

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Ricerche nel gruppo della Colesterina* ⁽¹⁾. Nota IV
del Socio A. MENOZZI.

Le sostanze ricavate dagli animali o dalle piante e descritte nel gruppo della colesterina sono divenute numerose ed ogni giorno il loro numero si accresce. Con tutto ciò le nostre cognizioni intorno alle sostanze medesime sono ancora assai scarse; non solamente è prematuro parlare oggi di costituzione ma molte incertezze regnano sui rapporti dei composti descritti in questo gruppo, perchè lo studio ne è finora poco approfondito. Probabilmente sostanze ricavate da materiali diversi e descritte come identiche non lo sono affatto; altre ritenute e descritte come differenti sono invece identiche.

La diffusione delle sostanze appartenenti al gruppo della colesterina nelle piante e negli animali rende interessante lo studio loro per la chimica biologica. Da alcuni anni in questo laboratorio si attende appunto a ricerche intorno ai composti di questo gruppo, mirando pel momento sopra tutto ad uno studio comparativo.

Alcuni anni fa ⁽²⁾ pubblicai i risultati di una serie di osservazioni da cui riusciva dimostrato che la colesterina del latte è in tutto identica a quella della bile. In seguito il dott. Ottolenghi istituì delle ricerche sulla ergosterina, e su una reazione che si credeva atta a distinguere colesterina e fitosterina. (Rendiconti Accademia Lincei, vol. XIV e vol. XV, 1907. Ora comunico i risultati delle indagini fatte sulla colesterina ricavata dall'uovo e su un altro termine appartenente a questo gruppo ottenuto dalle crisalidi del baco da seta e studiato in comune col dott. A. Moreschi.

LA COLESTERINA DELL'UOVO.

Il tuorlo dell'uovo di gallina separato dall'albume venne essiccato a bassa temperatura e poscia sottoposto ad estrazione con etere per ricavare il grasso greggio. Dal grasso greggio la colesterina fu separata mediante il procedimento indicato dal Bömer ⁽³⁾, che è certamente il più pratico per estrarre rapidamente le sostanze non saponificabili del grasso. La colesterina greggia fu cristallizzata dapprima da alcool e in ultimo da alcool ed etere ripetutamente per averla pura.

La sostanza fornisce tutte le reazioni cromatiche della colesterina della bile: con cloroformio ed acido solforico concentrato (alcuni centigr. di so-

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

⁽²⁾ *Identità della colesterina del latte con quella della bile*, Rendiconti Accademia Lincei, vol. XII, serie 5^a, anno 1903.

⁽³⁾ *Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, vol. I, 1898, pag. 38.

stanza, 2 cmc. di cloroformio e 2 cmc. di ac. solforico conc.), si ha colorazione rosso-sangue poi rosso-ciliegia del cloroformio, mentre l'acido solforico presenta una forte fluorescenza verde. Versando in una capsula una porzione della soluzione cloroformica sovrastante si ha dapprima una colorazione bleu indi verde e da ultimo giallo-pallida.

Il punto di fusione fu riscontrato a $148^{\circ},5$, come quello della colestेरina biliare pura. Cristallizzata da alcool ed etere la sostanza contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione che si elimina facilmente per riscaldamento a $70-80^{\circ}\text{C}.$: lentamente si elimina anche a temperatura inferiore, a $25-30^{\circ}$, così che conservata a lungo finisce col disidratarsi.

Ecco i risultati ottenuti per la determinazione dell'acqua di cristallizzazione: gr. 2,1881 di sostanza hanno perduto gr. 0,1055, corrispondenti a $4,82\%$; mentre la quantità teorica per $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ è $4,68\%$.

Le determinazioni del carbonio e dell'idrogeno hanno dato dei risultati che vanno d'accordo con quanto richiede la formula generalmente ammessa $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{OH}$. Così pure la determinazione del peso molecolare, fatta su sostanza anidra impiegando del benzolo come solvente, ha dato risultati che vanno abbastanza d'accordo con quella formula: con concentrazione di $0,334\%$; $0,850$; $1,332$; $1,771$ si sono avuti abbassamenti di $0,048$; $0,120$; $0,180$; $0,240$, ciò che conduce ad una media pel peso mol. di 370.

Pel potere rotatorio si sono ottenuti questi risultati: con una soluzione di gr. 4,9324 di sostanza idrata, in cloroformio; volume della soluzione 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 decimetri; temperatura 15°C , si è avuta una deviazione a sinistra di $13^{\circ}40'$. Ciò che conduce a

$$(\alpha)_D^{15} = -34^{\circ},3 \text{ per la sostanza idrata.}$$

Numero che va abbastanza d'accordo col potere rotatorio specifico della colestेरina biliare determinato in condizioni presso a poco identiche per concentrazione e temperatura; ciò che per questi composti, come altra volta ho fatto notare, è assolutamente necessario se la comparazione deve avere valore, perchè temperatura e concentrazione influiscono in modo non trascurabile sul potere rotatorio specifico di queste sostanze.

I risultati ottenuti dalle precedenti osservazioni e determinazioni concordano coi dati già noti relativi alla colestेरina della bile; ma non sarebbe prudente concludere senz'altro per l'identità per le sostanze in questione. Ho perciò preparato e studiato alcuni esteri e altri derivati.

Formiato. — L'estere fu preparato col solito metodo scaldando a b. m. la colestेरina anidra con acido formico anidro in eccesso. Scacciato in seguito l'eccesso di acido formico il prodotto fu ripreso con alcool assoluto bollente, decolorando con piccola quantità di nero animale. Il prodotto, che

si separa in aghi schiacciati od in lamine allungate, fu purificato per cristallizzazione da alcool.

L'etere è anidro; fonde a 96° C. Fu determinato il potere rotatorio specifico sciogliendo gr. 3,6646 in cloroformio, portando il volume a 25 cmc., ed osservando in tubi di 2 decimetri di lunghezza, a 15°. Si ebbe una deviazione di — 15°,18'. Ciò che dà

$$(\alpha)_D^{15} = -52^{\circ},5.$$

Le osservazioni fatte in condizioni presso a poco identiche, come risulta dalla Nota citata sulla colesterina del latte, hanno dato pel formiato della colesterina biliare $(\alpha)_D^{14} = -51^{\circ},48$.

Acetato. — Fu preparato scaldando la colesterina anidra, con anidride acetica, mantenendo all'ebollizione, poi evaporando a b. m. per scacciare l'anidride acetica in eccesso. Il prodotto fu poscia ripreso con alcool assoluto, decolorato con nero animale e purificato per cristallizzazione.

Il composto è anidro; il punto di fusione fu trovato a 114°; anche per abito cristallino, come per potere rotatorio specifico coincide coll'acetato della colesterina della bile.

Benzoato. — Anche questo estere fu ottenuto col procedimento solito, scaldando colesterina anidra con anidride benzoica a 160°, per alcune ore. Il composto fu purificato per ricristallizzazione da una miscela di alcool ed etere.

È anidro; fonde a 146°; ha lo stesso potere rotatorio specifico del benzoato avuto dalla colesterina della bile. Prestandosi bene la sostanza ad uno studio cristallografico, ed essendo bene identificato cristallograficamente il benzoato della colesterina biliare, ho pregato il prof. Artini di fare lo studio dell'etere ottenuto dalla colesterina dell'uovo. Ecco i dati cortesemente comunicatimi.

* Sistema dimetrico

$$a : c = 1 : 3,5931.$$

Forme osservate

$$\{001\}, \{111\}, \{112\}, \{113\}$$

Spig. mis.	Ang. osser. limiti	N	Ang. oss. medie	Ang. calcolati
(111) · (001)	78°,35' - 79°,7'	10	78°,52'	*
(111) · (111)	87°,56' - 87°,58'	2	87°,57'	87°,52'
(111) · (111̄)	21°,52' - 22°,50'	5	22°,16'	22°,16'
(112) · (001)	69°,33' - 69°,43'	3	69°,38'	68°,31'
(113) · (001)	59°,50' - 60°,36'	8	60°,8'	59°,27'

La sostanza è dunque identica al benzoato della colesterina della bile, studiato dal Fock (Zeit. für Krystall., XXI, 243) e a quello della coleste-

rina del latte studiato dal Boeris (Rend. Accademia dei Lincei, 1903, 1° sem., pag. 130). Questi autori infatti hanno assunto come fondamentale l'angolo

$$(111) \cdot (001) = 78^{\circ},48'.$$

Anche le forme osservate sono le stesse. Come già ebbe ad osservare il Fock, le facce sono spesso triple o sostituite da vicinali; ciò spiega come le differenze tra misura e calcolo siano forti per alcune forme ad onta della nettezza delle immagini. Sfaldatura }001{. Birifrazione negativa; nessuna sensibile anomalia ottica. Non avendo nè Fock nè Boeris determinato gli indici di rifrazione di questa sostanza, ho creduto opportuno di farlo ed ottenni:

$$\varepsilon = 1,540 \text{ (Na)}$$

$$\omega = 1,579 \text{ *}$$

Bibromoderivato. — Ho potuto accertare che la colesterina ricavata dall'uovo, si somma, come quella della bile, con una molecola di bromo, non si addiziona con una quantità maggiore. Il che vuol dire che possiede una doppia legatura.

Il bibromoderivato fu preparato secondo le prescrizioni seguite dal Windaus (Ber. Deut. Chem. Gesell. II, 1906), trattando una soluzione di 5 gr. di colesterina in 50 cmc. di etere con una soluzione di gr. 2,5 di bromo in 25 cmc. di acido acetico glaciale. Il prodotto si rapprende tosto in una massa cristallina; aspirato e lavato, poscia cristallizzato da alcool ed etere, esso si presenta in prismi aghiformi, fondenti a 111° C. Nell'abito cristallino, punto di fusione, nel potere rotatorio osservato $(\alpha)_D = -42^{\circ},85$, nella solubilità il composto coincide perfettamente con quello della colesterina della bile.

La determinazione del bromo ha dato questi risultati:
gr. 0,300 di sostanza hanno fornito gr. 0,208 di AgBr, da cui:

$$\text{Br } \% = 29,50.$$

La coincidenza delle proprietà della colesterina ricavata dall'uovo con quelle della colesterina della bile, come tutti gli altri risultati relativi ai derivati, dimostrano che si tratta dell'identica sostanza.