ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

freddo, così pure si scioglie nell'etere; insolubile negli eteri di petrolio. Bollita nell'acqua, in cui si fonde e rimane oleosa, a lungo andare entra in soluzione e ripristina l'acido azoleico. Anche questa col calore si decompone in buona parte.

Anidride sebacica.

« Questa anidride è stata preparata da Auger [1] facendo agire il cloruro di sebacile sul sale sodico dell'acido sebacico a 200°. Tale modo di preparazione essendo piuttosto complicato ed incomodo, cercai di ottenere lo stesso composto ricorrendo al metodo molto più semplice che mi servì per le due anidridi sopra descritte: la prova riescì favorevole procedendo nella stessa guisa anche per quanto risguarda la depurazione. Ottenni infatti un corpo fusibile a 78°-79°, solubile facilmente nel benzolo, poco nell'etere comune, insolubile negli eteri di petrolio e decomponibile pel riscaldamento ».

Chimica fisiologica. — *Presenza della neurina nel sangue.* Nota del prof. Marino Zuco e di C. Martini, presentata dal Socio Cannizzaro.

« Da una serie di ricerche eseguite da uno [2] di noi sulle capsule surrenali vennero dimostrate le relazioni esistenti fra la neurina e la funzione fisiologica di questi organi. Per completare tale studio era importante sapere se questa base, proveniente certamente dalla decomposizione delle lecitine, si trovi nel sangue circolante, come è stato constatato per l'acido fosfoglicerico. Non era stata riscontrata da alcuno la neurina tra i componenti fisiologici del sangue, quantunque fosse risaputo che dallo svaporamento del siero di sangue si produce trimetilammina, prodotto di dubbia provenienza.

« Il problema analitico, che ci siamo proposti di risolvere, era pieno di difficoltà pratiche, sia perchè, come era da prevedersi, la quantità di questo alcaloide venefico circolante nel sangue dovea essere abbastanza piccola, sia sopratutto per la facilità con cui le lecitine, che vi si trovano sempre in grande abbondanza, si sdoppiano. Esse danno delle soluzioni le quali non solo si decompongono per l'azione degli acidi e degli alcali, ma ancora spontaneamente quando siano lasciate in vaso chiuso alla temperatura dell'am-

(1) Ann. de Chimie et Phys. (6) 22, 363.

(2) F. Marino-Zuco, *Ricerche chimiche sulle capsule rurrenali.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1888. — F. Marino-Zuco e V. Dutto, *Ricerche chimiche sul morbo Addison.* Bollettino della R. Accademia medica di Roma, 1890-91, fascicolo IV. — Francesco e Sante Marino-Zuco, *Ricerche sul morbo di Addison.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1892.

biente per lungo tempo. Difatti molti furono gli insuccessi da noi subìti prima di poter presentare il seguente metodo di separazione della neurina dalle lecitine, che noi crediamo risponda perfettamente allo scopo.

« Il nostro metodo analitico è fondato sul diverso comportamento coll'acqua e coll'etere dei cloroplatinati della neurina e delle lecitine; la prima fa un sale di platino solubilissimo in acqua, ed insolubile in etere; mentre le seconde danno un sale solubilissimo in etere ed insolubile in acqua.

« Anzitutto abbiamo preparato col metodo di Strecker (1), partendo dal tuorlo d'uovo, una quantità di lecitina, ed abbiamo potuto constatare, che il cloroplatinato di essa è solubilissimo in etere, ed insolubile in acqua non solo, ma che quando detto sale si trova emulsionato con l'acqua, l'etere lo estrae completamente, separandosi molto rapidamente e bene lo strato acquoso da quello etereo. Inoltre abbiamo riconfermato il fatto già notato da Stecker (2), che cioè le soluzioni eteree di cloroplatinato di lecitina, lasciate a sè stesse, a poco per volta spontaneamente si decompongono, precipitando una polvere giallognola di cloroplatinato di neurina. Però questa decomposizione, come noi verificammo più volte, è lentissima, e solo abbiamo potuto osservare un leggero intorbidamento dopo cinque o sei giorni, dacchè una soluzione eterea di cloroplatinato al 5 %, acida per acido cloridrico e contenente un eccesso di cloruro di platino, era abbandonata a sè stessa alla temperature di 15° a 20°.

« Quando ad una soluzione eterea di lecitina contenente neurina si aggiunge un eccesso di soluzione eterea di cloruro di platino acida per acido cloridrico, si forma subito un precipitato bianco-giallognolo di cloroplatinato di neurina, mentre il cloroplatinato di lecitina rimane in soluzione nell'etere. Però la separazione praticamente è difficilissima, stantechè il precipitato viene così emulsionato, che le filtrazioni riescono lunghissime e stentate. Invece se la precipitazione si pratica in un imbuto a rubinetto, e vi si aggiunge dell'acqua e si agita, il sale di neurina si scioglie completamente nell'acqua e quello di lecitina nell'etere, e i due strati si separono nettamente e rapidamente. Si separa lo strato acquoso, e si agita a più riprese con nuovo etere, finchè il solvente viene incoloro: in questo modo tutta la lecitina è separata.

« Per dimostrare che neppure una traccia di lecitina era rimasta disciolta nell'acqua, abbiamo coll'idrogeno solforato eliminato il platino dalla soluzione acquosa, svaporato il liquido a bagno maria, e dopo l'aggiunta di carbonato sodico e nitro abbiamo calcinato il residuo sino a fusione tranquilla; eseguendo quindi sulla massa la ricerca dell'acido fosforico, si ebbero risultati completamente negativi.

« Un altro fatto degno di nota circa il comportamento delle soluzioni eteree di cloroplatinato di lecitina è il seguente: se ad una soluzione eterea

(1) Annalen der Ch. und Ph., t. CXLVIII, p. 80.
(2) Ibid. t. CXLVIII, p. 81.

si aggiunge poco alcool, il sale continua a rimanere in soluzione; però mano mano che la proporzione di alcool aumenta, il cloroplatinato incomincia a depositarsi, sino a completa precipitazione. Però se vi si aggiunge dell'acqua sino ad avere una separazione dello strato acquoso-alcoolico dall'etereo, e si agita, ripetendo il trattamento con altro etere, tutto il sale di lecitina passa in questo solvente di nuovo, e il liquido acquoso-alcoolico non contiene traccia di lecitina, come abbiamo potuto constatare ripetendo il saggio come sopra.

« Ottenuti questi risultati soddisfacenti colla lecitina e neurina pure, abbiamo presi 3 litri di sangue di bue, appena uscito dalla giugulare, e introdotto in una grossa bottiglia, mantenuta fredda e contenente 6 litri di miscuglio alcoolico-etereo, fatto nella proporzione di 1:2; il tutto fu agitato molte volte, mantenendolo sempre freddo, finchè si ottenne un magma fioccoso pesante in fondo alla bottiglia ed una soluzione limpida leggermente colorata in giallo. In questo liquido alcoolico-etereo appena filtrato introducemmo un eccesso di soluzione eterea di cloruro di platino acida per acido cloridrico, che produsse un leggero precipitato. Quindi si aggiunse allo stesso liquido tanta acqua fino ad avere la separazione dell'etere, e si agitò fortemente: separato l'etere intensamente colorato, aggiungemmo nuovo etere a più riprese, finchè questo non si colorava più: tutta l'operazione fin qui descritta non durava più di due o tre ore. In questo modo l'etere asportava la lecitina, che potemmo separare e constatare, e nel liquido acquoso-alcoolico rimase la neurina.

« Prima di ricercare nel liquido acquoso-alcoolico la neurina, una parte della soluzione, privata del platino con l'idrogeno solforato, servì alla ricerca dell'acido fosforico, come precedentemente abbiamo descritto, ottenendosi risultato completamente negativo; quindi potevamo esser certi che la neurina, contenuta nel liquido acquoso, non proveniva da decomposizione di lecitine.

« Il liquido acquoso, dopo eliminato l'alcool per distillazione, fu trattato a caldo con idrogeno solforato, liberato per filtrazione dal solfuro di platino, concentrato a bagno maria e trattato con un eccesso di ossido di piombo di recente precipitato. Il liquido separato dal precipitato piombico, leggermente acidificato con acido cloridrico, fu trattato con idrogeno solforato per liberarlo dalla piccola quantità di piombo rimasto disciolto, quindi svaporato a bagno maria.

« Si ottenne un residuo sciropposo, colorato in giallo-rosso, il quale dava col joduro di bismuto e potassio un precipitato rosso-ranciato cristallino, col joduro di mercurio e potassio un precipitato fioccoso bianco-giallognolo, col cloruro di oro un precipitato giallo cristallino, solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento cristallizzava il sale. Tutto il cloridrato fu trattato con un leggero eccesso di cloruro di oro, ed il precipitato ottenuto fu spremuto in un filtro a pressione, sciolto in acqua calda e decomposto con idrogeno solforato: la soluzione del cloridrato fu di nuovo svaporata, prima a

bagno maria e poi nel vuoto. Si ebbe così un cloridrato cristallizzato quasi incoloro e molto deliquescente. Si preparò di nuovo il sale d'oro, il quale, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, si presentava di bello aspetto, di color giallo vivo, cristalizzato in belli aghetti, e riscaldato dava marcato odore di trimetilammina: all'analisi si ottenne il seguente risultato: gr. 0,3030 di sale di oro hanno dato di Au gr. 0,1341.

Au trovato per %	Au calcolato per $C^5H^{14}AzOAuCl^4$
44,25	44,24

Ripetemmo più volte su nuovo sangue queste esperienze, che ci fornirono dati conformi ai precedenti.

« Dai risultati quindi ottenuti possiamo dedurre che esiste nel sangue allo stato normale la neurina, come l'acido fosfoglicerico, entrambi quali prodotti di decomposizione delle lecitine, e che degli organi speciali hanno la funzione di trasformare questa base venefica, che accumulandovisi certamente diventerebbe letale all'organismo stesso ».

Chimica. — *Sopra un nuovo alcaloide contenuto nel caffè* (1). Nota del dott. Pietro Palladino, presentata dal Socio Cannizzaro.

« La straordinaria estensione dell'uso del caffè e le molteplici sostanze che esso contiene, fecero convergere su questo prodotto gli studî di numerosi sperimentatori, tanto che pochi sono i prodotti commerciali che furono così estesamente studiati e che hanno letteratura così estesa.

« Il componente principale trovato finora nel caffè ed il più importante fisiologicamente è la *Caffeina*, alcaloide fortemente azotato, al quale si attribuiscono le proprietà più importanti di questo seme.

« Studiando l'infuso di questa droga, ho potuto accorgermi che dopo aver eliminato completamente coi solventi la caffeina, il liquido dava ancora abbondantemente precipitato coi reattivi generali degli alcaloidi, per cui sospettai la presenza di qualche base non asportabile coi solventi.

« Intrapresi allora la ricerca di questa sostanza, e riuscii ad isolare in discreta quantità un nuovo alcaloide, che ha reazioni e proprietà fisiche e fisiologiche completamente differenti da quelle della caffeina. Darò a questo alcaloide il nome di *Coffearina*.

« Dopo varî tentativi ho trovato che il metodo il quale più si adatta allo scopo della estrazione di questo alcaloide è il seguente:

« Si fa bollire prolungatamente il caffè crudo, frantumato il più finamente possibile, in dieci volte il suo peso di acqua resa alcalina con latte

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Universita di Genova.