoria ⁽²⁾ che hanno indicato come la picolina sia più tossica della piridina, la chinaldina più della chinolina e dell'isochinolina, la cocaina assai più tossica dell'ecgonina e dell'etere metilico della nor-ecgonina, mentre la nor-ecgonina, che è il composto fondamentale, non esercita alcuna azione.

Tutti questi fatti e la prova che gli alcaloidi naturali hanno in genere un'azione marcatamente tossica per le piante ci hanno fatto più volte esprimere l'opinione che i radicali in genere, lungi dall'averne un'azione protettiva sui gruppi reattivi quali gli ossidrili ed i gruppi aminici ed iminici, esaltino l'azione delle sostanze fondamentali per adibirle a speciali funzioni; epperò abbiamo supposto che gli alcaloidi potessero avere l'ufficio di ormoni vegetali. Di questo nostro modo di vedere il Bernardini non fa menzione, e dalle sue esperienze giunge invece ad una interpretazione che tende a conciliare l'ipotesi del Pictet con quella del Clautriau nel senso che le piante, non potendo eliminare i prodotti di rifiuto del catabolismo azotato, li trasformano opportunamente dando origine agli alcaloidi, allo scopo di difendersi dai nemici esterni.

Abbiamo già detto che l'assenza, in linea generale, dei protoalcaloidi toglie la base sperimentale all'ipotesi del Pictet. Osserviamo inoltre che, contrariamente all'affermazione del dott. Bernardini, le piante possiedono mezzi assai efficaci, come noi ripetutamente abbiamo dimostrato, per eliminare i prodotti di rifiuto: l'ossidazione e la traspirazione ⁽³⁾. E poichè l'evidenza dei fatti porta ad escludere che le piante, per sbarazzarsi di prodotti di rifiuto dannosi, li trasformino in alcaloidi che sono molto più tossici, il Ber-

⁽¹⁾ *Sul contegno ecc.*, IX Memoria, « Gazzetta chimica italiana », XLVII, 2, 109 (1917); X Memoria, *ibid.*, XLVIII, 1, 253 (1918); XI Memoria, *ibid.*, XLIX, 2, 83 (1919). Vedasi anche: questi « Rendiconti », XXVI, 1, 3 (1917); XXVII, 1, 38 (1918); XXVIII, 1, 13 (1919).

⁽²⁾ « Memorie della R. Accademia delle scienze di Bologna », serie 7^a, tomo VII, pag. 17 (1920). Vedasi anche questi « Rendiconti », XXIX, 1, 10 (1920).

⁽³⁾ Vedasi le nostre citate Memorie ed inoltre questi « Rendiconti », XXVII, 2, 293 (1918).

nardini richiama in onore la vecchia ipotesi del Clautriau. Ma anch'essa non sembra che possa reggere ad un attento esame. Come lo stesso Bernardini riconosce, le *nicotiane* sono attaccate sia da parassiti animali sia da parassiti vegetali e noi pure abbiamo avuto spesso occasione di notare che le piante alcaloidiche vengono invase da colonie di afidi, che dimostrano anzi per esse una spiccata predilezione, danneggiandole seriamente e compromettendone l'esistenza. Neppure l'esperienza del Bernardini, secondo la quale nelle piante cimate la nicotina affluisce abbondantemente nella parte lesa per difenderla dai parassiti, porta, secondo noi un notevole appoggio alle sue affermazioni, poichè le piante sanno provvedere altrimenti alla propria incolumità colla rapida cicatrizzazione delle ferite. Assai meglio il fatto si trova invece in armonia colle nostre vedute, interpretandolo oome un mezzo col quale le piante cercano di ristabilire l'equilibrio funzionale turbato dalla lesione.

Chimica. — *Ricerche sopra i neri di pirrolo.* Nota VIII
del Socio A. ANGELI e C. LUTRI.

Le esperienze che formano oggetto della presente Nota sono un seguito di quelle che abbiamo descritte in una precedente comunicazione sopra lo stesso argomento ⁽¹⁾ e che noi abbiamo eseguite allo scopo di raccogliere nuovi dati che ci servissero a chiarire il modo di formazione e la struttura dei neri di pirrolo, nonchè di stabilire con quali altri composti il pirrolo è in grado di fornire sostanze che presentino analogie con gli stessi neri.

Abbiamo già descritto uno dei prodotti, il meno solubile, che si ottengono per azione del pirrolo sopra il benzochinone, operando in presenza di acqua, e che con tutta probabilità risulta costituito da residui pirrolici e chinonici riuniti fra di loro in seguito a processo di ossidazione.

Data l'insolubilità del prodotto in tutti gli ordinari solventi, noi naturalmente non possiamo essere ancora sicuri che esso rappresenti una sostanza unica, e perciò abbiamo anche cercato di eseguire la preparazione in condizioni diverse di esperienza: era perciò da aspettarsi di arrivare alla stessa sostanza, nel caso di un prodotto unico, ovvero ad un miscuglio in cui probabilmente i componenti sono contenuti in proporzioni differenti e perciò di diversa composizione, nel caso si trattasse di più sostanze che contemporaneamente si formano e che possiedono caratteri che si rassomigliano.

Naturalmente abbiamo evitato i reattivi che possono alterare per conto loro il pirrolo (quali, per. es., gli acidi minerali diluiti), i solventi in cui la reazione si compie in modo troppo lento (come l'etere ed il benzolo), quelli

(1) Da ora in avanti indicheremo con un numero le Note successive sopra questo argomento. La Nota 1^a è comparsa nel vol. 24 (1915), sem. 2^o, pag. 3, di questi Rendiconti.