

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica agraria. — *Sull' Ampelosterina e sui suoi derivati* (1).

Nota di G. SANI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Tanto più numerosi saranno i dati che si avranno intorno alle fitosterine che si incontrano in natura, tanto più facile sarà giungere a stabilire le relazioni che legano queste sostanze che non è improbabile debbano fra loro differenziarsi, specie quando si estraggano da semi o da frutti di piante appartenenti a famiglie lontane, nella stessa guisa che vediamo variare in parte la natura o il rapporto dei gliceridi che accompagnano le fitosterine. Nell'olio dei vinaccioli, ad esempio, dal quale ho estratto la fitosterina il cui studio forma argomento della presente Nota, si contiene il gliceride dell'acido erucico, mentre altri grassi, estratti da altre piante, si differenziano e caratterizzano per altre sostanze ivi contenute.

Fu precisamente nel desiderio di portare un modesto contributo allo studio di queste interessanti sostanze, che ho intrapreso le mie ricerche sulla fitosterina dell'olio dei vinaccioli estraendola col procedimento indicato dal Bömer (2) da olio di vinaccioli ottenuto per pressione a caldo ed avente a 25° un indice di refrazione pari a 65°.

Ma come ho incontrato nella preparazione della fitosterina dell'olio di olivo, anche qui si ha insieme un'altra sostanza non saponificabile, di colore giallo ranciato, che si differenzia da quella che accompagna la fitosterina dell'olio di olivo per avere consistenza solida, rendendo così sommamente difficile la purificazione della fitosterina cercata, pel fatto di essere ambedue le sostanze solubili negli stessi solventi.

Ho dovuto, per riuscire nell'intento, fare ricorso alla cristallizzazione frazionata (se è permessa l'espressione), separando cioè le prime porzioni di sostanza depositantesi dal solvente ancora tiepido e lasciandolo poi cristallizzare completamente a freddo. Questa via lunga, che mi ha fatto perdere una notevole quantità di materiale, non poteva essere sostituita che dalla separazione meccanica delle sostanze cristallizzate insieme, rappedendosi il materiale inquinante in sferule frammischiate intimamente coi cristalli della fitosterina, ma certo senza vantaggi.

La sostanza purificata per successive cristallizzazioni da alcool e da etere si presenta sotto forma di aggregati di pagliuzze con splendore setaceo, più

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria del Regio Istituto Superiore Agrario di Perugia.

(2) A. Bömer, Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel 1901. vol. I, pag. 38.

o meno sviluppate a seconda della concentrazione delle soluzioni poste a cristallizzare; fonde a 129°-130°. Sciolta in cloroformio e trattata con H^2SO^4 concentrato colle norme del Salkowski, il cloroformio si colora prima in rosso ciliegia e l' H^2SO^4 in giallo, poi più scuro diventa il rosso del cloroformio per passare, per gradi, al violetto intenso, mentre l'acido solforico assume colorazione rossa con fluorescenza verde ed il cloroformio ha fluorescenza porporina.

La sostanza perde acqua quando viene scaldata già presso gli 80° come si rende evidente nella determinazione del punto di fusione. Una porzione di gr. 0,8544 scaldata in tubo Liebig a 80°-85°, in corrente d'aria secca fino a costanza di peso, perdette gr. 0,0406 di acqua; ora calcolando per una molecola di acqua di cristallizzazione, avrebbe dovuto perdere gr. 0,0396 di acqua.

La sostanza anidra venne sottoposta alla analisi elementare e fornì i seguenti risultati:

Da gr. 0,252 si ebbero gr. 0,7725 di CO^2 e gr. 0,2746 di H^2O per cui si ha

| Trovato | Calcolato $C^{26}H^{43}OH$ |
|-------------|----------------------------|
| C = 83,61 % | C = 83,87 % |
| H = 12,11 " | H = 12,36 " |

Mi parve inutile il ripetere l'analisi elementare su la sostanza idrata, tanto più che cogli abituali metodi di essiccamento essa perde facilmente acqua di cristallizzazione e dovrebbe corrersi il pericolo di analizzare una sostanza secca all'aria, il che non è rigoroso.

Della sostanza venne determinato il potere rotatorio specifico sciogliendone gr. 2,487 in 25 cm³ di cloroformio a 15° ed osservando al polarimetro in tubo di 100 m_m di lunghezza, si ottenne una deviazione a sinistra uguale a - 3°,4' per cui si calcola:

$$(\alpha) D^{15} = - 30^{\circ},45'$$

il potere rotatorio specifico di questa fitosterina è, come si vede, inferiore a quello della colesterina ordinaria, mentre è maggiore del potere rotatorio specifico della fitosterina dell'olio d'olivo (1).

Benzoato. — Ho preparato il benzoato scaldando la sostanza anidra con una quantità di anidride benzoica un poco superiore al suo peso equimolecolare per 5 o 6 ore alla temperatura di 140°-145°. Purificai la massa fusa con cristallizzazioni da alcool ed etere ed ottenni un prodotto che allo stato di purezza si presenta sotto forma di cristalli brillanti, incolori, fondenti a 145°. Il prof. Artini mi comunica i risultati delle sue osservazioni che non

(1) Staz. Agr. Ital. 1902, vol. XXVV, fasc. IX.

poterono essere complete per la natura dei cristalli stessi, ma che non mancano però d'interesse per ciò che esso potè concludere; eccoli:

« La sostanza si presenta cristallizzata in squamette o lamelle rettangolari sottilissime, fragili, un po' flessibili, affatto disadatte ad uno studio cristallografico completo; ho variato il solvente senza riuscire ad ottenere di meglio.

« Probabilmente la sostanza è trimetrica:

$$a : b = 0,735 : 1$$
$$(110) (010) = 53^{\circ} 42'.$$

« I cristallini sono tabulari avendo $\{010\}$; le facettine di $\{110\}$ sono strettissime, ma nitide e abbastanza ben misurabili; agli altri due lati le laminette son terminate o da acute cuspidi allineate a denti di sega, o da facce di imperfetta sfaldatura. Le misure di queste facce di sfaldatura sulla $\{010\}$ non diedero alcun risultato costante ed attendibile.

« Una sfaldatura facile e perfetta si fa invece secondo $\{010\}$.

« Il piano degli assi ottici è sensibilmente parallelo a $\{010\}$; una bisettrice, che credo l'acuta, negativa, coincide, almeno per quanto si può rilevare, coll'asse $[z]$; perciò sulle laminette $\{010\}$ lo spigolo del prisma è direzione di massima elasticità ottica.

« Non essendo i cristalli terminati, ed essendo rese assai malagevoli le ricerche ottiche dalla estrema sottigliezza dei cristallini, è impossibile decidere se la sostanza sia veramente trimetrica, o monoclina pseudo-trimetrica.

« È esclusa ogni relazione col benzoato dalla colesterina ordinaria; non trovo alcuna analogia nemmeno col benzoato della fitosterina dell'olio d'oliva altra volta studiato: ⁽¹⁾ ma i cristalli sono tanto imperfetti che dal loro studio, necessariamente incompleto, non si possono trarre conclusioni assolute ».

Certo è dunque che l'esame cristallografico permette di stabilire che non si tratta di una sostanza identica nè alla fitosterina dell'olio di olivo da me studiata, nè alla colesterina ordinaria.

Acetato. — Venne da me preparato facendo bollire la fitosterina anidra con anidride acetica, il prodotto dopo eliminazione dell'eccesso di anidride venne cristallizzato con alcool assoluto ottenendo, dopo ripetute cristallizzazioni, un materiale sotto forma di minutissimi aghi brillanti che da soluzioni diluite si ottengono abbastanza sviluppati, che si alterano già a 100° per fondere completamente a 105° - 106° .

È mia intenzione di occuparmi prossimamente dello studio della sostanza che accompagna la fitosterina dell'olio dei vinaccioli, e di estendere ancora le ricerche su questo.

(1) Stazioni Agrarie, loco citato.