

45. G. B. MARINI-BETTOLO. — Alcune osservazioni fitochimiche sulle piante del genere *Lepidophyllum* (*). - Il pigmento flavonico del *L. quadrangulare*.

Riassunto. — Vengono riferiti i primi risultati di esperienze effettuati su due piante andine, il *Lepidophyllum quadrangulare* ed il *Lepidophyllum tola*, che hanno permesso di ottenere e di caratterizzare delle nuove resine.

Viene inoltre descritto l'isolamento dal *L. quadrangulare* di un nuovo pigmento di natura flavonica, la polycladina, del quale si riportano le principali caratteristiche e proprietà.

Résumé. — L'Auteur rapporte les premiers résultats des expériences exécutées sur deux plantes des Andes: le *Lepidophyllum quadrangulare* et le *L. tola*, qui lui ont permis d'obtenir et de caractériser des nouvelles résines.

Il décrit en outre l'isolement d'un nouveau pigment de nature flavonique du *L. quadrangulare*: la polycladine, dont il rapporte les caractéristiques et propriétés principales.

Summary. — The first results of experiments with two plants from the Andes are reported, *Lepidophyllum quadrangulare* and *Lepidophyllum tola*, which have made possible the preparation and characterisation of new resins.

Furthermore, the isolation of a new pigment of flavone nature from *L. quadrangulare* is described which has been termed polycladin, and its main characteristic properties are reported.

Zusammenfassung. — Es werden die ersten Versuchsergebnisse mit zwei Pflanzen aus den Anden das *L. quadrangulare* und das *L. tola*, berichtet. Weiters wird die Isolierung eines neuen flavonischen Pigments aus *L. quadrangulare*, das Polykladin, beschrieben, dessen wichtigste Eigenschaften und Kennzahlen angegeben werden.

In una breve nota era stato riportato l'isolamento di un nuovo pigmento giallo, di natura flavonica, da una pianta andina il *Polyclados abietinus* Philippi (1).

Dato l'interesse presentato da questi pigmenti in relazione con la fisiologia sia vegetale che animale, mi è sembrato interessante approfondire questo lavoro, estendendolo nei limiti del possibile anche ad altre piante

(1) MARINI-BETTOLO, Ricerca Sci., 18, 627 (1948).

(*) Nota III, Ricerche chimiche sulla flora della Cordigliera delle Ande. (Lavoro eseguito nelle Università Cattolica di Santiago de Chile e di Montevideo).

dello stesso genere, che si trovano frequentemente negli altipiani andini del Cile, Bolivia ed Argentina.

Pertanto oltre al *Polyclados abietinus*, che conviene d'ora innanzi indicare con il suo sinonimo più noto di *Lepidophyllum quadrangulare*, è stato anche studiato il *Lepidophyllum tola*, che si avvicina moltissimo al primo per caratteri ambientali e morfologici (*).

Ambedue queste piante contengono elevate percentuali di resine. Dato l'interesse pratico che esse possono rappresentare, ne è stato effettuato lo studio delle principali caratteristiche seguendo sia il metodo classico dello Tschirch (2) che i sistemi più moderni proposti da Gisvold e collaboratori (3).

La percentuale di resina che si può estrarre dal *L. quadrangulare* con etere si può considerare in media pari al 25% del peso del materiale impiegato. La resina è di colore bruno-giallastro, ha consistenza plastica, ma si trasforma in una massa solida vitrea se convenientemente riscaldata a b. m. Essa è costituita da una frazione acida e da una frazione neutra. I costituenti acidi hanno aspetto resinoso e consistenza plastica, ma sono facilmente decarbossilabili con il calore e si trasformano in masse vetrose solide. Non appartengono al gruppo degli acidi terpenici dato che non danno la reazione di Liebermann e che possiedono un equivalente di neutralizzazione notevolmente elevato.

La parte neutra della resina si deve invece considerare formata da una miscela di eteri, di acidi e di alcoli dello stesso tipo.

Da una delle frazioni acide e precisamente da quella ottenuta per estrazione della soluzione eterea della resina con alcali caustici (cfr. Parte sperimentale) si separa per trattamento con metanolo una polvere gialla che costituisce il pigmento della pianta (3% in peso riferito alla resina) indicato già in precedenza con il nome di *polycladina*.

La resina del *L. quadrangulare* è sempre accompagnata da una piccola percentuale di una sostanza cerosa bianca che fonde a 80° circa.

Data la stretta rassomiglianza tra il *L. quadrangulare* e il *L. tola* Cabr. era da presumere che anche da questa seconda pianta vi potesse essere presente accanto alla resina il medesimo pigmento.

Il frazionamento dei costituenti del *L. tola*, eseguito con la stessa tecnica riportata in precedenza, permette di ottenere una resina (18% in media

(*) Oltre i suddetti generi sono conosciuti anche il *L. acaule*, *L. rigidum* e *L. rupestre*, tutti delle zone delle Andine e *L. cupressiforme* che si trova sia nelle Ande che in Patagonia. [HAUMAN, BURKART, PARODI e CABRERA, Vegetación de la Argentina, Buenos Aires (1947)].

(2) Die Harze und Harzbehalter, 2ª ediz., Leipzig (1906).

(3) HORN e GISVOLD, J. Am. Pharm. Ass., 34, 82 (1945); WALLER e GISVOLD, ibidem, 34, 78 (1945).

riferito al peso della pianta) di caratteristiche affatto diverse dalla resina del *L. quadrangulare*, ricca di una sostanza cerosa (circa il 7% della resina) che contiene solo tracce di un pigmento flavonico. Questo non si riesce ad isolare malgrado impartisca una intensa colorazione gialla alla resina e si possa riconoscere la sua natura a mezzo della reazione della cianina. (4)

Anche le frazioni acide che si ricavano da questa resina sono diverse dalle corrispondenti del *L. quadrangulare*, perchè parzialmente solubili in acqua bollente e cristallizzabili. Tuttavia nemmeno questi acidi danno le reazioni di Liebermann e di Salkowski: hanno un equivalente di neutralizzazione elevato e si decarbossilano per semplice riscaldamento.

La sostanza cerosa ricavata dal *L. tola* si riavvicina invece notevolmente per le sue proprietà chimiche a quella del *L. quadrangulare*.

La policladina, che come si è visto è contenuta nella proporzione del 3% nella resina del solo *L. quadrangulare*, è una sostanza di natura flavonica come è facile mettere in evidenza sia con la reazione della cianina che per il suo comportamento chimico generale. Questo, infatti, fa supporre che si tratti di un derivato di tipo flavonico ed in particolare di un ossimetossi derivato.

Infatti la policladina si acetila difficilmente, per la presenza come è noto di un elevato numero di ossidrili nella molecola come pure alla posizione di alcuni di essi. La difficoltà con la quale si riesce a metilare la policladina, sia con ioduro che con solfato dimetilico, sta ad indicare la presenza di un ossidrile difficilmente metilabile, quale l'ossidrile in 5. Il saggio di Kuhn (5) sta a confermare appunto la presenza di un ossidrile in 5.

La policladina si demetila facilmente per ebollizione con acido iodidrico per dare il corrispondente ossi-derivato, che viene indicato per semplicità con il nome nor-policladina. Questa sostanza è molto ossidabile; essa dà con soluzioni alcaline diluite colorazioni caratteristiche, analoghe a quelle che danno alcuni derivati flavonici del triossi-benzolo, ed in special modo quelli della serie del 5-7-8-trioossi-flavone, e i derivati del 5-6-7-8-tetra-ossi-flavone (*).

La nor-policladina non si è potuta identificare attraverso il suo punto di fusione e nemmeno a quello dei suoi derivati acetilici o metilici con uno

(*) Va notato che queste reazioni sono date esclusivamente da quei flavoni che contengono più di tre ossidrili nel nucleo benzenico del sistema benzopironico. Così non la danno i derivati della quercetina, della fisetina, ecc. Ma anche per i derivati delle serie del 5-7-8, del 5-6-7, del 6-7-8 e del 5-6-8 triossi-flavone, la reazione è positiva solo per le due prime serie, come pure per tutti i derivati del 5-6-7-8-tetra-ossi-flavone.

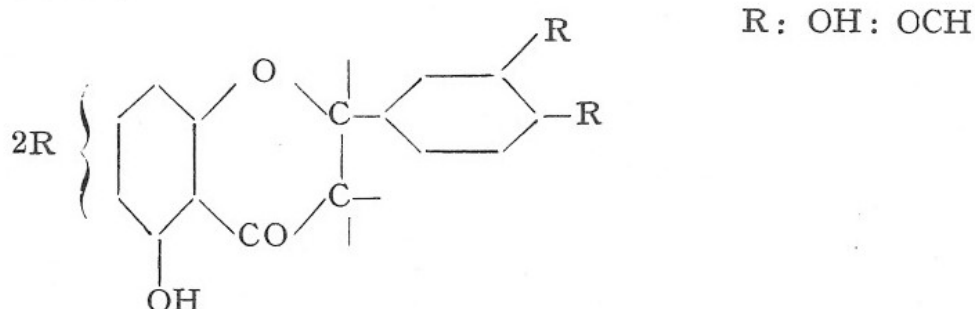
(4) SHINODA, J. pharm. Soc. Japan, 48, 35 (1928).

(5) KUHN ed R. Löw, Ber., 77, 221 (1944).

dei numerosi ossiflavoni, naturali o sintetici appartenenti a queste serie (*).

La policladina dà per metilazione con ioduro di metile un etere metilico, parzialmente metilato, ed un etere completamente metilato se si opera invece con solfato dimetilico: quest'ultimo fonde a 144°. Esso dà, per demolizione con potassa al 20%, origine ad acido veratrico e ad un ossi-acetofenone, che cristallizzato dall'acqua fonde a 114° e che per ora non si è potuto ancora identificare.

Da queste prime prove si deduce che la policladina contiene un nucleo flavonico con almeno tre gruppi sostituenti in 5,3',4' e precisamente un ossidrile in 5, ed un ossidrile o un metossile in 3' ed in 4'; è inoltre probabile che nell'anello benzenico del sistema benzopironico vi siano almeno due altri ossidril o metossili:



La mancanza di sostanza non permette per ora di determinare altri dati che consentirebbero di dedurre se la policladina vada considerata un etere metilico di un ossi-flavone già noto nelle serie suaccennate, oppure un nuovo derivato di tipo flavonico, del tipo alpinone o matteuccinolo, contenente gruppi metilici nel nucleo, come si potrebbe pensare per l'apparente discordia tra i dati delle analisi di carbonio e idrogeno e quelli dei metossili, o comunque un derivato flavonico con catene od anelli laterali (**).

Ho desiderato riferire sin d'ora questi dati ancora incompleti sulla policladina per fornire a chi si occupa dell'argomento degli elementi di confronto che potrebbero interessare per portare luce sulla costituzione di questi e di altri flavoni naturali, dato che le difficoltà che esistono per procurarsi la pianta non permettono per ora prevedere quando sarà possibile disporre di altro pigmento per continuare lo studio della sua costituzione.

(*) Si riportano per confronto i punti di fusione dei principali flavoni di questo gruppo e quelli dei loro derivati: Gossipetina (3-5-7-8-3'-4'-esaossiflavone) p. f. 313°; esacetilderivato 229°; esametilderivato 172°. Quercetagetina (3-5-6-8-3'-4'-esaossiflavone) p. f. 305°; acetilderivato 210°; esametilderivato 140-42°. Herbacetina (3-5-7-8-4'-pentaossi-flavone) p. f. 280°; pentacetilderivato 190°; pentametilderivato 158°; tambulina (dimetil-herbacetina) 203-205°. Nortangeretina (3-5-6-8-4'-pentaossi-flavone) 310-315°; pentacetil-derivato 233°; pentametil-derivato 153-154°.

(**) Anche i composti isoflavonici con anelli, come la osajna e la pomiferina, danno positiva la reazione della cianina. [WOLFROM e coll., J. Am. Chem. Soc., 62, 1484 (1940) e 68, 406 (1946)].

PARTE SPERIMENTALE

I. - RESINA DEL *LEPIDOPHYLLUM QUADRANGULARE*

(in collaborazione con *Alfredo Pesce*)

Estrazione della pianta: La pianta tagliata in piccoli pezzi (è infatti impossibile polverizzarla per il suo elevato contenuto in resine) viene estratta per 48 ore in Soxhlet con etere. Evaporando il solvente si ottiene un residuo costituito da una resina di colore giallo che rappresenta il 22% in peso di media della pianta estratta.

Se si impiega come solvente nella estrazione l'acool, si ottiene una resina più scura, perchè carica di clorofilla, che rappresenta il 30% in peso del materiale estratto.

Proprietà delle resine:

a) resina dell'etere: massa molle, vischiosa, di colore giallo ambrato si trasforma in una massa plastica dopo lungo riscaldamento a b. m.

E' solubile in metanolo, etanolo, acetone ed acido acetico. Poco solubile in benzolo, ligroina, tetracloruro di carbonio. Solubile in anilina insolubile in acqua.

Il numero di acidità della resina, evaporata nel vuoto, è 380.

b) resina dall'alcool: massa molle vischiosa di colore giallo verdastro si trasforma in una massa dura vetrosa per lungo riscaldamento a b. m.

E' solubile in metanolo, etanolo, acetone, acido acetico. Poco solubile in etere, benzolo e ligroina.

Per raffreddamento delle soluzioni alcooliche concentrate della resina si separa una sostanza biancastra cerosa.

Le due resine non danno reazione di Liebermann e di Salkowski. Si colorano in giallo intenso con acidi minerali, ed addizionano bromo in soluzione cloroformica.

Frazionamento della resina:

a) Metodo di Tschirch.

La resina viene portata in soluzione in etere (rimane una frazione insolubile se trattasi di resina estratta con alcool) e dibattuta successivamente con soluzioni diluite di alcali, secondo la tecnica già descritta a proposito del frazionamento della resina di *Fabiana squamata* (6).

Si ottengono, dopo avere riprecipitato con acidi minerali, tre frazioni acide ed una frazione neutra. Dalla frazione acida ottenuta dall'estrazione con KOH all'1% e dalla successiva precipitazione, si può ricavare, per

(6) MARINI-BETTÒLO, Ann. Chìm. Appl. 38, 305 (1948).

trattamento con metanolo od etanolo, che sciolgono solo la parte resinosa, una sostanza cristallina gialla che si è chiamata policladina.

Fondandosi su questa proprietà è stata ottenuta la policladina anche direttamente dall'estratto alcoolico della pianta, effettuandone una cauta concentrazione durante la quale precipitano prima solo la policladina e le cere mentre restano in soluzione le resine (vedi tabella 1).

b) Estrazione diretta della pianta con alcali secondo il metodo di Gisvold e collaboratori (3).

Il metodo, fondato sul trattamento della pianta con alcali, è reso possibile in questo caso per il fatto che la resina ricopre praticamente tutta la pianta.

Questa operazione viene effettuata generalmente in presenza di un riducente — idrosolfito di sodio --- per evitare che le resine subiscano processi di ossidazione.

L'estratto alcalino viene precipitato con acidi minerali diluiti. Il prodotto che si ottiene viene lasciato asciugare ed estratto con etere e quindi sottoposto al frazionamento di Tschirch.

Secondo questa tecnica tutte le estrazioni alcaline vengono effettuate in presenza di piccole percentuali di idrosolfito di sodio per impedire l'ossidazione del composto.

In questo modo viene estratta, seppure non quantitativamente, anche la policladina che passa nelle frazioni acide.

Proprietà delle frazioni acide e neutre:

a) frazione acida I (vedi tabella 1).

Si presenta come una massa vischiosa bruna: è facilmente solubile in alcool ed in etere: non ha tendenza a cristallizzare dall'acqua.

Per riscaldamento su b. m. si decarbossila rapidamente dando una massa vetrosa.

Addiziona bromo in soluzione cloroformica; non dà la reazione di Liebermann.

Il suo equivalente di neutralizzazione è 320.

b) frazione acida II.

Si presenta come una massa resinosa di colore bruno ambrato. Insolubile in acqua bollente, facilmente in metanolo, etanolo, acido acetico.

Addiziona bromo in soluzione cloroformica; non dà la reazione di Liebermann.

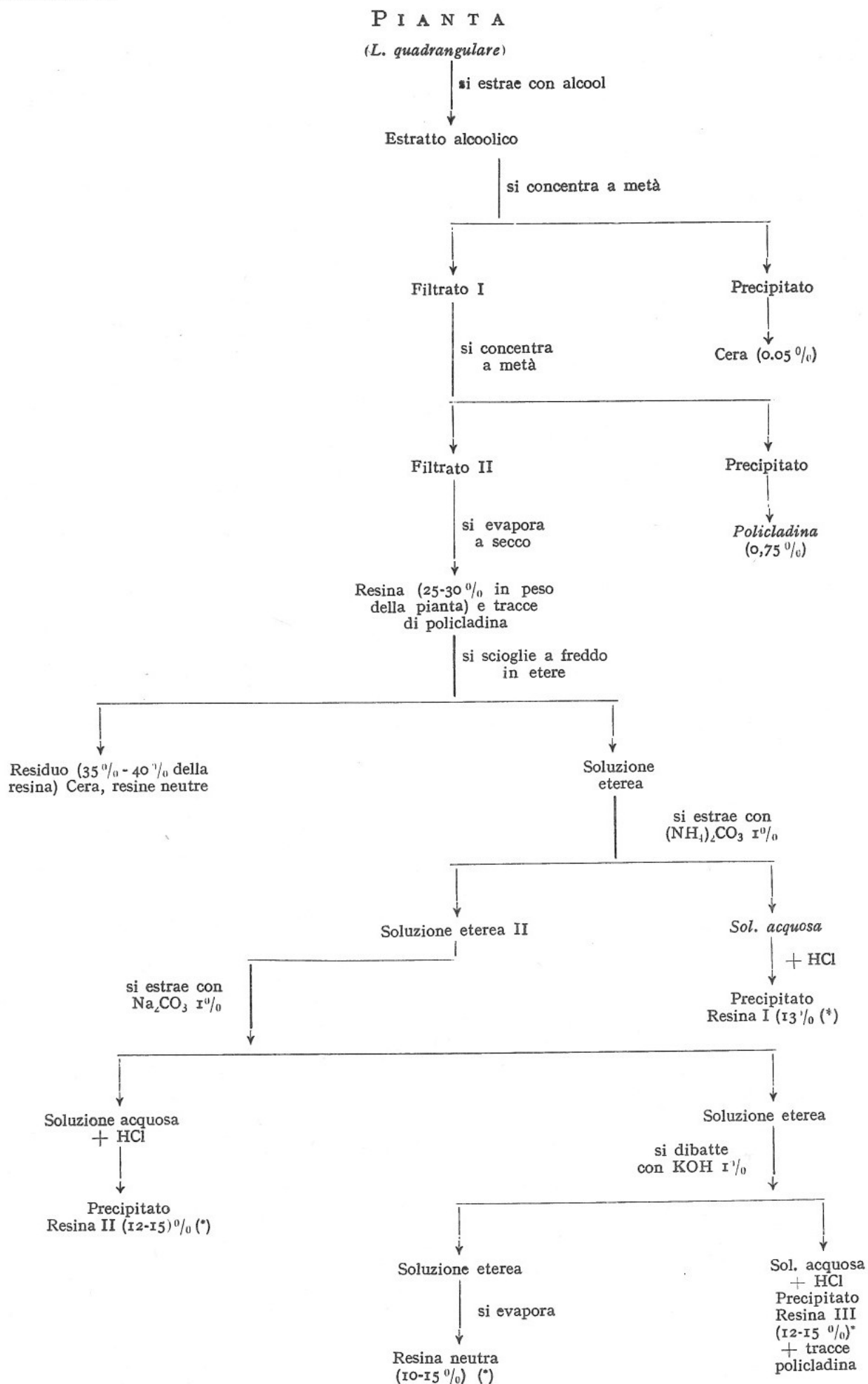
L'equivalente di neutralizzazione è di 402.

c) frazione acida III.

E' facilmente solubile a freddo negli acidi minerali concentrati e nei solventi organici.

E' una resina bruno-giallastra: molto solubile in metanolo ed etanolo

TABELLA 1.



(*) In peso riferito alla resina.

poco in ligroina e benzolo. Da una sua soluzione concentrata in metanolo od etanolo si separa lentamente la policladina.

Questa separazione non può essere mai quantitativa e nella resina rimangono sempre tracce del pigmento che mascherano le reazioni di queste.

d) frazione neutra.

E' una resina di colore bruno chiaro, di natura neutra. Insolubile in acqua bollente; facilmente solubile in alcool, etere ed acido acetico. Viene facilmente saponificata con potassa alcoolica per dare un alcool e un acido avente proprietà simili ai composti sopradescritti.

II. - P O L I C L A D I N A

Oltre che con i precedenti procedimenti è anche possibile ricavare la policladina direttamente dalla pianta sottoponendola ad una estrazione parziale con etere in Soxhlet.

In questo caso conviene interrompere l'estrazione non appena l'etere non si colora più in giallo al contatto della pianta.

Evaporando l'etere dopo avere seccato la soluzione con solfato sodico anidro, si separa la policladina e una piccola quantità di resina. Trattando questo residuo con poco alcool metilico freddo si può allontanare tutta la resina ed ottenere come residuo la policladina.

La policladina così ottenuta può venire purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool etilico, metilico e anche dall'acido acetico. Pura si presenta in minuti cristalli gialli fondenti a 203-205°.

Il composto dà in soluzione alcoolica una intensa colorazione rosso ciliegia con magnesio ed acido cloridrico. E' solubile in alcali diluiti. Si colora in verde con cloruro ferrico. Con acetato di piombo non dà precipitato. Questo sta a dimostrare che vi sono ossidrili liberi ma non adiacenti. Il composto contiene inoltre dei metossili: allo Zeisel ha dato una percentuale di $-\text{OCH}_3$ pari al 20,31%.

Si colora in giallo col reattivo di Wilson: la sua soluzione in anidride acetica non dà fluorescenza alla luce di Wood (7).

La policladina possiede deboli proprietà tintorie: tinge la lana mordenzata con alluminio in giallo pallido, con cromo in giallo citrino e con ferro in bruno chiaro.

Copula con cloruro di p-nitro-benzol-diazonio per dare un colorante azoico rosso. All'analisi la policladina ha dato:

trov.% : C 60,65; H 4,90;
per $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ calc.: 60,65; 4,81.

(7) C. W. WILSON, J. Am. Chem. Soc., 61, 2303 (1939).

La policladina viene acetilata con una certa difficoltà con anidride acetica e acetato sodico. Se infatti non si prolunga per più di cinque ore il riscaldamento si ottiene un acetilderivato, parzialmente acetilato che fonde a 92° , mentre il composto totalmente acetilato fonde a 162° . Questo composto cristallizza bene dall'alcool, ma conviene prepararlo altresì da solventi anidri, ad es. da una miscela di benzolo-etere di petrolio per evitare l'idrolisi del composto che tende, anche per la sola umidità dell'aria, ad idrolizzarsi lentamente.

Se si riscalda a ricadere la policladina con un eccesso di una soluzione metil-alcoolica di ioduro di metile e di una soluzione concentrata di potassa per sette ore, si ottiene un etere parzialmente metilato. Infatti il composto si colora in verde con cloruro ferrico. Ricristallizzato dall'acido acetico si ottiene in aghi bianco-giallastri fondenti a 164° .

Se si effettua invece la metilazione della policladina (0,2 g) in acetone anidro (20 cm^3) con solfato dimetilico ($1,6\text{ cm}^3$) in presenza di carbonato potassico anidro (2 g) riscaldando la miscela a ricadere per 8 ore si ottiene un etere metilico completamente metilato che cristallizza da acetone acquoso in lunghi aghi giallo-chiari fondenti a 144° . Cristallizza anche dall'acqua bollente.

Riscaldando questo etere metilico (0,2 g) per 4 ore a ricadere con (0,4 g) potassa in alcool (2 cm^3) dà origine ad un acido — che è stato riconosciuto, attraverso il punto di fusione misto, essere identico all'acido veratrico —, e ad una sostanza di natura chetonico-fenolica che cristallizza dall'acqua e fonde a $114-115^{\circ}$ e che si colora in rosso violaceo con cloruro ferrico ed in giallo con gli alcali.

Questa sostanza non si è potuta per ora identificare dato che se ne dispone solo di quantità minime.

La policladina (0,2 g) quando venga riscaldata con acido iodidrico (3 cm^3 a D: 1,7) ed in anidride acetica (3 cm^3) per 45' a una temperatura compresa tra 125° e 130° , dà origine a un composto completamente demetilato, la nor-policladina, che ricristallizza dall'acido acetico al 50%.

Questa sostanza fonde attorno ai 290° in modo non netto. Il suo acetilderivato cristallizza in aghi bianchi fondenti a $219-221^{\circ}$.

La soluzione alcoolica della nor-policladina è caratterizzata da una serie di reazioni cromatiche.

Con amalgama di sodio in alcool assoluto ⁽⁸⁾ dà colorazione e precipitato verde. Con chinone in acido acetico colorazione rossa ⁽⁹⁾. Con cloruro ferrico dà colorazione verde fugace che vira poi al bruno oliva.

(8) BARGELLINI, Gazz. chim. ital., 49, II, 61 (1919).

(9) PERKIN, J. Chem. Soc., 103, 657 (1913).

Con acetato di piombo dà un abbondante precipitato rosso che si trasforma con il tempo in un precipitato bruno.

Con potassa all'1% la soluzione alcoolica della nor-policladina dà colorazione verde: con acetato sodico colorazione verde che vira all'azzurro e che per acidificazione a rosa. Con carbonato sodico al 5% dà un prodotto verde che passa poi al bruno; con bicarbonato di sodio una colorazione verde; con urea una colorazione violetta.

Anche varie basi organiche danno colorazioni verdi con la nor-policladina.

La sostanza inoltre dimostra essere molto ossidabile all'aria.

III. - RESINA DEL LEPIDOPHYLLUM TOLA

(in collaborazione con il Q. F. Alfredo Easton)

Estrazione della pianta: La pianta viene estratta seguendo le stesse modalità viste per il *L. quadrangulare*.

Effettuando l'estrazione con etere si ottiene una resa media in resina del 16-18%; invece adoperando alcool si ha una resa del 22-25%.

Proprietà delle resine:

a) La resina dall'etere, ha, a differenza di quella ottenuta nelle medesime condizioni dalla pianta precedente, un aspetto più ceroso che resinoso. E' di colore giallo chiaro. Riscaldata anche a lungo su b. m. non ha tendenza ad indurire come le resine ottenute dal *L. quadrangulare* probabilmente per la elevata percentuale di sostanze cerosi presenti.

La resina è solubile in alcool metilico ed etilico a caldo acido acetico e benzolo, parzialmente in ligroina. E' perfettamente solubile in anilina ed insolubile in acqua.

Non dà le reazioni di Lieberman e di Salkowski; si colora in giallo con acido cloridrico ed in aranciato con soda.

Il suo equivalente di neutralizzazione è di 398.

b) Resina dall'acool, ha aspetto ceroso, colore verdastro. E' solubile in alcool etilico metilico a caldo; per raffreddamento da soluzioni concentrate in questi solventi si separa una certa quantità di sostanza cerosa.

La resina è parzialmente solubile in etere, ed in cloroformio, abbastanza solubile in benzolo.

Si scioglie parzialmente in acqua bollente e la sua soluzione acquosa si colora in verde con cloruro ferrico.

Frazionamento della resina. — La resina dall'etere viene disciolta a caldo in due parti di alcool metilico e poi fatta raffreddare in ghiacciaia. Si separa così una massa cerosa giallastra, che si allontana per filtrazione.

Questa disseccandosi da una massa polverulenta bianca, che dopo ripetute purificazioni per cristallizzazione dall'alcool fonde ad 80°. La percentuale di questa sostanza raggiunge il 6-7% riferito al peso della resina.

Il filtrato alcoolico della resina, dal quale è stata allontanata la maggior parte della sostanza cerosa, viene concentrato a piccolo volume. Non si riesce in questo modo ad ottenere sia pure piccole quantità del pigmento flavonico presente nella resina.

Infatti la resina dà soluzioni alcoliche intensamente colorate in giallo, che danno positiva la reazione della cianina e che si colorano in verde con cloruro ferrico.

Anche la sostanza cerosa trattiene tracce del pigmento: in nessun caso è stato possibile isolare il pigmento cristallizzato.

La resina dopo la separazione della frazione cerosa è stata sottoposta al frazionamento secondo Tschirch ed ha dato vari componenti acidi e neutri che vengono descritti singolarmente.

Frazioni acide e neutre:

a) Frazione I (o frazione solubile in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1%). E' costituita da una resina bruno chiara, solubile completamente a freddo in alcool metilico, etilico ed in acido acetico. E' solubile quasi completamente in acqua bollente dalla quale ricristallizza in aghi bianchi, che fondono, dopo ripetute cristallizzazioni a 164-168°. Si colora in giallo, con NaOH non si colora con cloruro ferrico.

Ha un equivalente di neutralizzazione di 110-120°.

b) Frazione I (o frazione solubile in Na_2CO_3 1%). E' costituita da una resina bruno chiara, solubile in alcool ed in etere, che solidifica in una massa vetrosa e friabile, per riscaldamento su b. m. seguito da decarbossilazione. Non dà le reazioni di Liebermann e di Salkowski. Addiziona bromo. E' solubile in acqua calda solo in minime proporzioni, ma non è possibile ottenere in tal modo prodotti cristallini.

Equivalente di neutralizzazione 302°.

c) Frazione III (o frazione solubile in NaOH 1%). Si presenta come una massa vischiosa bruno-giallastra. E' solubile in alcool metilico ed etilico, in acido acetico e parzialmente in acqua bollente, dalla quale si separa in forma di polvere amorfa bruna.

Si decarbossila con grande facilità se riscaldata a b. m. trasformandosi in una massa vetrosa friabile. Addiziona bromo. Equivalente di neutralizzazione 330.

Contiene inglobate piccole quantità di pigmento flavonico come si può mettere in evidenza con la reazione della cianina. Questo pigmento non si riesce ad isolare nemmeno impiegando metodi di precipitazione frazionata

dato che vengono sempre trascinate insieme notevoli quantità di resina che ne impediscono la cristallizzazione.

d) Frazione IV (o frazione neutra). Resina a carattere neutro: solubile in alcool metilico ed etilico. Non contiene frazioni carboniliche. Per saponificazione con potassa alcoolica dá origine ad una frazione neutra e ad una frazione acida.

La frazione neutra, a carattere alcoolico, ha un punto di fusione molto basso (37-39°) ed è dotata di un gradevole aroma.

Sostanza cerosa. — Cristallizza da alcool metilico ed etilico, come pure da acido acetico inglobando grandi quantità di solventi. Seccata all'aria si trasforma in una massa biancastra amorfa untuosa al tatto. Fonde a 79-80°. E' solubile in benzolo ed in ligroina. Dà con anidride acetica ed acido solforico un debole anello rosso. Non si acetila in condizioni normali, non si altera per ebollizione con acido solforico o con potassa al 10%. Si idrolizza solo per lunga ebollizione con KOH alcoolica al 20% e xilolo. Questa sostanza si riaccosta per le sue proprietà tranne che per la solubilità, alla sostanza cerosa del *L. quadrangulare*.

Desidero qui ringraziare per il riconoscimento e la determinazione delle piante i professori Juan Ibañez della Università del Chile e Angel Cabrera della Università di La Plata.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica Terapeutica.
