

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica fisiologica. — *Identità della colesterina del latte con quella della bile* (1). Nota del Corrispondente A. MENOZZI.

La presenza della colesterina nel latte di vacca fu segnalata fino dal 1866 da Hoppe-Seyler (2); nel 1867 fu riscontrata e determinata quantitativamente nel latte di donna da Tolmatscheff (3); ed in seguito fu indicata come componente normale del latte in generale da Hoppe-Seyler (4).

Ma se è certa la presenza della colesterina nel latte e se si possiede anche qualche dato intorno alla quantità per la quale è contenuta nel latte medesimo, non è dimostrato finora che essa sia identica alla colesterina della bile. Da vari fatti si può presumere che si tratti dell'identico composto; ma non è esclusa la possibilità che si tratti invece di un isomero in generale o di uno stereoisomero in specie. L'esistenza di un isomero nel grasso di lana (il composto chiamato isocolesterina), e quella di isomeri nelle piante (i composti chiamati fitosterine), lasciano ammettere la possibilità che la colesterina del latte non coincida perfettamente con quella della bile.

Per queste ragioni ho creduto utile di fare uno studio un po' approfondito della colesterina del latte nell'intento di precisarne la natura. Questo studio presentavasi opportuno anche per un altro riguardo. Da qualche tempo è stata proposta l'identificazione della colesterina del latte e rispettivamente la ricerca della fitosterina, come mezzo di riconoscimento della eventuale sofisticazione del burro con margarina (5), quando, come prescrive la legge tedesca, la margarina deve essere mescolata con olio di sesamo. Il quale metodo presuppone di conoscere perfettamente la colesterina del latte.

Mi sono procurato una sufficiente quantità di colesterina del latte di vacca separandola col procedimento indicato dal Bömer (6), procedimento che se ha l'inconveniente di richiedere molto solvente, offre il vantaggio di arrivare presto in possesso del prodotto quasi puro. La colesterina greggia l'ho purificata mediante cristallizzazioni da alcool dapprima poi da miscele di alcool ed etere.

Sul prodotto puro si sono fatte le seguenti osservazioni e determinazioni.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Medicinisch-chemische Untersuchungen, Heft I.

(3) Medicinisch-chemische Untersuchungen, Heft II, 1867, pag. 272-75.

(4) Physiologische Chemie, 1881, pag. 725.

(5) A. Römer, Beiträge zur Analyse der Fette. Ueber den Nachweis von Pflanzenfetten in Thierfetten mittels der Phytosterinacetat probe. Zeit. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1901, pag. 10-70.

(6) Zeit. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, vol. I, 1898, pag. 38.

Sciogliendo alcuni centigrammi di sostanza in 2 c. m. c. di cloroformio, aggiungendo 2 c. m. c. di acido solforico concentrato, poi agitando il cloroformio, si colora in rosso-sangue dapprima, poi in rosso-ciliegia, mentre l'acido solforico presenta una forte fluorescenza verde. Versando in una capsula un po' della soluzione cloroformica sovrastante, si ha dapprima una colorazione bleu, indi verde e da ultimo giallo-pallida.

La sostanza fonde a 147°.

Scaldando in corrente d'aria secca ad una temperatura di 70-80° (1), gr. 1,450 di sostanza hanno perduto gr. 0,065, ciò che corrisponde a 4,48% di acqua.

La combustione della sostanza secca ha dato questi numeri: con gr. 0,3526 di sostanza si sono ottenuti gr. 1,0087 di CO₂ e gr. 0,387 di H₂O. Da cui:

C % 83,70
H " 12,20.

Il risultato della determinazione dell'acqua di cristallizzazione corrisponde alla formola C₂₆H₄₃OH·H₂O, la quale richiederebbe 4,66% di acqua. Così le determinazioni del carbonio e dell'idrogeno hanno dato dei risultati che si accordano colla formola C₂₆H₄₃OH, la quale (prendendo pei pesi atomici H = 1; C = 11,98; O = 15,88) richiederebbe:

C % 83,80
H " 11,90

Ma d'altra parte vanno abbastanza d'accordo anche coll'altra formola proposta per la colesterina allo stato secco C₂₇H₄₅OH, che richiederebbe:

C % 83,86
H " 12,00

Così soddisfanno all'altra formola pure proposta per la colesterina C₂₇H₄₅OH.

L'osservazione della soluzione cloroformica al polarimetro ha dato questi risultati: con una soluzione di gr. 4,501 di sostanza in cloroformio, al volume di 25 c. m. c., alla temperatura di 15°, in tubi lunghi 20 c. m., si è avuta una deviazione a sinistra di 12°,11'. Da cui si ha pel potere rotatorio specifico:

(α)_D^{15°} = — 33°,7 per la sostanza idrata
(α)_D^{15°} = — 35°,41 " " anidra.

Operando presso a poco nelle stesse condizioni di concentrazione e temperatura colla colesterina della bile (gr. 4,620 in cloroformio a 25 c. m. c.)

(1) Per eliminare l'acqua di cristallizzazione dalla colesterina non occorre arrivare a 100°; rimanendo a 70-80° si ha il vantaggio che la sostanza non si agglutina, come incomincia a fare a 100°.

ho ottenuto $(\alpha)_D^{45} = -34,1$ per la sostanza idrata e $(\alpha)_D^{45} = -35,80$ per la sostanza anidra.

Sebbene i dati sopra riportati stieno a dimostrare l'identità della colesterina del latte con quella della bile, ho voluto, per maggior sicurezza, preparare alcuni esteri e compararli coi corrispondenti della colesterina biliare.

Formiato. — Ottenuto scaldando a b. m. la colesterina anidra con acido formico anidro in lieve eccesso; evaporando, indi, per scacciare l'eccesso di acido formico, poscia riprendendo il residuo con alcool assoluto bollente, con aggiunta di una piccola quantità di nero animale.

Per raffreddamento il prodotto si depone in aghi ben sviluppati, se la soluzione non è troppo concentrata. Due ricristallizzazioni da alcool portano il prodotto allo stato di purezza.

L'etere è anidro; fonde a 96°C .

La determinazione del potere rotatorio ha dato questi risultati: gr. 2,7008 di etere, sciolti in cloroformio, portato il volume a 25 cc.; con tubi lunghi 20 cm. alla temperatura di 14° si è avuta una rotazione di $-11^\circ 12'$. Ciò dà per potere rotatorio specifico:

$$(\alpha)_D^{45} = -51,83.$$

Punto di fusione e potere rotatorio corrispondono perfettamente a quelli del formiato della colesterina della bile. Il punto di fusione, dato da Bömer e Winter, che per primi prepararono quest'etere, è a $96,8$ (corr.). E questo è pure il punto trovato su un campione da me appositamente preparato; e pel potere rotatorio ho ottenuto (con gr. 3,005 a 25 cc.):

$$(\alpha)_D^{43} = -51,48.$$

Avverto che pel confronto di questo come degli altri derivati della colesterina, di cui in appresso, rispetto al potere rotatorio specifico, è necessario lavorare per quanto possibile nelle stesse condizioni di concentrazione e di temperatura, variando sensibilmente il potere rotatorio medesimo a seconda dei due indicati fattori.

Acetato. — Preparato col trattare la colesterina anidra con anidride acetica, portando all'ebollizione per alcuni minuti, poi evaporando a bagno maria al fine di scacciare l'eccesso di anidride acetica. Riprendendo il residuo con alcool assoluto bollente, scolorando con un po' di nero animale, si ha tosto un prodotto incolore, e con due ricristallizzazioni da alcool, affatto puro. Dall'alcool si depone in lunghi prismi aghiformi. Da alcool ed etere, in cristallii abbastanza sviluppati.

Il prodotto è anidro; la combustione ha dato questi risultati: da gr. 0,258 di sostanza si sono ottenuti gr. 0,7748 di CO_2 e 0,2652 di H_2O ,

da cui

$$C \% - 81,50$$

$$H \text{ " } - 11,39$$

L'etere acetico della colesterina della bile è stato studiato da Bömer e Winter (1), i quali hanno dato per punto di fusione $114^{\circ},3-114^{\circ},8$ (corr). Io ne ho determinato il potere rotatorio (con p. 5,500, sciolti in cloroformio a 25 cc. a 14°), ed ho ottenuto per potere rotatorio specifico $(\alpha)_D^{25} = -42^{\circ},5$.

L'etere da me ottenuto dalla colesterina del latte fuse a 114° (corr.); riguardo al potere rotatorio ho ottenuto questo risultato: gr. 4,2996 sciolti in cloroformio, a 25 cc.; con tubi lunghi 20 cm. a 14° , rotazione osservata $-14^{\circ},30$. Ciò che dà:

$$(\alpha)_D^{25} = -42^{\circ},7.$$

Il dott. Boeris ha studiato questo etere in confronto di quello della colesterina biliare e mi ha comunicato quanto segue:

« I cristalli dell'acetato di colesterina secondo Zepharovich sono del sistema monoclinico colle costanti:

$$a : b : c = 1,8446 : 1 : 1,7283$$

$$\beta = 73^{\circ},38'$$

« Hanno aspetto ora di laminette e ora di aghi e sono sempre allungati secondo l'asse [010]. Presentano le seguenti forme: $\{001\}$ $\{100\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}10\}$ $\{011\}$ $\{010\}$ $\{111\}$ $\{112\}$.

« Lo stesso aspetto e le stesse forme, meno $\{010\}$, hanno i cristalli di acetato di colesterina del latte. I valori angolari di quest'ultimo sono in buonissimo accordo con quelli calcolati dallo Zepharovich per i cristalli dell'acetato di colesterina comune, come risulta dalla seguente tabella:

acetato colesterina della bile		acetato colesterina del latte
(001) : (100)	$73^{\circ},38'$	$73^{\circ},36'$
(001) : (100)	$50^{\circ},41'.18'$	$50^{\circ},44'$
(110) : (100)	$60^{\circ},32'$	$60^{\circ},40'$
(110) : (001)	$82^{\circ},2'$	$82^{\circ},5'$
(111) : (110)	$25^{\circ},51'.36'$	$25^{\circ},52'$
(111) : (112)	$16^{\circ},22'.18'$	$16^{\circ}.17'$

Anche nei cristalli di acetato di colesterina del latte si ha una direzione

(1) Zeit. für Untersuchungen der Nah. und Genussmittel 1901, p. 865.

di estinzione parallela allo spigolo [010]. Gli assi ottici poi sono in piani normali al piano di simmetria π .

Benzoato. — Ottenuto riscaldando colesterina anidra colla quantità equimolecolare di anidride benzoica a 160° per alcune ore. Il composto fu purificato cristallizzandolo da miscela di alcool ed etere.

Il punto di fusione è stato trovato a 146°. Riguardo al potere rotatorio ecco i risultati ottenuti: gr. 3,7408 di sostanza, furono sciolti in cloroformio, portando il volume a 25 c. m. c.; la soluzione fu osservata in tubi lunghi 20 cm., alla temperatura di 13° C.; la rotazione rilevata fu di $-4^{\circ}, 42'$. Da cui si calcola:

$$(\alpha)_D^{13} = -15^{\circ}, 1$$

L'etere benzoico della colesterina della bile preparato per confronto, mostrò lo stesso punto di fusione: così pure il potere rotatorio è della stessa grandezza di quello ottenuto dalla colesterina del latte, le osservazioni fatte in proposito portano all'espressione $(\alpha)_D^{13} = -15^{\circ}, 4$.

L'esame cristallografico compiuto dal prof. Boeris ha dato i risultati che qui si riportano.

Benzoato di colesterina del latte.

Sistema tetragonale.

$$a : c = 1 : 3,57115$$

forme osservate $\{001\} \{111\} \{112\} \{113\}$

Angoli	Valori osservati	Valori calcolati
(001) : (111)	78°, 48'	87°, 50' *
(111) : (111)	87°, 30'	87°, 50'
(001) : (112)	68°, 47'	68°, 24'
(001) : (113)	59°, 40'	59°, 17'

Sfaldatura perfetta secondo la base. Doppia rifrazione negativa.

La sostanza è quindi cristallograficamente identica al benzoato di colesterina della bile studiata dal Fock (Zeit. für Krystall. und Min. XXI, 243) e preparato da Obermüller (Inaug. Dissert. Berlin 1893, 23). Il Fock peraltro prendendo pure come fondamentale il valore 78°, 48' che osservò per lo spigolo (001) : (111), calcolò erroneamente questo rapporto parametrico

$$a : c = 1 : 3,6265$$

e questi angoli

$$(111) : (111) = 87^{\circ}, 30'$$

$$(001) : (112) = 68^{\circ}, 42'$$

pei quali trovò rispettivamente 88°,0' e 68°,33. Anche nei cristalli di benzoato di colesterina della bile si ha sfaldatura perfetta secondo (001) e doppia rifrazione negativa.

Tutti i dati soprariportati intorno alla colesterina del latte ed intorno ad alcuni suoi eteri stanno a dimostrare che essa è identica a quella della bile.

Biologia vegetale. — *Biologia dei semi di alcune specie d'Inga*. Nota del Corrispondente A. BORZI.

Molte specie del genere *Inga* (Mimosee) presentano il rarissimo e forse nuovo caso di *diretta disseminazione di embrioni*, anzichè di semi normalmente provvisti di tegumenti o di altri annessi. Tale particolarità, finora ignota agli autori, conferisce alla biologia della disseminazione e della germinazione di quelle specie qualcosa di quanto mai caratteristico ed interessante. Difatti facilmente si comprende che se fra le proprietà fisiologiche e biologiche del seme primeggiano quelle che permettono ad esso di persistere più o meno lungamente allo stato di riposo e di provvedere alla sua conservazione e diffusione nei rapporti cogli agenti esteriori, importante argomento di studio divien quello in cui tali prerogative vengono per caso unicamente e direttamente ad essere esercitate dal solo embrione pervenuto sul terreno spoglio di tuniche protettrici e regolatrici degli atti della vita esteriore. Per questo fatto gli embrioni d'*Inga* hanno con sorprendente perfezione assunto i caratteri esteriori di veri semi completi; sicchè non può recar meraviglia se anche nelle opere fitografiche più autorevoli essi trovansi indicati e descritti col nome di semi.

Quantunque siffatta particolarità è da ritenersi sia caratteristica di tutte quelle specie indicate dagli autori con semi ravvolti da un mantello polposo, la mia attenzione è stata rivolta soltanto alla *Inga Feuillei DC.*, la quale si coltiva in questo R. Orto botanico, ove è capace di raggiungere le dimensioni di un bell'albero che fruttifica copiosamente e regolarmente tutti gli anni.

Riferendomi appunto a tale specie dirò che i legumi maturano nel corso dell'inverno e possono perfino raggiungere una lunghezza di 50 cm. Essi sono spessi e larghi fino a 4 cm. colle facce turgide e convesse e lungo le due suture fortemente schiacciati e depressi, dando luogo in questa regione a due robusti rilievi laterali marginali a mo' di ala. È precisamente lungo la faccia interna delle ale che prendono origine le fessure di deiscenza. Queste rimangono d'ordinario molto strette ed incomplete da non permettere la spontanea uscita dei semi. In tal modo i legumi maturi, sorretti da robusti pe-