

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Su una nuova reazione colorata della colesterina* (1). Nota del dott. D. OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Alle molte reazioni qualitative della colesterina che già possediamo, Neuberg e Rauchwerger (2) ne hanno recentemente aggiunta una, la quale, se non è estremamente sensibile, ha però, secondo questi A. A., di fronte a tutte le altre, il pregio di valere a distinguere le colesterine dalle fitosterine.

Tale reazione si pratica nel modo seguente: in cm.³ 1,5 di una soluzione di colesterina nell'alcool assoluto si scioglie un piccolissimo frammento di ramnosio oppure si versano 1-2 gocce di soluzione di δ -metil furfurolo; si aggiunge in seguito l'egual volume di H₂SO₄ concentrato, e allora si vede formarsi nel piano di separazione dei due liquidi un anello colorato in rosso lampone. Agitando poi questi stessi liquidi, sotto una corrente d'acqua — in modo da impedire il loro soverchio riscaldamento —, la miscela che ne risulta assume tutta un bel colore lampone, e, esaminata allo spettroscopio, presenta una banda caratteristica d'assorbimento, che, da un lato, incomincia poco prima della linea E e, dall'altro lato, coincide con la linea b. La reazione è ancora ben manifesta quando si usi una soluzione di gr. 0,002 di colesterina per cm.³ 6 di alcool assoluto (= 0,033 %): ad una concentrazione metà della precedente, la colorazione che si ottiene è l'aranciato, ma essa passa al rosso lampone, per l'aggiunta di alcuni cm.³ d'alcool assoluto.

La reazione non è esclusiva della colesterina, perchè è data anche dagli acidi biliari liberi, dalla canfora, dal borneolo, dal mentolo e da altre sostanze, ma, ciò che più importa qui, riesce negativa con la fitosterina. Questa con metilfurfurolo e H₂SO₄ dà solo colorazione gialla che, per aggiunta di alcool assoluto, vira leggermente al rosa, e, allo spettroscopio, presenta una stria incostante nel giallo-verde.

Un comportamento così differente della fitosterina dalla colesterina avrebbe, oltre ad interesse teorico, anche notevole importanza pratica, per esempio, per il riconoscimento dei grassi animali mescolati ai vegetali, il quale, grazie alla reazione di Neuberg e Rauchwerger, diverrebbe assai semplice e spedito, tanto più che questa reazione si ottiene ugualmente netta anche quando venga praticata su colesterina non interamente depurata.

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

(2) Carl Neuberg und Dora Rauchwerger, *Ueber eine neue Reaction auf Cholesterin* (Sonder Abdruck aus: Salkowski, Festschrift).

Gli A. A. però, sebbene accennino alla possibilità di tale applicazioni pratiche, non hanno istituito le loro ricerche in proposito che su una sola fitosterina, di cui non dicono l'origine: onde a me parve opportuno di prendere in esame, da questo punto di vista, parecchie colesterine e fitosterine a un tempo, sia per vedere se effettivamente fra colesterina e fitosterina vi siano sempre le differenze riscontrate da loro, e sia per ricercare se, eventualmente, non vi fosse qualche variazione di comportamento fra fitosterine di diversa origine.

Grazie alla squisita cortesia del prof. Menozzi, il quale possiede numerosi campioni di tali sostanze, ho potuto sperimentare sulla colesterina dell'uovo (che, secondo i suoi studi, è identica a quella del latte e della bile) e sulla colesterina dell'olio che si può estrarre dalle crisalidi del baco da seta, e poi sulle fitosterine dell'olio di pomidori, di noci, dei semi di popone, del maiz. Dal canto mio, mi sono preparata per questo scopo un po' di fitosterina dell'olio d'oliva, ed ho anche assoggettato alle stesse prove l'ergosterina, che avevo isolato dal grasso della segale cornuta per altri studi.

Affine di avere risultati ben paragonabili fra loro e quindi più sicuri, ho allestito con ciascuna di tali sostanze soluzioni di egual concentrazione in alcool assoluto, usando poi la stessa quantità e di queste soluzioni e di H_2SO_4 ; e, a parte alcune ricerche preliminari, invece che del ramnosio, del quale difficilmente avrei potuto adoperare in ogni prova la stessa dose — poichè, come già si disse, ne occorre appena una traccia —, mi sono valso di una soluzione di metilfurfurolo, ottenuta, secondo le indicazioni di Neuberger e Rauchwerger, distillando 5 gr. di ramnosio puro cristallizzato sciolto in 20 cm^3 d'acqua e addizionato di 5 cm^3 di H_2SO_4 , aggiungendo mano mano acqua fino a raccogliere in tutto 250 cm^3 di distillato.

Ogni reazione fu fatta con cm^3 1,5 — quantità raccomandata dai citati A. A. — di soluzione di colesterina o di fitosterina nelle tre concentrazioni: 0,004 — 0,002 — 0,001 per cm^3 6 di alcool assoluto, con 2 gocce della soluzione di metilfurfurolo e con cm^3 1,5 di H_2SO_4 . Per l'esame spettroscopico usai scatolette di vetro di ugual capacità e spessore, dopo aver fissato la posizione della scala e il valore delle sue divisioni con le strie d'assorbimento del Na e del Li. In quanto si dirà in seguito, i valori letti sulla scala si riferiscono ad una scala avente i seguenti punti fissi: Li = 32, Na = 50 e quindi E = 71, b = 75,25.

Orbene, le numerose prove fatte, e non solo nei modi indicati finora, ma anche variando maggiormente la quantità di colesterina e usando il ramnosio in luogo del metilfurfurolo, hanno dato tutte risultati perfettamente concordanti, onde basterà riportare nella tabella seguente, come esempio, uno degli esperimenti fatti. Ad essa occorre aggiungere solo: 1°, che anche la fitosterina dell'olio di oliva — sia pura, sia greggia — e l'ergosterina reagiscono esattamente nel modo dichiarato come tipico della colesterina da

Neuberg e Rauchwerger; 2°, che, per concentrazioni non inferiori al 0,004 di colesterina o di fitosterina per 6 di alcool assoluto, si osserva talora allo spettroscopio una seconda banda d'assorbimento che va dal 47 al 53 circa; 3°, che la colorazione tipica rosso lampone nelle prove in cui, dopo agitazione, furono aggiunti 2-3 cm³ d'alcool assoluto, passa abbastanza rapidamente al rosso magenta e poi al paonazzo cupo, e che questa stessa variazione di tinta, ma in un tempo più lungo (circa 24 ore) si osserva anche nelle prove non diluite, soprattutto per le soluzioni di colesterina o di fitosterina al 0,004 : 6.

Pertanto, se dall'esame della tabella, che, ripeto, può valere come esempio tipico di tutte le esperienze che praticai, risulta qualche diversità di comportamento fra le sostanze studiate, da essa però e da quanto sono venuto dicendo appare evidente pure che tale diversità consiste solo nell'essere la reazione più o meno spiccata, ma non è mai di tal natura da condurci ad ammettere, come vorrebbero Neuberg e Rauchwerger, una differenza sostanziale nel modo di reagire delle colesterine e delle fitosterine (almeno nei casi esaminati da me) col metilfururolo e l'H₂SO₄. Anzi, le diversità osservate sono tanto poco profonde che, non solo non pare possibile fondare su di esse un saggio qualitativo differenziale fra colesterine e fitosterine, ma anche non può escludersi il dubbio che, tolte di mezzo tutte le cause d'errore che possono aversi adoperando, come nel caso presente, soluzioni molto diluite, che cioè in condizioni perfettamente identiche d'esperimento, si sarebbero avuti risultati assolutamente identici dalle colesterine e dalle fitosterine.

Concentrazione: 0,004:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	rosso lampone	da 57.9 a 86
Crisalidi . .	"	"	" 57.9 a 86
Pomodoro . .	"	"	" 57.9 a 86
Noci	"	"	" 57.9 a 86
Popone . . .	"	"	" 57.9 a 86
Maiz	"	"	" 60.8 a 73.7

Concentrazione: 0,002:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione (1)	Miscela dopo agitazione e aggiunta successiva di cm ³ 3 di alc. assoluto	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	giallo roseo	rosso lampone	da 62.2 a 75.2
Crisalidi. . .	"	"	"	" 62.2 a 75.2
Pomodoro . .	"	rosso lampone	"	" 62.2 a 75.2
Noci	"	giallo ranciato	"	" 62.2 a 75.2
Popone . . .	"	rosso lampone pall.	"	" 62.2 a 75.2 (2)
Maiz	rosso lamp. pall.	giallo roseo	rosso lampone pall.	" 62.2 a 75.2 (2)

Concentrazione: 0,001:6.

Colesterina o fitosterina di	Piano di separazione dei due liquidi	Miscela dopo agitazione (1)	Miscela dopo agitazione e aggiunta successiva di cm ³ 3 di alc. assoluto	Spettroscopia (estensione della banda d'assorbimento)
Ovo	rosso lampone	giallo paglierino	rosso lampone	da 68 a 75.2
Crisalidi. . .	"	giallo ranciato	"	" 68 a 75.2
Pomodoro . .	"	giallo roseo	"	" 68 a 75.2
Noci	"	giallo paglierino	rosso lampone pall.	" 68 a 75.2 (2)
Popone . . .	"	giallo roseo	"	" 68 a 75.2 (2)
Maiz	giallo roseo	giallo paglier. pall.	"	" 68 a 75.2 (3)

N. B. — La spettroscopia si riferisce sempre alle prove non diluite con alcool, eccetto che per la concentrazione 0,004:6. In questo caso, non avendo a disposizione scatolette di vetro che permettessero di esaminare i liquidi sotto uno strato di spessore inferiore ai mm 5, bisognò diluire le miscele con l'egual volume di alcool assoluto, per non avere l'assorbimento diffuso di quasi tutto lo spettro.

(1) Appena s'incominciano ad agitare i due liquidi, si ha veramente colorazione rosso lampone, più o meno intensa; ma essa, specialmente per la concentrazione 0,001:6, cede quasi subito il posto all'altro colore che è stato segnato nella tabella. Questo, alla sua volta, suole permanere solo poche ore e poi virare definitivamente al rosso lampone.

(2) Per vedere la banda d'assorbimento bisogna usare uno strato di liquido di spessore quasi doppio di quello sufficiente per gli altri campioni della stessa serie.

(3) Solo aumentando notevolmente lo spessore dello strato di liquido, si riesce ad avere la banda caratteristica d'assorbimento, sebbene debolissima.