

Progetto Manuzio



**Giacomo Ciamician
Ciro Ravenna**

**Sul significato biologico degli
alcaloidi nelle piante**



www.liberaliber.it

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al sostegno di:

E-text

Editoria, Web design, Multimedia

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: Sul significato biologico degli alcaloidi nelle piante

AUTORE: Ciamician, Giacomo e Ravenna, Ciro

TRADUTTORE:

CURATORE:

NOTE:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza
specificata al seguente indirizzo Internet:
<http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>

TRATTO DA: "Sul significato biologico degli alcaloidi nelle piante",
di Giacomo Ciamician e Ciro Ravenna;
Attualità scientifiche, 28;
Nicola Zanichelli Editore;
Bologna, 1921

CODICE ISBN: informazione non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 5 dicembre 2007

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

- 0: affidabilità bassa
- 1: affidabilità media
- 2: affidabilità buona
- 3: affidabilità ottima

ALLA EDIZIONE ELETTRONICA HANNO CONTRIBUITO:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

Catia Righi, catia_righi@tin.it

REVISIONE:

Edda Valsecchi, melysenda@alice.it

PUBBLICATO DA:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

Informazioni sul "progetto Manuzio"

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet: <http://www.liberliber.it/>

Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni: <http://www.liberliber.it/sostieni/>

SUL SIGNIFICATO BIOLOGICO
DEGLI
ALCALOIDI NELLE PIANTE

di
G. CIAMICIAN E C. RAVENNA

BOLOGNA
NICOLA ZANICHELLI
EDITORE

Attualità scientifiche N. 28

PREFAZIONE

L'undicesimo congresso della Società italiana per il progresso delle scienze, tenutosi a Trieste, mi ha dato occasione di esporre brevemente i risultati delle ricerche da noi eseguite in questi ultimi anni coll'intendimento di scoprire per via chimica quale sia la funzione degli alcaloidi nelle piante.

La conferenza, che ebbe luogo il 10 settembre, è riprodotta nelle seguenti pagine; al testo sono aggiunte delle Note ed osservazioni ed inoltre alcune fotografie per illustrare gli effetti più salienti prodotti dalle sostanze alcaloidiche sulle piantine di fagioli.

L'esposizione, nella sua parte essenziale, dovrebbe essere compresa anche da coloro che non sono chimici, nè biologi; per chi desidera approfondire l'argomento, giovano le Note esplicative e bibliografiche.

GIACOMO CIAMICIAN

Bologna, novembre 1921

**SUL SIGNIFICATO BIOLOGICO
DEGLI ALCALOIDI NELLE PIANTE**

Le piante differiscono dagli animali non soltanto per la loro organizzazione, per lo sviluppo in superficie esterna, mentre gli animali hanno uno spiegamento superficiale interno, ma ancor più per la funzione chimica. In esse prevalgono i processi sintetici e se anche non può dirsi che agli animali manchi l'attitudine a produrre complessi organici per via sintetica, tali sostanze si formano dalle più semplici per legami anidridici, come nei grassi, negli zuccheri complessi e nelle proteine; l'arte di saldare carbonio a carbonio, la vera sintesi organica, prevale nelle piante. Esse costituiscono i laboratori più meravigliosi, e tutti i composti di carbonio che si trovano negli organismi provengono da quel mezzo per mille di anidride carbonica che l'aria contiene e che le piante sanno fissare per mezzo della clorofilla con l'intervento dell'energia solare¹.

Le piante peraltro non producono soltanto le anzidette sostanze fondamentali della vita organica, cioè le materie proteiche, gli zuccheri semplici e composti, i grassi, le lecitine ed altre ancora, ma inoltre tutta una serie di composti, che sembrano essere superflui ed accessori e che gli animali non contengono affatto. Si può però chiedere a che cosa servono queste sostanze, chiamate appunto accessorie, quali i glucosidi, gli alcaloidi, certe materie coloranti, i terpeni e le canfore, la gomma elastica, i tannini, le resine e tante altre.

Si potrebbe credere che questi corpi siano prodotti di rifiuto, delle scorie del grande laboratorio chimico vegetale, e come tali furono e sono da molti così considerati. Le piante, si dice da costoro, non possiedono organi escretori, devono tenersi in corpo tutto l'elaborato del loro chimismo e però sono costrette a renderlo il meno nocivo possibile, trasformando questi rifiuti in sostanze innocue; così, ad esempio, secondo Pictet ed altri, dai rifiuti proteici prenderebbero origine gli alcaloidi. Questo modo di vedere, non sarebbe peraltro conforme alla Sapienza che regge il mondo: la Natura invece è sempre logica, previdente e provvida anche quando non lo sembri; sarebbe ad esempio per lo meno assai strano, che, se gli alcaloidi e certi glucosidi fossero soltanto inutili prodotti di rifiuto, essi andassero, come spesso avviene, ad accumularsi nei semi, da cui prende origine il nuovo organismo. E però conviene pensare ad altro e, come si comprende, se ne sono pensate tante; alcuni credono che queste sostanze, spesso velenose, siano da considerarsi quali armi di difesa contro i nemici animali delle piante; senza voler escludere che in qualche caso una simile interpretazione, troppo semplicista, possa essere invocata, in genere essa non apparisce soddisfacente; intanto si vedono, per esempio, colonie di afidi sulle piante alcaloidiche che ne soffrono e però non sono difese dal loro veleno (papaveri, tabacco, datura, ecc.), ma soprattutto considerazioni di questa indole sono ormai sorpassate e ricordano i precetti del vecchio darwinismo. Nè logico apparisce ritenere queste sostanze come riserve, sia per le piccole quantità in cui si rinvencono nelle piante, sia per tutto l'insieme della loro costituzione e del loro chimismo; del resto questa interpretazione è stata in molti casi condannata dalla osservazione diretta².

Ne rimane un'altra, che appare assai più consona a quanto risulta dalla biologia generale. Negli animali le funzioni principali sono rette dai nervi, ma, malgrado questo complicato sistema di innervazione, l'organismo animale ha bisogno di sostanze chimicamente stimolatrici e frenatrici per mantenere l'equilibrio della vita, la cui importanza col progredire della ricerca diventa sempre più evidente: sono gli ormoni che, come catalizzatori, vengono adibiti alle più importanti e svariate fun-

¹ Mentre in genere l'assimilazione dell'anidride carbonica nelle piante è legata alla presenza della clorofilla ed all'azione della luce, vi sono certi microrganismi, come quelli della nitrificazione, che producono materia organica a spese esclusivamente dei carbonati e però senza clorofilla ed anche senza l'intervento della luce. Per questi microrganismi gli ordinari mezzi di nutrizione sono venefici e però se si vogliono coltivare artificialmente conviene farlo sull'acido silicico gelatinoso.

² A questo proposito si può fra altro ricordare una nostra esperienza colla quale abbiamo dimostrato che la saligenina si trasforma in glucoside anche in piantine di fagioli cresciute al buio. Il fatto che il glucoside si sia prodotto in piante che non potevano assimilare, è contrario alla supposizione secondo la quale i glucosidi sarebbero materiali di riserva, perchè crescendo esse al buio non potevano contenere quantità eccedenti di glucosio. (Vedi la VIII Memoria. Gazzetta Chimica, Vol. 8, II, pag. 99 (1917)).

Noi abbiamo, a cominciare dall'anno 1908, pubblicato i risultati di queste nostre ricerche in una serie di Memorie dal titolo: *Sul contegno delle sostanze organiche nei vegetali*, che sono comparse negli Atti della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna ed in parte anche nella Gazzetta Chimica Italiana. Brevi sunti di questi studi si trovano pure nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei.

zioni e ne sia citato ad esempio quello chimicamente meglio conosciuto, la adrenalina. Nelle nostre recenti ricerche, su cui oggi riferiamo, siamo partiti dal concetto, che le piante per la loro stessa costituzione abbiano bisogno di più svariati stimoli chimici degli animali; al difetto di differenziazione delle strutture, alla mancanza di organi speciali, supplisce nelle piante un chimismo più largo e multiforme. Le piante vivono per processi chimici assai più che gli animali e sono a noi maestre insuperate. A questo chimismo, che chiameremo organico, sono a nostro avviso, adibite precipuamente le sostanze accessorie e segnatamente gli alcaloidi: essi costituiscono gli ormoni vegetali. Non v'ha dubbio ad esempio che la germinazione del seme, la crescita della pianta ed il suo limite, la fioritura e la maturazione del frutto, debbono essere determinate da speciali stimoli chimici.

Una prova diretta che la funzione chimica può nelle piante supplire al difetto di organi speciali, è data dal modo come esse, mancanti di apparecchi escretori nel senso animale della parola, possono eliminare sostanze estranee artificialmente introdotte. Noi, avevamo osservato a proposito di alcune nostre ricerche destinate ad altro scopo, che introducendo per inoculazione nelle piante di tabacco e di mais ed altre, diverse sostanze organiche, anche molto resistenti, come ad esempio la piridina o l'acido benzoico, queste non si rinvengono quasi più nelle piante esaminate³. Supponemmo che potessero essere state eliminate per via di ossidazione e realmente una serie di prove rigorosamente condotte, dimostrò che anche nelle foglie di piante morte, come ad esempio nella poltiglia di spinaci, esistono enzimi più efficaci assai delle ossidasi meglio studiate, che in presenza di ossigeno determinano alterazioni talvolta lievi, talora assai profonde delle più svariate sostanze organiche. Abbiamo ottenuto risultati positivi con acidi come l'ossalico, il succinico, il lattico; il malico ed il tartrico e, dei grassi, il butirrico e l'isobutirrico; con chetoni, come l'acetone ed il metilacetone, e, dei ciclochetoni, il cicloesanone, i tre metilcicloesanoni ed il mentone; col glucosio; coll'asparagina; dei composti aromatici, colla pirocatechina ed il guaiacolo, col alcool salicilico ed in parte coll'acido salicilico, colla vanillina e l'eugenolo e poi colla morfina, colla chinina e la cinchonina⁴.

³ Le esperienze furono eseguite oltre che sul mais e sul tabacco, anche sui giacinti e la datura. In quelle sui giacinti le sostanze venivano inoculate nel bulbo e le piante si prendevano in esame a fioritura avanzata. In 52 bulbi vennero inoculati 25 gr. di tartarato di piridina e si ritrovarono soltanto circa 2,5 gr. della base. Parimenti inoculando 14 gr. di tartarato di piperidina si ritrovarono solo gr. 1,5 dell'alcaloide.

Nel mais, da 13 gr. di tartarato di piridina inoculati si riebbro circa 1,5 gr. di base.

Nel tabacco abbiamo inoculato una volta 110 gr. di tartarato di piridina e non ritrovammo che 8 gr. della base. In un'altra prova, fatta più in piccolo, in cui erano stati inoculati 18 gr. di tartarato di piperidina, l'alcaloide era quasi del tutto scomparso.

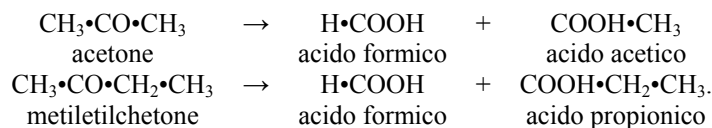
Nella datura si ritrovò circa 0,5 gr. di piridina in confronto a 600 gr. di tartarato inoculati. Anche con la piperidina si ebbero analoghi risultati (vedi la III Memoria negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Bologna, Serie VI, vol. 7, pag. 143 (1909-1910)).

Similmente si comportarono sostanze non azotate; così ad esempio di 15 gr. di saligenina inoculati nei giacinti, se ne ritrovarono 3 gr.; di 10 gr. della stessa sostanza inoculati nel mais, se ne riebbro 2. (Vedi la II Memoria, Ibid. Serie VI, vol. 6, pag. 109 (1908-1909)).

L'acido gallico somministrato al mais nella quantità di circa 1.50 gr. scomparve pressochè completamente. In una prova fatta con minore quantità, abbiamo trovato che anche l'acetone viene distrutto dal mais. (Vedi la VII Memoria, Ibid., Serie VII, vol. I, pag. 339 (1913-1914)).

⁴ Nelle foglie di piante morte come ad esempio in quelle di spinaci, di lauroceraso e di *Arum italicum*, sono contenute delle sostanze che attivano l'ossidazione di molti composti organici, le quali non sono solubili nè nell'acqua, nè nella glicerina. Noi abbiamo sperimentato, lasciando in contatto per un mese le soluzioni acquose dei corpi da esaminarsi, con mezzo chilogr. di poltiglia di spinaci in corrente di ossigeno, in palloni aperti, e per le sostanze volatili, in matracci chiusi alla lampada riempiti del pari di ossigeno. Veniva poi fatto il dosamento delle materie rimaste inalterate e, quando era possibile, determinati anche i prodotti dell'ossidazione. Si fecero inoltre le controprove in presenza di anidride carbonica per accertare che la scomparsa della sostanza era dovuta ad un processo di ossidazione. Per dare un'idea dei risultati ottenuti ne riportiamo alcuni dei più spiccati.

Mentre l'alcool etilico e quello benzilico restano inalterati, l'acetone ed il metiletilchetone danno rispettivamente l'aldeide formica, l'acido formico e l'acido acetico il primo, e l'acido formico ed il propionico il secondo, ciò che può indicarsi con le formole:



Ma assai più rapida e profonda è, come era da aspettarsi, l'ossidazione nelle piante viventi: così esaminando alcuni esemplari di mais, in cui era stato inoculato il benzoato sodico, si trovò che esso era scomparso quasi totalmente e che in sua vece erano presenti in quantità quasi ad esso equivalenti gli acidi grassi inferiori propionico, acetico e formico⁵. Così le piante sanno sbarazzarsi di ospiti non desiderati trasformandoli con un processo di ossidazione, che va fino all'acido formico ed al carbonico, ma v'ha di più, come ha dimostrato il prof. Ravenna⁶, quest'ultimo (e così forse anche i prodotti meno ossidati) è assimilato nelle foglie, per cui l'intruso viene distrutto ed i suoi detriti utilizzati. Senza possedere organi escretori propriamente detti, le piante li rimpiazzano vantaggiosamente con processi chimici in modo economicamente così perfetto da trasformare i rifiuti del loro metabolismo in alimenti. Questo dell'ossidazione non è peraltro il solo mezzo per cui sostanze inutili o dannose possono essere eliminate; la Natura non è mai unilaterale; fra i tanti altri che certamente saranno praticati dalle piante, ne conosciamo uno assai grazioso: sostanze estranee volatili possono essere eliminate per traspirazione; così abbiamo trovato che inoculando nel mais i tartarati di piridina o di nicotina, i due alcaloidi passano in parte attraverso alle foglie assieme al vapore acqueo⁷. Le piante di tabacco, peraltro, cimentate analogamente, non emettono la loro nicotina e se esse la producono e la conservano nel loro organismo, è evidente che non costituisce per esse un prodotto di rifiuto, ma che la sua presenza corrisponde ad una determinata funzione. Le piante in questi casi sanno preservare anche dall'ossidazione quelle sostanze di cui hanno bisogno.

Per ricercare se vi siano e quali siano le relazioni fra la costituzione di certi gruppi di sostanze organiche ed il loro effetto sulle piante, ci siamo avveduti anzitutto che conviene operare in opportune condizioni e che certe specie meglio si prestano di certe altre. La via dell'inoculazione, che per alcune esperienze dà buoni risultati, si presta poco per gli studi su cui ora riferiremo. Le piante sono in genere organismi poco reattivi, e l'introduzione di sostanze per questa via, in individui che necessariamente devono aver raggiunto un certo sviluppo, se le lascia in vita, non determina in genere particolari alterazioni. Conviene invece operare su piantine giovani come quelle che si possono agevolmente far germinare e crescere sul cotone idrofilo in vassoi di vetro o di ferro zincato; va notato che lo zinco (anche i sali) non è senza influenza, ed attenua l'azione delle sostanze venefiche. Per mantenere in vita le piantine, si bagnano alternativamente con acqua e con soluzioni che contengono i sali inorganici necessari; quando hanno raggiunto un conveniente sviluppo, si procede all'inaffiamento colle soluzioni all'1% delle sostanze da esaminarsi. Non tutte le specie si prestano ugualmente bene e fra quelle da noi esaminate, il mais, le zucche, i pomodori, le barbabietole, il tabacco, le fave ed i lupini, i fagioli comuni, coi semi screziati di rosso e non rampicanti, si prestano

Gli acidi grassi superiori vengono trasformati negli inferiori, così l'acido butirrico dà gli acidi propionico, acetico e formico.

L'acido ossalico viene quasi completamente ossidato; da 10 gr. impiegati, ne rimasero circa 2.

Il glucosio viene completamente ossidato; i 10 gr. impiegati scomparvero del tutto.

Degli acidi amidati: glicocola, alanina ed asparagina, soltanto quest'ultima viene attaccata in modo che da 2 gr. ne rimasero 0,55.

Dei composti aromatici, la saligenina viene ossidata in misura che da gr. 1,50 ne rimasero 0,5. La pirocatechina viene quasi completamente ossidata e così pure il pirogallolo.

Degli alcaloidi la morfina si ossida largamente e così pure il chinino e la cinchonina, mentre la caffeina e la stricnina rimangono pressochè inalterate.

Quasi tutti questi dati sono riuniti in sunto nella Nota «Sull'azione degli enzimi vegetali sopra alcune sostanze organiche» (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. 27, II, pag. 293 (1918)).

⁵ L'acido benzoico non viene intaccato dalla poltiglia di spinaci, ma inoculato nel mais scompare quasi completamente; per vedere in qual modo si compie l'ossidazione, vennero inoculati in 25 piante di mais, 36 gr. di benzoato sodico, corrispondenti a 30,5 di acido benzoico; se ne ritrovarono circa 9 gr. e si ebbe, in quantità presso a poco corrispondente al resto, gli acidi propionico, acetico e formico. (Vedi la XI Memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 49, II, pag. 121(1919)).

⁶ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei Vol. 25, I, pag. 649 (1916).

⁷ Queste esperienze vennero fatte introducendo la parte aerea di piccole piante di mais in un pallone capovolto ed inclinato, le cui pareti erano state bagnate con acido solforico molto diluito. Inoculando il tartarato di piridina o di nicotina nel fusto, si ritrovarono le due basi il giorno dopo nell'acido solforico del pallone. (Vedi la X memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 48, I, pag. 302 (1918)).

di gran lunga meglio a questi studi; con nessuna altra pianta, fra quelle citate, si raggiunsero effetti così caratteristici e spiccati per certe sostanze come coi fagioli. In questo modo abbiamo esaminato il contegno delle piantine di fagioli rispetto a più di un centinaio di diversi composti organici.

In genere si può dire che, anche senza produrre effetti decisamente tossici, molte sostanze determinano un più intenso colore verde delle foglie; come abbiamo potuto accertare con apposite esperienze⁸, impiegando ad esempio la morfina e la pirocatechina, questo colore più cupo è dovuto ad una maggiore produzione di clorofilla. Nei fagioli trattati con certi corpi, come colla teobromina e colla caffeina, si osserva una maggiore quantità di amido, che, come ben si comprende, fa aumentare la grandezza ed il peso delle foglie⁹. Assai spesso si vede che sostanze molto tossiche, mentre arrestano le piantine nel loro sviluppo, favoriscono la formazione della clorofilla, per cui le piccole foglie appaiono intensamente colorate in verde cupo.

Le sostanze non alcaloidiche da noi sperimentate possono per i loro effetti essere raggruppate nel seguente modo. Gli acidi grassi a catena normale dal formico al palmitico, che furono impiegati, come tutti gli acidi, allo stato di sali potassici, sono quasi innocui; non dimostrano fra di loro differenze apprezzabili e non determinano che uno sviluppo più limitato rispetto ai testimoni. Gli alcoli della serie grassa, invece, sono più dannosi e stanno in serie, come si vedrà più avanti per le amine, in modo che l'azione diminuisce col crescere della catena normale degli atomi di carbonio; pare inoltre che un comportamento analogo si riscontri con le aldeidi¹⁰. L'acido ossalico è lievemente tossico, meno il succinico; il tartrico permette uno sviluppo normale. Fenomeni tossici determina la formamide; l'acetamide è innocua; così sono pure innocui gli acidi amidati glicocolla, alanina, leucina ed asparagina. Non sono venefici l'urea e l'acido urico, poco la xantina, lo sono invece la cianamide e la guanidina, e sono pure dannosi il cianuro e il cianato potassico.

Delle sostanze aromatiche, l'acido benzoico ed il ftalico esercitano poca azione, un po' più dannoso è il salicilico, che permette peraltro uno sviluppo completo delle piantine, l'alcool benzoico dà segni di sofferenza, l'eugenolo è decisamente corrosivo per le radici e per il colletto del fusto, lo è assai meno la pirocatechina, il tannino permette uno sviluppo quasi normale e la vanillina è innocua¹¹.

Da altre esperienze¹² sapevamo che i glucosidi sono meno tossici delle sostanze aromatiche in essi contenute; mentre l'amigdalina produce nei fagioli soltanto un rallentamento dello sviluppo, il nitrile mandelico, che essa contiene, è nocivo; ma, a differenza delle sostanze fin qui accennate, esso influisce anche sull'abito delle piantine. I fusti corti e grossi e le prime foglie di forma rotondeggiante e di colore più cupo, conferiscono ad esse un aspetto caratteristico, come si trattasse di una diversa varietà di fagioli. Queste alterazioni peraltro non sono persistenti: col progredire dello

⁸ Le relative misure vennero eseguite comparando l'assorbimento della banda della clorofilla situata fra le righe B e C di Fraunhofer, di una foglia campione e di una trattata con pirocatechina, impiegando i rispettivi estratti alcoolici; il rapporto trovato fu di uno a due. (Vedi la XII Memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 50, II, pag. 24 (1920)).

⁹ Comparando il peso di una foglia campione con quello di una foglia di piantine di fagioli trattate con teobromina della stessa età, risultò che la seconda aveva circa il doppio peso della prima (Ibid. pag. 23).

¹⁰ Ricerche ancora inedite.

¹¹ La descrizione particolareggiata di queste esperienze si trova nella X, XI, XII, XIII Memoria, nelle quali sono indicati pure gli effetti prodotti dalle sostanze alcaloidiche.

¹² Le relative esperienze vennero fatte col mais e coi fagioli comparando l'azione dei glucosidi amigdalina, salicina ed arbutina, con quella delle sostanze aromatiche in essi contenute, cioè l'aldeide benzoica, l'alcool salicilico o saligenina e l'idrochinone. I primi si mostrano poco nocivi, in modo che le colture poterono arrivare a completa maturazione, mentre che le seconde condussero le piante a rapido deperimento. (Vedi la I Memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 38, I, pag. 682 (1908)). Dimostrammo ancora che introducendo per inoculazione nel mais l'alcool salicilico, esso si trasforma in salicina, e ciò proverebbe che le piante possono rendere tollerabili alcuni composti combinandoli col glucosio; siccome si osserva poi sempre, che accanto ai glucosidi v'è l'enzima (per esem. l'emulsina) che serve a scinderli ed a liberare le sostanze attive, bisogna concludere che di queste le piante hanno bisogno in certi momenti del loro sviluppo. (Vedi la II Memoria, Atti dell'Accademia di Bologna Serie VI, Vol. 6, pag. 109 (1908-1909) ed, in sunto, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei. Vol. 18, I, pag. 419).

sviluppo le foglie composte ulteriori acquistano l'aspetto normale; le piante, si vede, reagiscono contro l'azione del veleno e riprendono le forme consuete¹³.

Gli effetti più cospicui e le azioni più intense si sono avute soprattutto con gli alcaloidi naturali ed artificiali nel senso più generale del termine, cioè quali derivati dell'ammoniaca. Mentre la maggior parte delle sostanze finora accennate, anche se dannose o tossiche, determinano in genere uno sviluppo ritardato, o limitato alle prime foglie semplici, oppure l'appassimento ed infine la morte delle piantine, senza dare origine a fenomeni più caratteristici, gli alcaloidi fanno spesso apparire sulle prime foglie delle bollosità traslucide, che diventano macchie gialle, rossastre e di color ruggine, oppure delle punteggiature e delle verruche gialle o rossastre, in modo che le pagine fogliari presentano alle volte un aspetto variegato e ornamentale. Le prime foglie per lo più si seccano e cadono, a seconda poi la natura del veleno le piantine mettono le foglie composte e possono riaversi e svilupparsi più o meno stentamente, o muoiono, talvolta anche senza ulteriore crescita. Certi alcaloidi come la nicotina e la teobromina determinano dei fenomeni assai rimarchevoli e spiccati e per essi addirittura caratteristici, più ancora di quelli, già citati, prodotti dal nitrile mandelico. La nicotina¹⁴, che è decisamente tossica, determina, dopo la caduta delle prime foglie semplici, un grazioso albinismo delle foglie composte, per cui queste appaiono marginate di bianco o giallo pallido, fig. 1, come quelle di certe piante normalmente albicate, quali la *Pervinca argentata*, l'*Ilex aquifolium* ed altre simili. Anche in questo caso peraltro le foglie ulteriori riprendono l'aspetto normale, salvo a mantenere il colore verde più cupo. La teobromina dà luogo invece ad un albinismo delle prime foglie semplici che appaiono più pallide e chiazzate di giallo su tutta la pagina fogliare, fig. 2, in modo da assomigliare un poco a quelle dell'*Aucuba Japonica*; le prime foglie sono inoltre, come si è già detto, più larghe e più spesse delle normali ed assai ricche di amido, che durante un certo periodo di sviluppo delle piantine non scompare durante la notte. L'azione venefica determina in seguito la caduta delle prime foglie ed infine l'appassimento delle piantine. Questi effetti così specifici stanno evidentemente in accordo con la supposizione che le sostanze accessorie esercitano un'influenza sulla vita intima delle piante; la teobromina nei fagioli potrebbe stimolare la funzione clorofilliana determinando una eccessiva produzione di amido, oppure impedirne la migrazione, ciò che sembra più probabile¹⁵.

I maggiori risultati delle nostre esperienze, non consistono soltanto nei particolari ora accennati, ma scaturiscono ancor più dalla comparazione degli effetti prodotti dalle sostanze fondamentali con quelli dei loro derivati; fu il contegno delle piantine colla caffeina e la xantina che ci indicò la via, essendo la prima il derivato trimetilato della seconda. La sostituzione degli idrogeni con radicali alcoolici od acidi, massime di quelli ossidridici, aminici od iminici, esalta l'azione tossica del composto e fa sì che sostanze poco dannose od apparentemente innocue possono diventare nei loro derivati decisamente tossiche.

¹³ Vedi la IX Memoria, *Gazzetta Chimica*, Vol. 47, II, pag. 3, (1917).

¹⁴ Vedi la X Memoria, *Gazzetta Chimica*, Vol. 48, I, pag. 262 (1918). Non sempre peraltro le prime foglie semplici cadono al comparire delle foglie composte; in certe varietà di fagioli rampicanti le foglie coesistono e quelle semplici pur presentando macchie e verruche non si staccano dalla pianta. (Osservazione inedita).

¹⁵ Nelle foglie delle piantine di fagioli trattate con teobromina, che come si è detto al (9) appaiono più sviluppate dei campioni, si può colla reazione dello jodio dimostrare in esse anche la presenza di una maggiore quantità di amido. L'esperienza si fa immergendo le foglie, decolorate coll'alcool, in una soluzione di jodio in joduro potassico per cui restano colorate in azzurro intenso. Durante la notte le foglie delle piante normali si vuotano, invece in quelle trattate colla teobromina l'amido permane, in modo che, coprendole parzialmente durante l'insolazione con una striscia di carta nera, anche la parte così protetta dalla luce si colora collo jodio. (Vedi la XI Memoria, *Gazzetta Chimica*, Vol. 49, II, pag. 84 e 102 (1919)). Questi fenomeni possono essere determinati da una maggiore produzione oppure da un impedimento della migrazione dell'amido. Dalle esperienze di F. Esmarch e di F. W. Neger (*Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten*, Vol. 29, pag. 1 e 27 (1919)) a proposito di certi studi sopra una malattia delle patate, che si manifesta con l'accartocciamento delle foglie, in cui si osserva un analogo contegno, apparisce probabile che anche nell'avvelenamento prodotto dalla teobromina nei fagioli la migrazione dell'amido resti impedita.

Questo fatto si manifesta già in modo evidente coi derivati metilati dell'ammoniaca¹⁶ cioè colla monometilamina, colla dimetilamina e colla trimetilamina, fig. 5, 6, 7, e 8, le quali, come tutte le basi da noi sperimentate, furono somministrate allo stato di tartarati o di fosfati. Mentre i rispettivi sali ammoniaci non esercitano una speciale azione, le tre amine si mostrano venefiche, ma in grado diverso col numero crescente dei metili, per cui la metilamina, CH_3NH_2 , è la meno tossica e la sua azione meno pronta, mentre l'effetto più rapido e maggiore è dato dalla trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. I composti quaternari, i sali del tetrametilammonio, $(\text{CH}_3)_4\text{NR}$, e del tetraetilammonio, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NR}$, in accordo con la loro costituzione e col loro peculiare contegno chimico, esercitano una azione sempre tossica ma più caratteristica, modificando anche l'aspetto esteriore delle piantine.

In tutta una serie di casi questa regola potè essere confermata. La xantina, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$, è poco dannosa, fig. 9, 10, 11 e 12, mentre la caffeina o trimetilxantina, $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{O}_2\text{N}_4$, è per le piantine dei fagioli uno dei più potenti, veleni, fig. 4, già dopo due giorni di innaffiamento colla soluzione all'1‰, si chiazzano e cadono le prime foglie e le piantine muoiono; la teobromina o dimetilxantina, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{N}_4$, ha un'azione più moderata e determina quei caratteristici fenomeni che furono già illustrati¹⁷. L'acido urico, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$, ed il metilurico, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O}_3\text{N}_4$, come era da aspettarsi per l'analogia di costituzione colle precedenti basi, danno analoghi effetti: mentre il primo appare innocuo, il secondo ha un'azione meno marcata, ma che presenta una certa rassomiglianza con quella prodotta dalla teobromina.

Con gli alcaloidi derivanti dalla piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, e dalla piperidina, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$, si ebbero fenomeni dello stesso genere¹⁸. Le due basi fondamentali sono poco dannose e massime la prima ap-

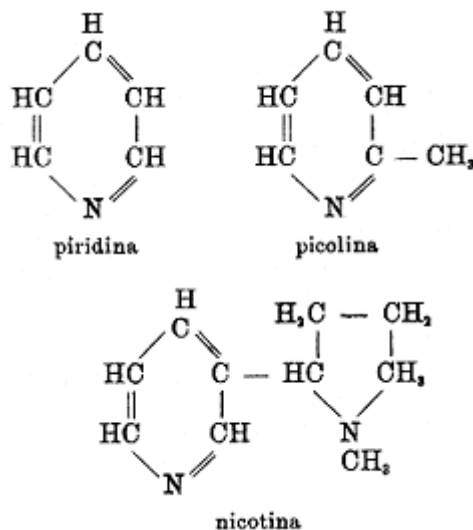
¹⁶ L'azione di queste basi si manifesta in grado crescente col numero dei metili e consiste, oltre al color più cupo, nella presenza di macchiette traslucide sulle prime foglie e striature gialle sui fusti. (Vedi la XI Memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 49, II, pag. 84 (1919)).

¹⁷ Le tre basi xantina, teobromina e caffeina hanno del pari un'azione graduale; per la xantina si era da prima creduto che non avesse alcun effetto, ma in seguito per prolungato innaffiamento si vide che, in comparazione col campione, non è innocua, perchè le piantine mostrano qualche segno di sofferenza ed hanno uno sviluppo minore dei campioni (Osservazioni inedite); la teobromina è più dannosa, ed oltre a produrre un aspetto, caratteristico ed una maggiore grandezza delle prime foglie, ritarda assai lo sviluppo delle seconde. La caffeina, che è la più velenosa, determina assai presto la macchiettatura e l'essiccamento delle prime foglie ed impedisce lo sviluppo delle seconde, mentre i fusti rimangono rigidi (Vedi la X e XI Memoria, Gazzetta Chimica, Vol. 48, I, pag. 265; Vol. 49, II, pag. 101 (1918-1919)).

¹⁸ Anche nel caso della piperidina il composto fondamentale è assai poco dannoso e l'effetto si accentua nei suoi derivati, producendo sofferenze che determinano in fine più o meno rapidamente l'essiccamento delle piantine.

La piridina apparisce invece innocua, ma forse una lieve azione non è da escludersi; la picolina, metilpiridina, è lievemente dannosa, ma permette l'ulteriore sviluppo delle piantine. La nicotina determina il caratteristico albinismo delle prime foglie composte, mentre le seguenti diventano normali; le piantine peraltro finiscono col perire.

Le relazioni strutturali che esistono fra la piridina, la picolina e la nicotina, risultano dalla comparazione delle seguenti formole:



(Vedi la Memoria X, Ibid., pag. 262; XI, Ibid., pag. 94; XII, Ibid., pag. 24).

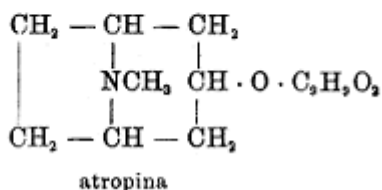
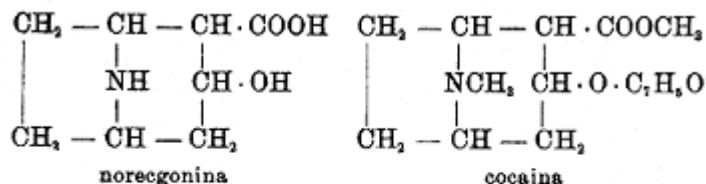
parisce innocua, fig. 3, i loro derivati sono invece tutti più o meno tossici; poco la picolina o metilpiridina, $C_5H_4(CH_3)N$, molto più la n-metilpiperidina, $C_5H_{10}NCH_3$, ed il dimetilpiperidilammonio, $C_5H_{10}N(CH_3)_2R$; la conina o propilpiperidina, $C_5H_9(C_3H_7)NH$, è molto tossica e lo sono pure con analoghi fenomeni, l'acetilpiperidina, $C_5H_{10}NC_2H_3O$, e l'alcaloide del pepe, la piperilpiperidina o piperina, $C_5H_{10}NC_{12}H_9O_3$. La nicotina, che contiene il nucleo piridico associato a quello metilato della pirrolidina, base omologa alla piperidina, $C_5H_4N-C_4H_7NCH_3$, è velenosa e determina inoltre quell'aspetto caratteristico delle piantine, che abbiamo già descritto.

Similmente si osserva nei derivati della morfina, che, mentre l'alcaloide fondamentale, $C_{17}H_{17}ON(OH)_2$, non produce¹⁹, in germinatoio di ferro zincato, fenomeni tossici rimarchevoli (lo fa in germinatoi di vetro), ma come si è già accennato, soltanto un color verde assai cupo delle foglie, la codeina o monometilmorfina, $C_{17}H_{17}ON(OH)(OCH_3)$, agisce tossicamente conducendo agli accennati fenomeni generali degli alcaloidi, le piantine all'appassimento, anche, l'eroina o diacetilmorfina, $C_{17}H_{17}ON(OC_2H_3O)_2$, è venefica. Nello stesso senso differiscono per la loro azione, il chinino, $C_{19}H_{21}ON_2(OCH_3)$, e la cinconina, $C_{19}H_{22}ON_2$; la prima è più dannosa della seconda, entrambe fanno ripiegare gli steli ed impediscono lo sviluppo delle piantine.

L'atropina, $C_7H_{11}NCH_3(OC_9H_9O_2)$, è meno tossica della cocaina, $C_7H_{10}NCH_3(OC_7H_5O)(COOCH_3)$, fig. 13, la quale determina in pochi giorni la morte delle piantine coi fenomeni generali degli alcaloidi spiccatissimi, ma la sua azione diventa assai più interessante se la si compara con quella dei derivati spogliati successivamente dei radicali, cioè del benzoile e dei due metili: $C_7H_{10}NCH_3(OH)(COOH)$, ecgonina; $C_7H_{10}NH(OH)(COOCH_3)$, etere metilico della norecgonina; $C_7H_{10}NH(OH)(COOH)$, norecgonina; l'ecgonina e l'etere metilico della norecgonina, i due isomeri, pur causando la comparsa delle macchie caratteristiche sulle foglie primordiali, non impediscono l'ulteriore sviluppo delle piantine, che è più stentato con la prima che colla seconda; la norecgonina invece non esercita alcuna azione tossica apprezzabile, fig. 14. Questo è finora l'esempio più efficace per dimostrare l'influenza dei radicali alcoolici (metile) ed acidi (benzoile) nell'azione dei composti organici sulle piante²⁰. La stricnina ha da principio un effetto stimolatore sulle piantine, come anche sui semi germinanti, per cui lo sviluppo è più precoce rispetto a quello dei testimoni, ma, in seguito, le piantine periscono; è notevole inoltre l'azione, direbbesi antagonistica, che si manifesta fra la stricnina ed il già menzionato nitrile mandelico, tanto sulla germinazione dei semi, quanto sulle piantine, le quali, in germinatoio di vetro, si mantengono più a lungo in vita per l'azione contemporanea delle due sostanze, che impiegandole separatamente²¹.

¹⁹ In questo caso il metile o gli acetili nella codeina e nell'eroina sostituiscono l'idrogeno ossidrilico della morfina invece di quello aminico o iminico, come avviene nei casi fin qui considerati, provocando analoghi effetti; fra la chinina e la cinconina la differenza è di un intero ossimetile (OCH_3). (Vedi la XI Memoria, Ibid., pag. 105).

²⁰ Le seguenti formole di struttura mettono in rilievo la differenza fra la norecgonina innocua ed i due alcaloidi naturali venefici la cocaina e l'atropina:



(Vedi la XI Memoria, Ibid., pag. 99 e XII, Ibid., pag. 20).

²¹ Vedi la X Memoria, Ibid., pag. 268.

Anche questo singolare fatto, che ricorda analoghi contrasti nell'azione degli alcaloidi sugli animali, parla in favore della supposizione che essi, anche nelle piante, abbiano una azione stimolatrice.

Abbiamo inoltre sperimentato per diverse ragioni, la papaverina, la narcotina, la sparteina e l'eserina; sono tutte velenose e le due ultime coi spiccati fenomeni alcaloidici delle macchie sulle foglie²².

Vogliamo aggiungere che le amine della serie grassa sono tanto meno venefiche quanto è più lunga la catena degli atomi di carbonio²³, così stanno in scala la etilamina, $C_2H_5NH_2$, la propilamina, $C_3H_7NH_2$, la butilamina, $C_4H_9NH_2$, e la amilamina, $C_5H_{11}NH_2$; l'isoamilamina, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2NH_2$, si mostrò, in contrasto coll'amilamina normale, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$, assai più velenosa e la sua maggiore tossicità trova riscontro nel fatto che l'isobutirrato potassico, $(CH_3)_2CH-COOK$, è più dannoso del butirrato normale, $CH_3-CH_2-CH_2-COOK$. Si direbbe che un secondo metile nel radicale non sia senza influenza.

Anche per altri composti artificiali od estranei alle piante la regola dei metili si verifica. Gli eteri composti sono più nocivi dei relativi sali potassici, come lo prova la comparazione del salicilato di metile, $C_6H_4(OH)(COOCH_3)$, con quello potassico, $C_6H_4(OH)(COOK)$, dei tartarati di metile e di etile con quello di potassio ed inoltre degli eteri dietilici degli acidi succinico ed ossalico confrontati coi rispettivi sali potassici²⁴.

Fra i composti aromatici²⁵, l'anilina, $C_6H_5NH_2$, è venefica, ma lo sono assai più l'acetanilide, $C_6H_5NHCOCH_3$, e segnatamente la metilacetanilide, $C_6H_5NCH_3COCH_3$. Sebbene la pirocatechina, $C_6H_4(OH)_2$, sia corrosiva per le radici, pure le piantine riescono a mantenersi in vita, mettendo radici secondarie, tanto da sviluppare le foglie composte, il guaiacolo, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, etere metilico della pirocatechina, invece è più dannoso e la crescita si arresta già alle prime foglie semplici. L'indolo ed il metilindolo, la chinolina e isochinolina, C_9H_7N , fanno perire presto le piantine, perchè le intaccano al colletto, ma si potè notare che la metilchinolina o chinaldina, $C_9H_6(CH_3)N$, è più velenosa delle due ultime.

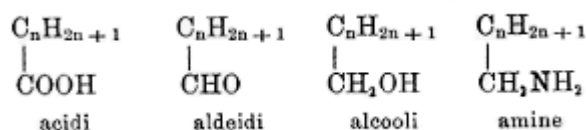
Da questo quadro risulta dunque nel modo il più evidente, che in molti casi la presenza di radicali alcoolici (metili, etili e propili) o di radicali acidi (acetile, benzoile, ed altri più complessi) esalta l'azione delle sostanze fondamentali che li contengono e mentre da alcuni autori si riteneva, come del resto a priori appariva giustificato, che questa sostituzione dell'idrogeno ossidrilico, (OH),

²² Vedi la XI Memoria, Ibid., pag. 98.

²³ Le amine della serie grassa si mostrano meno dannose col crescere della catena normale degli atomi di carbonio, peraltro la metilamina appare meno tossica delle altre; le sofferenze si manifestano con la comparsa di macchie giallastre traslucide sulle prime foglie. Le catene ramificate poi hanno una grande influenza, per cui, mentre l'amilamina normale è assai poco dannosa, l'isoamilamina è tossica.

L'isoamilamina e la butilamina normale produssero inoltre un albinismo che ricorda quello determinato dalla nicotina, sebbene non sia così caratteristico come per quest'ultima. Si vede però che questo fenomeno può essere provocato da diverse sostanze ed è evidentemente un effetto tossico, come probabilmente lo sarà anche quello naturale. (Vedi la XII Memoria, Ibid., pag. 17 e la XIII, Gazzetta Chimica, Vol. 51, I, pag. 202 (1921)).

Un'azione analoga alle amine esercitano gli alcoli ed anche le aldeidi della serie grassa; anche qui è stato osservato che, all'infuori dei due primi termini, cioè l'alcool metilico e l'aldeide formica, che sono meno dannosi di quelli susseguenti, l'effetto tossico diminuisce col crescere della catena normale degli atomi di carbonio. Come per le amine anche per gli alcoli le catene ramificate determinano una maggior tossicità. È poi interessante rilevare che anche per le loro azioni sulle piantine di fagioli, gli acidi, le aldeidi, gli alcoli e le amine della serie grassa stanno in scala decrescente in modo che i primi sono quasi innocui, mentre l'effetto maggiore si ha con le amine:



(Osservazioni inedite).

²⁴ Vedi le memorie XI e XII, Ibid. a pag. 91 e rispettivamente a pag. 18; per gli eteri succinico ed ossalico le osservazioni sono ancora inedite e, come negli altri casi, saranno pubblicate in una prossima XIV Memoria.

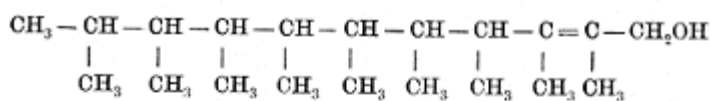
²⁵ Vedi la XI Memoria, Ibid., pag. 91 e seguenti.

aminico, (NH₂), od iminico, (NH), che tanto spesso si osserva nei prodotti vegetali, servisse a rendere meno nocivi questi gruppi chimicamente più reattivi, accade precisamente il contrario. Si è quindi portati a credere che le piante partendo dai composti più semplici li adornino, per così dire, chimicamente di gruppi alcoolici od acidi per adibirli a speciali funzioni. Così ad esempio la Belladonna e la Coca, producendo per il loro chimismo il nucleo fondamentale piperidin-pirrolidinico, C₇H₁₂NH, che, secondo quelli autori sarebbe un prodotto di rifiuto, qualora non lo eliminassero per ossidazione o per transudazione, potrebbero conservarlo tal quale, invece, come avviene nell'atropina e nella cocaina, con opportune aggiunte ne fanno dei corpi attivi. Però deve apparire logico il supporre, per quanto si è precedentemente detto a proposito dell'azione della teobromina, della reciproca influenza della stricnina e del nitrite mandelico e soprattutto per quello che risulta dai fatti comparativi ora esposti, che gli alcaloidi non possono considerarsi soltanto quali corpi di difesa, nè quali riserve e meno ancora come materie di rifiuto, ma bensì quali sostanze attive necessarie alla vita di certe piante di azione analoga a quella degli ormoni animali.

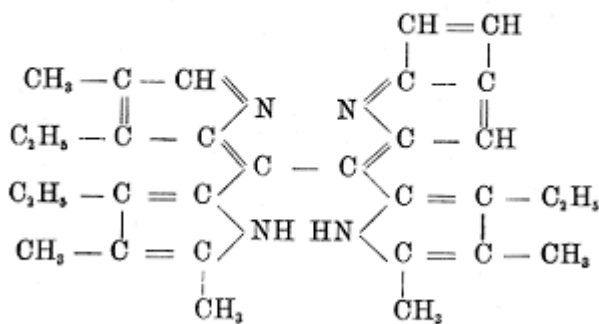
L'ornamentazione chimica deve poi corrispondere ad una necessità di indole generale, perchè anche la sostanza adibita alla più importante funzione vegetale, la clorofilla, contiene nel complesso pirrolico e nel fitolo tutta una serie di radicali metilici ed etilici; così pure si vede che l'isopropile, CH₃-CH-CH₃, e non il gruppo propilico normale, CH₃-CH₂-CH₂ è preferito dalle piante, come ad esempio nei terpeni e nelle canfore²⁶.

Sorge peraltro spontanea e prepotente la questione del meccanismo pel quale i radicali o le catene laterali esercitano la loro azione; questo è evidentemente il punto più difficile del problema. A risolverlo, almeno parzialmente, ci ha condotto un fatto contraddittorio, come spesso avviene nel-

²⁶ Le ricerche sulla clorofilla sono, come è ben noto, dovute in gran parte a R. Willstätter, dalla di cui opera riassuntiva: *Untersuchungen über Chlorophyll*, Julius Springer, Berlin, 1913, riportiamo le formole di struttura del fitolo (pag. 11) e della ezioporfirina (pag. 39), la quale costituisce il nucleo fondamentale pirrolico della clorofilla:

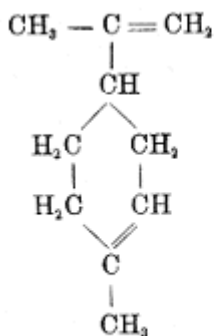


fitolo

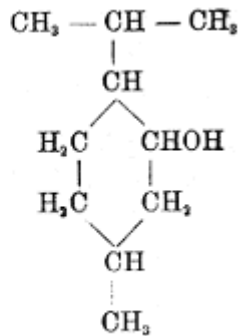


ezioporfirina

Nei terpeni mono e policiclici e nelle canfore si riscontra sempre intatto o modificato il radicale propilico e come esempio si può citare il limonene ed il mentolo:



limonene



mentolo

le ricerche sperimentali. La betaina o trimetilglicocola, $\text{COOH-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3\text{OH}$, che avrebbe dovuto essere tossica analogamente alle basi quaternarie, è invece, a differenza dei sali di tetrametilammonio, $\text{N(CH}_3)_4\text{OH}$, soltanto lievemente dannosa. Da principio per spiegare la ragione di questo contegno, abbiamo supposto che la betaina fosse contenuta normalmente nei fagioli, ma le prove fatte sull'estratto di una notevole quantità di piante ci convinsero del contrario²⁷. Non potendo invocare una simile attenuante, abbiamo immaginato che l'influenza dei metili dipendesse dall'indole della sostanza fondamentale in questione e che se questa fosse completamente innocua o normalmente presente nelle piante, l'introduzione dei metili od anche di radicali acidi, potrebbe non determinare un'azione venefica; che in altri termini non fossero i radicali per se stessi dannosi, ma che servissero assai più ad esaltare l'effetto di sostanze più o meno nocive od estranee alle piante. Sperimentando in questo senso abbiamo trovato, che, come si è già accennato più avanti, la glicocola, $\text{COOH-CH}_2\text{-NH}_2$, similmente agli altri acidi amidati, è innocua; ma questo naturalmente non bastava. Comparando i tre acidi cresilici o metilsalicilici, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-(OH)COOH}$, col salicilico, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH)COOH}$, abbiamo trovato che essi sono lievemente tossici, perchè quest'ultimo non è del tutto innocuo ed è estraneo alle piante di fagioli; invece l'acido dimetilpirroldicarbonico asimmetrico, $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})_2\text{NH}$, è innocuo come il carbopirrolico, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{COOH)NH}$, determinando, come questi, soltanto uno sviluppo un po' più limitato ed un intenso color verde delle foglie, perchè il nucleo pirrolico non è estraneo alle piante, ma costituisce la parte essenziale della clorofilla. La prova più stringente in favore di questa tesi, si ebbe comparando l'azione di una sostanza decisamente innocua e presente in tutte le piante, come il glucosio, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, con quella del metilglucoside, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{OCH}_3)$, e del solfato potassico, K_2SO_4 , col metilsolfato potassico, KCH_3SO_4 . Tutte e quattro queste sostanze non produssero alcun effetto dannoso, e le piantine crebbero rigogliose come i testimoni, fino a completo sviluppo²⁸. L'azione dei derivati serve dunque a svelare quella dei composti fondamentali, e, se i primi non producono effetti dannosi, vuol dire che la sostanza fondamentale è del tutto innocua.

La xantina ha un'azione un poco tossica sulle piantine di fagioli, e ciò sta in accordo colla spiccata velenosità della teobromina e della caffeina; anche la stessa ammoniaca non è del tutto indifferente e però le amine sono velenose. Realmente dunque l'introduzione di radicali alcoolici od acidi non determina, ma esalta l'azione delle sostanze organiche presenti o introdotte nelle piante. In questo modo il problema dell'influenza dei radicali si presentava più preciso e determinato, ma la sua soluzione non era con ciò trovata. Quale sarebbe la ragione del loro effetto di esaltamento, per quale motivo l'introduzione di radicali può rendere decisamente tossiche sostanze per se stesse poco dannose?

L'ispirazione a risolvere questa parte fondamentale del problema ci venne dal considerare le piante quali coscienti laboratori chimici. Nelle nostre abituali esperienze, quando vogliamo intervenire energicamente sopra sostanze che contengono ossidridi, (OH), gruppi aminici, (NH₂), od iminici, (NH), senza alterarle profondamente, cerchiamo di otturare chimicamente quei punti di minore resistenza da cui potrebbe partire l'attacco, che condurrebbe alla demolizione dell'intero edificio molecolare; lo si fa introducendo al posto degli idrogeni radicali alcoolici, ad esempio metili, (OCH₃), (N(CH₃)₂), (NCH₃), oppure radicali acidi, come l'acetile, (OC₂H₃O), (NHC₂H₃O), (N(C₂H₃O)₂), (NC₂H₃O), od il benzoile. Così è probabile facciano le piante per preservare dall'ossidazione quelle sostanze di cui abbisognano, e ne viene, *che permanendo esse nell'organismo, esercitano quell'azione, che altrimenti verrebbe colle sostanze stesse eliminata*.

Per avere la prova sperimentale di questa supposizione, abbiamo comparato la resistenza all'ossidazione, impiegando la poltiglia di spinaci in presenza di ossigeno, di alcune coppie di sostanze già note per la loro diversa azione sulle piantine di fagioli, e cioè: della morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON(OH)}_2$, in comparazione colla codeina, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON(OH)(OCH}_3)$, dell'atropina,

²⁷ A questo proposito abbiamo fatto due prove, una volta su 9, un'altra su 18 chilogr. di piante di fagioli; l'estrazione fu eseguita coi metodi noti, ma non abbiamo potuto riscontrarvi la betaina; abbiamo invece ottenuto la colina. (Vedi la XIII Memoria. Gazzetta Chimica, vol. 51, I, pag. 206 (1921)).

²⁸ Vedi la XIII Memoria. Ibid., pag. 205.

$C_7H_{11}NCH_3(OC_9H_9O_2)$, colla cocaina, $C_7H_{10}NCH_3(OC_7H_5O)(COOCH_3)$, dell'acido urico, $C_5H_4O_3N_4$, con l'acido dimetilurico, $C_5H_2(CH_3)_2O_3N_4$, della teobromina, $C_5H_2(CH_3)_2O_2N_4$, colla caffeina, $C_5H(CH_3)_3O_2N_4$, dell'anilina, $C_6H_5NH_2$, coll'acetanilide, $C_6H_5NHCOCH_3$, e con la metilacetanilide, $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$, della pirocatechina, $C_6H_4(OH)_2$, col guaiacolo, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, dell'acido salicilico, $C_6H_4(OH)(COOH)$, con l'acido m-cresilico, $C_6H_3(CH_3)(OH)(COOH)$, e con il salicilato di metile, $C_6H_4(OH)(COOCH_3)$ ²⁹. I risultati corrisposero all'aspettativa come dimostra la seguente tabella:

SOSTANZE	INTRODOTTE	RITROVATE
Morfina	gr. 2	distrutta
Codeina	» 2	gr. 1,32-1,40
Atropina	gr. 2	gr. 0,52
Cocaina	» 2	» 1,07
Acido urico	gr. 2	gr. 0,35
Acido dimetilurico	» 2	» 0,58
Teobromina	gr. 2	gr. 0,44
Caffeina	» 2	» 1,92
Anilina	gr. 2	gr. 0,55
Acetanilide	» 2	» 1,47
Metilacetanilide	gr. 2	» 1,94
Pirocatechina	gr. 2	gr. 0,01
Guaiacolo	» 2	» 1,2
Acido salicilico	gr. 2	gr. 1,17
Acido m-cresilico	» 2	» 1,44
Salicilato di metile	gr. 2	» 1,73

Dalle cifre su esposte risulta dunque realmente che, nei casi sperimentati, le sostanze più dannose sono quelle che meglio resistono all'ossidazione enzimatica delle piante. Ma questa bella corrispondenza che serve a confortare in modo così persuasivo la nostra tesi non deve renderci troppo baldanzosi, nè sicuri che il problema sia completamente risolto: la Natura non è mai semplicista, ma semplice per la parsimonia dei mezzi onde si serve per conseguire con lo stesso espediente fini diversi. Le catene laterali devono servire a qualche altro scopo. Anche in questo caso una esperienza contraddittoria indica gli altri lati della questione. L'acido isobutirrico, $(CH_3)_2-CH-COOH$, che, come si è detto, è più dannoso del normale, $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$, viene ossidato un po' più facilmente e più profondamente di quest'ultimo, tanto dalla poltiglia di spinaci quanto, massime, dal mais per inoculazione ed è curioso che nell'esperienza di laboratorio accade l'opposto; in questo caso, come in altri, l'ossidazione determinata dagli enzimi vegetali è più profonda di quella del permanganato³⁰.

Inoltre seguendo certi indizi, abbiamo trovato che non è soltanto per l'introduzione di radicali che si accentua l'azione delle sostanze organiche sulle piantine, ma anche con altri mutamenti di costituzione per i quali non sempre si può invocare una maggior resistenza agli agenti ossidanti. Così la piridina, C_5H_5N , come si è accennato, è innocua, mentre il suo derivato esaidrogenato, $C_5H_{10}NH$, la piperidina, non lo è del tutto; la differenza si accentua comparando l'azione della picolina o metilpiridina, $C_5H_4(CH_3)N$, con quella della n-metilpiperidina, $C_5H_{10}NCH_3$; analogamente è più dannosa la tetraidrochinolina, $C_9H_{10}NH$, della chinolina, C_9H_7N ; così pure mentre è quasi innocuo il già citato acido ftalico, $C_6H_4(COOH)_2$, non lo è il tetraidroftalico, $C_6H_8(COOH)_2$, che deter-

²⁹ Le esperienze furono eseguite nel modo indicato nella nota (4); i relativi dosamenti si fecero impiegando i metodi noti. (Vedi la XIII Memoria. Ibid., pag. 208 ed inoltre osservazioni inedite).

³⁰ Vedi la XIII Memoria. Ibid., pag. 212.

mina un parziale appassimento delle foglie ed uno sviluppo rallentato delle piantine³¹. Inoltre i gruppi condensati sembrano anch'essi esercitare una influenza dannosa, che può mancare a quelli semplici; così le chinoline, C_9H_7N , come gli indoli, sono dannose, mentre la piridina, C_5H_5N , di analoga struttura, ma non condensata, non lo è ed analogamente l' α -naftilamina, $C_{10}H_7NH_2$, è più velenosa dell'anilina, $C_6H_5NH_2$ ³².

Tutti questi sono punti di partenza per nuove indagini, ma fin d'ora si può affermare che l'effetto delle sostanze organiche sulle piante deve stare in qualche relazione con la maggior resistenza che esse presentano ad essere eliminate. Le catene di atomi di carbonio ramificate, possono renderle meno attaccabili per impedimenti sterici³³, che presentano per la loro stessa struttura molecolare; i nuclei più complessi saranno meno mobili, meno diffusibili e però meno adatti ad essere espulsi per traspirazione dei più semplici. Le piante fabbricano certe sostanze così complesse perchè presenti, per così dire, un'inerzia chimica e fisica maggiore, che valga ad impedirne l'eliminazione e possano, persistendo nel loro organismo, esercitare quelle speciali funzioni a cui sono adibite.

La conclusione a cui si può arrivare in base a quanto sappiamo per ora, è che le piante fanno una chimica che corrisponde a quella che pratichiamo nei laboratori; la fanno con mezzi infinitamente più semplici dei nostri, ma con intendimenti simili ai nostri. E se in esse l'organizzazione non è così differenziata come negli animali, e le manifestazioni volitive sono appena sviluppate, suppliscono a tutto ciò con un chimismo assai perfetto; la coscienza delle piante è una coscienza chimica.

³¹ I composti idrogenati sembrano essere più dannosi di quelli a nucleo aromatico: così la piridina è meno tossica della piperidina, la chinolina meno della tetraidrochinolina e l'acido ftalico meno del tetraidroftalico (Vedi la XIII Memoria. Ibid., pag. 203). In questi casi la velenosità non dipende peraltro dalla resistenza all'ossidazione, perchè, come fu trovato, l'acido tetraidroftalico, sebbene più dannoso alle piantine di fagioli, è più ossidato dalla poltiglia di spinaci. (Osservazione inedita).

³² Vedi la XI Memoria. Ibid., pag. 93 e la XIII Ibid., pag. 204; anche in questo caso l'anilina meno nociva è anche meno ossidata della più velenosa α -naftilamina. (Osservazione inedita). Invece in altra serie di composti si è osservato che l'urea, meno dannosa della guanidina, è più alterabile di quest'ultima, ciò che starebbe in armonia con quanto avviene nei derivati metilati. (Osservazione inedita).

³³ È stato Vittorio Meyer che ammise dipendere in certi casi l'indifferenza dei composti organici dalla circostanza che i radicali ammassandosi intorno ad un atomo di carbonio, lo proteggano impedendo materialmente che altre molecole lo raggiungano ed agiscano su di esso; per questi casi è stato adottato il nome di impedimenti sterici.

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE

Nelle seguenti fotografie sono riprodotte le colture di piantine di fagioli cresciute sul cotone in germinatoi di ferro zincato o di vetro, e trattate con le seguenti sostanze in soluzione all'1%.

Fig. 1. Colla nicotina, dove si vede l'albinismo caratteristico delle prime foglie composte.

Fig. 2. Colla teobromina, che illustra il maggior sviluppo delle prime foglie semplici; albicate a chiazze gialle; tutta la pagina fogliare apparisce più chiara e più grande rispetto ai testimoni.

Fig. 3. Colla piridina, che essendo quasi innocua, la coltura può essere considerata come campione.

Fig. 4. Colla caffeina, che è una delle sostanze più venefiche; si vedono le piantine che vanno perdendo le prime foglie e muoiono con gli steli eretti. Questo quadro lo si ha peraltro solo con fagioli non rampicanti molto sensibili.

Fig. 5. Coltura campione della stessa età delle tre seguenti, per mostrare l'effetto delle tre amine metilate.

Fig. 6. Piantine trattate con la monometilamina, che è la meno venefica.

Fig. 7. Colla dimetilamina, che è più dannosa della precedente.

Fig. 8. Con la trimetilamina, che è la più tossica, per cui le piantine sono arrestate nel loro sviluppo più che negli altri due casi e le foglie si seccano più rapidamente.

Fig. 9. Coltura campione della stessa età delle tre seguenti per illustrare l'azione delle basi xantiniche.

Fig. 10. Piantine trattate con la xantina, che ha una azione lievemente tossica e produce segnatamente uno sviluppo ritardato rispetto al campione.

Fig. 11. Con la teobromina o dimetilxantina, che produce i fenomeni già illustrati dalla fig. 2 ed uno sviluppo limitato alle prime foglie.

Fig. 12. Con la caffeina o trimetilxantina, che essendo la più tossica, determina un deperimento generale delle piantine e conduce all'essiccamento. Essendosi in queste quattro esperienze impiegati fagioli rampicanti e però più resistenti, gli effetti non sono così pronunciati come quelli rappresentati dalle prime quattro figure.

Fig. 13. Coltura trattata con la cocaina, che essendo assai velenosa, produce un deperimento graduale delle piantine.

Fig. 14. Piantine trattate con la norecgonina, cioè la cocaina spogliata dei due metili e del benzoile, che perciò diventa quasi innocua.

FIGURE



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

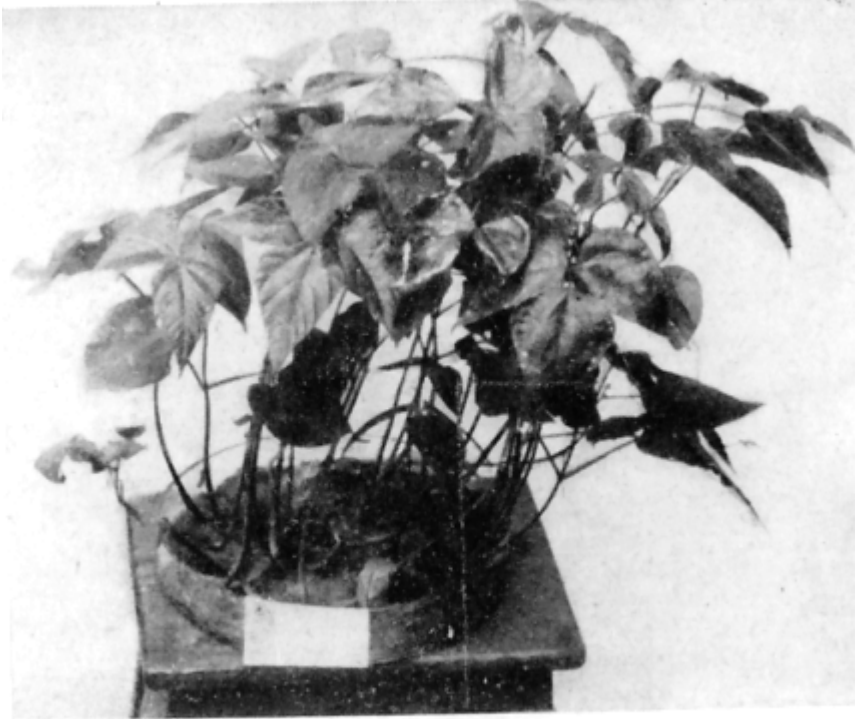


Fig. 7



Fig. 8

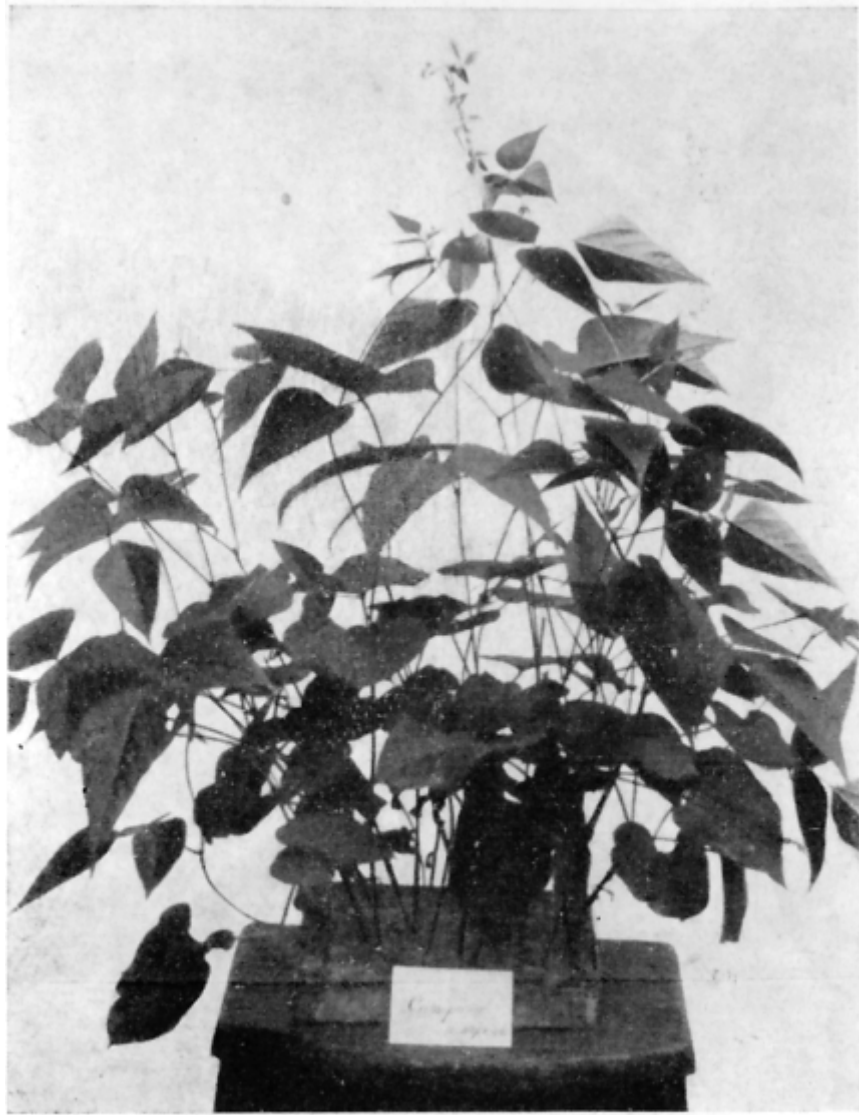


Fig. 9

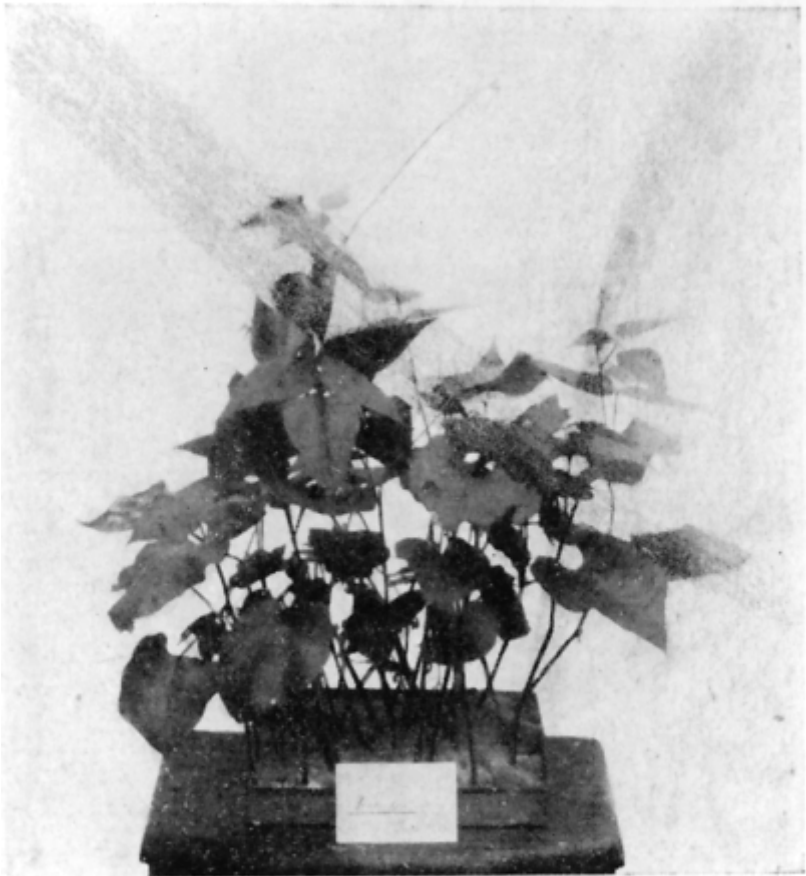


Fig. 10

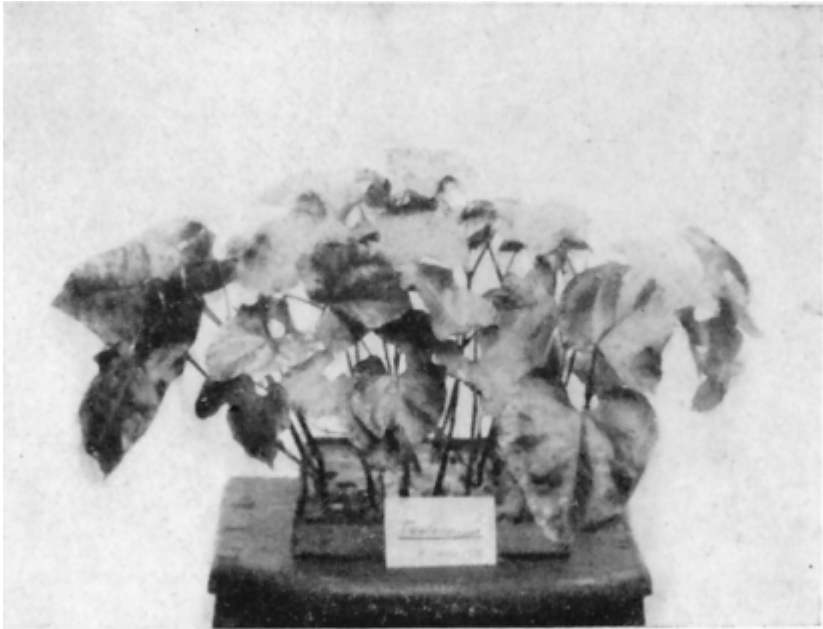


Fig. 11



Fig. 12

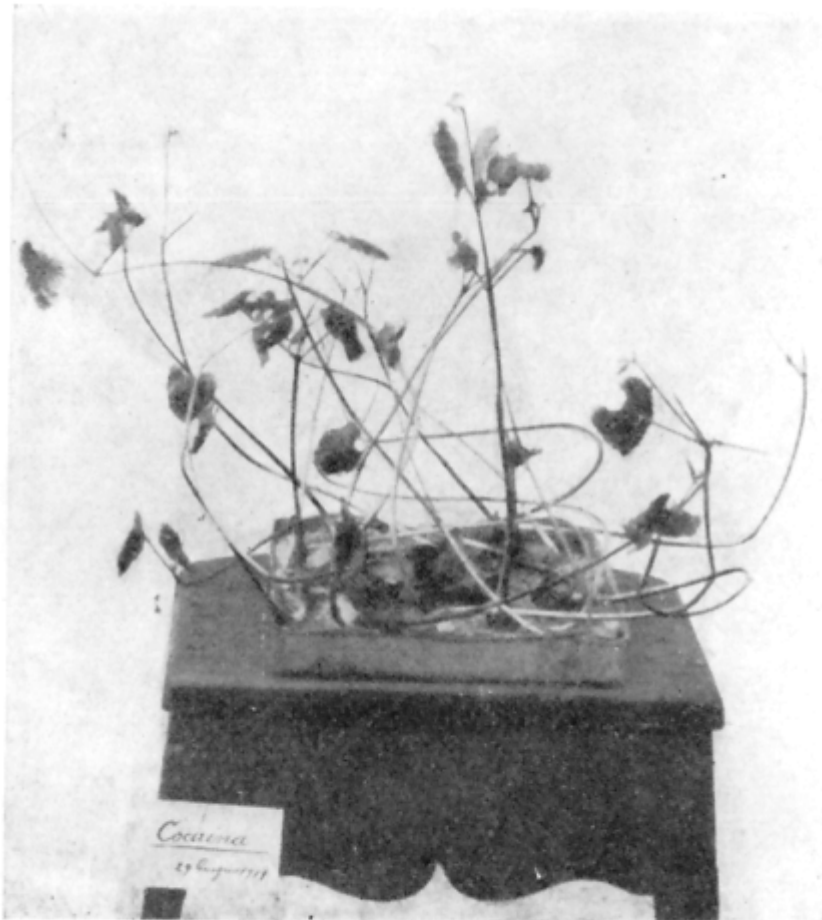


Fig. 13

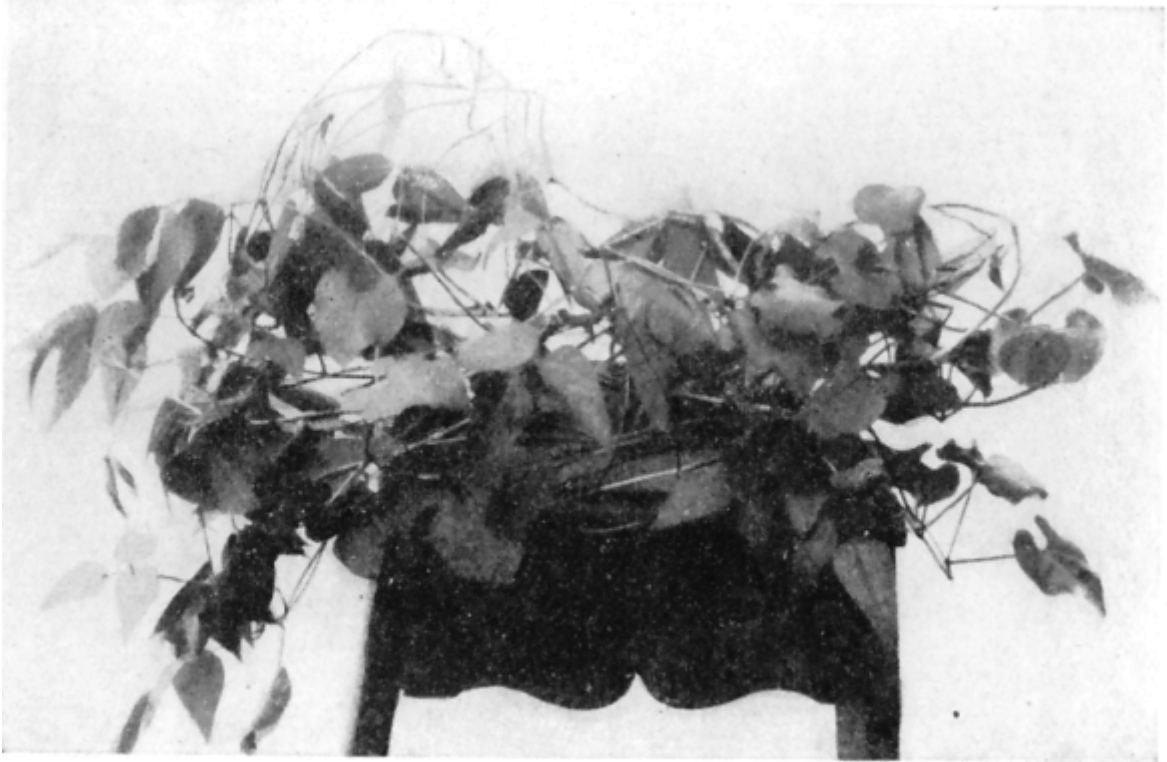


Fig. 14