

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. Bombicosterina. Un nuovo termine del gruppo della colesterina nelle crisalidi del baco da seta (Bombyx mori) (¹).* Nota V del Socio A. MENOZZI e di A. MORESCHI.

Le crisalidi del baco da seta seccate a bassa temperatura sono state sottoposte ad estrazione con etere per ricavarne il grasso greggio. Questo si presenta come un olio fluorescente, che col riposo in parte si solidifica dando luogo a un deposito.

Il grasso greggio fu sottoposto ai noti trattamenti indicati dal Bömer, che furono seguiti per la colesterina del grasso del latte e per quella del grasso dell'uovo, per separare la parte saponificabile da quella non saponificabile (²). La parte non saponificabile che rappresenta circa il 10 % del grasso greggio, estratta con etere e liberata dal solvente è stata poscia lavorata coi soliti procedimenti per ricavarne la colesterina eventualmente contenuta. L'esistenza di un composto del gruppo della colesterina, se non della colesterina stessa, si constata tosto; ma la separazione di questo prodotto allo stato puro riesce molto laboriosa, perchè la parte non saponificabile del grasso greggio si è dimostrata essere una miscela di varie sostanze (non meno di quattro), solubili negli stessi solventi, per quanto in misura differente. Due di queste altre sostanze che accompagnano quella del gruppo della colesterina, sono idrocarburi della paraffina come sarà descritto a parte; l'altra non è ancora ben definita.

Per purificare la sostanza del gruppo della colesterina, dopo alcuni tentativi, abbiamo proceduto in questo modo; il prodotto greggio, rappresentante le varie sostanze non saponificabili insieme, si tratta con alcool a 70° bollente; in quest'alcool acquoso e caldo il composto colesterinico si scioglie ancora molto, mentre gli idrocarburi non si sciolgono che in tracce, e si separano come olio fuso in gocce, che si raccolgono al fondo abbastanza rapidamente. Si decanta con cautela la soluzione alcoolica dall'idrocarburo

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola sup. di Agricoltura. Milano.

(²) Alcuni mesi or sono nel Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel (B. XIII, 1907) è comparso un lavoro di Lewkowitsch, secondo il quale nell'olio delle crisalidi è contenuta la colesterina identica a quella della bile ed una paraffina. Noi dobbiamo osservare due cose: la prima riguarda la priorità. Fin dal 1904 uno di noi comunicava in via preliminare alla Società Chimica di Milano (Annuario 1904, fasc. 3°), che nell'olio di crisalide si contiene una colesterina ed una paraffina. La seconda si è che la sostanza del gruppo della colesterina è differente, secondo quanto segue, dalla colesterina biliare.

fuso, che poi si solidifica e si destina per la lavorazione a parte, come sarà descritto nella Nota speciale destinata a questi componenti non saponificabili del grasso delle crisalidi. La soluzione alcoolica abbandona per raffreddamento il prodotto colesterinico; questo si aspira e si purifica per ricristallizzazione ancora da alcool acquoso, da ultimo con alcool acquoso ed etere. Lavorando in questo modo si riesce abbastanza presto a purificare il prodotto; altrimenti, procedendo con solo alcool e con alcool ed etere, non si riesce che stentatamente a liberarlo dagli idrocarburi che l'accompagnano.

Il prodotto cui si arriva, all'abito cristallino si rileva differente dalla colesterina comune, come ne differisce per la solubilità: all'incontro per punto di fusione e per potere rotatorio viene a coincidere quasi colla colesterina. Come questa, contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione. Il composto, purificato con ripetute cristallizzazioni fonde a 148°. Pel potere rotatorio si sono fatte varie osservazioni, con risultato concordante.

Gr. 3,9763 di sostanza idrata, sciolti in cloroformio, portato il volume a 25 cmc.; lunghezza del tubo due decimetri; angolo osservato a 15° $\alpha = -10^{\circ},48'$: da cui $(\alpha)_D^{15} = -34$.

Gr. 4,20 di sostanza idrata, in cloroformio: volume 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 decim.; temperatura 19°; angolo osservato $\alpha = -11^{\circ},43'$; da cui $(\alpha)_D = -34^{\circ},91$.

Per l'acqua di cristallizzazione ecco i risultati:

gr. 0,4323 di sostanza hanno perduto a 70-80° gr. 0,0184; da cui:

	Trovato	Calcolato per $C_{26}H_{44}OH.H_2O$
Acqua di cristallizzazione	4,28 %	4,66 %

La combustione ha dato questi risultati:

gr. 0,5619 di sostanza idrata hanno fornito gr. 1,0566 di CO_2 e gr. 0,3879 di H_2O ; da cui:

	Trovato	La formula $C_{26}H_{44}OH.H_2O$ richiede:
C %	79,62	80,00
H %	11,90	11,53.

Come si è detto, l'abito cristallino della sostanza da noi ricavata è differente da quello della colesterina della bile; essa si presenta in lamine allungate ed acuminata. Ma ecco in proposito i dati che il prof. Artini ci comunica, in seguito all'esame cristallografico che ha avuto la bontà di fare sopra cristalli del nostro prodotto in confronto di cristalli della colesterina biliare:

* *Colesterina della bile.* — Laminette a contorno rombico, spettanti al sistema triclino, come già fu dimostrato da Mügge. (Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel, I, 1898, p. 42). L'angolo piano del contorno è di 101°. La direzione di estinzione positiva sta nell'angolo acuto ed è inclinata di 45° sull'asse verticale. Un asse ottico esce molto obliquamente dalla lamina.

« *Composto colesterinico delle crisalidi.* — Laminette allungate, con estinzione (positiva) parallela all'allungamento. Il piano degli assi ottici è normale all'allungamento. Un asse ottico esce obliquamente dalle laminette.

Questi caratteri sono quelli di una sostanza monoclina allungata secondo y , o, meno probabilmente, di una sostanza trimetrica allungata secondo un asse cristallografico, e appiattita secondo una faccia di prisma rombico.

Comunque, la distinzione con la precedente è facile e sicura: cristallograficamente le due sostanze sono, cioè, certamente diverse ».

Partendo da esteri puri di cui in appresso, e ricuperando la sostanza prima, essa si presenta sempre coi suoi caratteri specifici.

Ma naturalmente, dato quanto precede, diviene più che mai interessante lo studio di eteri e di altri derivati. Ecco i risultati delle nostre ricerche in proposito.

Formiato. — Lo abbiamo preparato col solito procedimento, scaldando la sostanza con acido formico anidro. L'etere fu cristallizzato dapprima con alcool, poi con miscela di alcool ed etere. Ha un abito cristallino somigliante a quello del corrispondente etere della colesterina della bile: laminette allungate; ma fonde a 101° , mentre quello della colesterina fonde a 96° . Il composto è anidro; l'analisi elementare ha dato:

gr. 0,265 di sostanza hanno fornito gr. 0,7839 di CO_2 e gr. 0,2733 di H_2O ; da cui:

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{OOCH}$
C	80,64	81,00
H	11,45	11,00

Il potere rotatorio di questo formiato si avvicina a quello del formiato della colesterina; è però un po' inferiore: gr. 2,0911 di sostanza, sciolti in cloroformio; volume della soluzione 25 cmc.; tubo lungo 2 dm.; temperatura $17^\circ,5$; angolo osservato $\alpha = -7^\circ,53'$, da cui $(\alpha)_D^{17,5} = -47^\circ$. In condizioni vicine, se non identiche, per concentrazione e temperatura, il formiato della colesterina biliare ha un potere rotatorio di -52° .

Acetato. — Fu preparato col solito procedimento. L'abito cristallino è differente da quello dell'acetato della colesterina. Quando non è puro, come dopo la prima cristallizzazione, fonde relativamente basso: a $112-114^\circ$, così da far credere che coincida o quasi con quello della colesterina; ma basta una cristallizzazione per portare il punto di fusione sopra 120° . Dopo molte ricristallizzazioni siamo giunti a 129° , mentre per quello della colesterina si arriva a 114° , e non più.

Si presenta in laminette talvolta riunite a fiocchi; è molto solubile nell'alcool a caldo, poco a freddo; solubile nell'acetone e nell'etere acetico.

L'analisi elementare ha dato:

gr. 0,1995 di sostanza hanno fornito gr. 0,5936 di CO_2 e gr. 0,1982 di H_2O ;
da cui:

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{OO C}_6\text{H}_5$
C	81,14	81,15
H	11,02	11,11

Pel potere rotatorio: gr. 3,7512 di sostanza sciolti in cloroformio; volume della soluzione 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 dmc.; temperatura $17^{\circ},5$; angolo osservato $\alpha = -12^{\circ},50'$. Da cui $(\alpha)_D = -42^{\circ},7$.

Benzoato. — Preparato col solito metodo: cristallizza in laminette sottili, fondenti a 146° . L'analisi elementare ha dato:

gr. 0,1776 di sostanza hanno fornito gr. 0,5450 di CO_2 e gr. 0,1649 di H_2O ;
da cui:

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{OO C}_6\text{H}_5$
C	83,67	83,19
H	10,31	10,08

L'esame del potere rotatorio ha dato: gr. 1,0382 di sostanza, sciolti in cloroformio; volume 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 dcm.; temperatura 20° ; angolo osservato $-1^{\circ},58'$. Da cui $(\alpha)_D = -14^{\circ},63$.

Come si vede, per punto di fusione e anche per potere rotatorio non si può distinguere da quello della colessterina biliare; ma se ne stacca completamente per la forma cristallina che è così tipica pel benzoato della colessterina. Ecco quanto ci comunica il prof. Artini:

• Laminette allungate a terminazione mal definita. Si osserva sfaldatura facile e perfetta secondo un piano che è parallelo all'allungamento, e fa circa 75° con la faccia di massimo sviluppo. Estinzione positiva, parallela all'allungamento, sia sulla faccia di maggiore sviluppo, sia sul piano di sfaldatura. La sostanza è di stintamente biassica; il piano degli assi ottici è parallelo all'allungamento, e la bisettrice acuta, negativa, esce dal piano di sfaldatura.

Questi caratteri corrispondono a quelli di una sostanza monoclina, allungata secondo y , in cui i piani degli assi ottici sono normali al piano di simmetria, e l'asse di minima elasticità coincide con l'asse di simmetria.

La sostanza non ha dunque alcun rapporto di somiglianza cristallografica col benzoato della colessterina ordinaria, che fu descritto da Zepharovich, Fock, ecc., e che è, come si sa, dimetrico.

Anche questo benzoato però presenta, come quello della colessterina, il noto fenomeno dei cristalli liquidi.

Salicilato. Il salicilato ottenuto scaldando la sostanza (1 p.) con acido salicilico (2 p.) per quattro ore a 160° - 170° (secondo il procedimento indicato dal Golodetz (Chem. Zeit. XXXI-1907) è poco solubile nell'alcool a

freddo, e si separa in cristalli abbastanza sviluppati, da una miscela di alcool ed etere, o meglio da una miscela di etere etilico ed etere acetico.

La sostanza fonde a 173-174°; mentre il corrispondente estere della colesterina biliare fonde a 179-180°.

Bibromoderivato. La sostanza fu trattata con bromo secondo il metodo indicato dal Windaus (Ber. Deut. Chem. Gesell. 1906 II), cioè in soluzione eterea satura a freddo con la quantità voluta di bromo (1 mol.) sciolta in acido acetico glaciale. Una quantità maggiore di bromo non viene addizionata. Si separa in tal modo dopo alcun tempo una massa cristallina che viene aspirata, lavata con acido acetico al 50% e poi con acqua. Il prodotto si presenta in piccoli aghi, e fonde a 111°.

Bibromoacetato. Seguendo il metodo di G. Windaus e H. Hauth (Ber. Chem. Gesell. 1906, pag. 4378), con 7 gr. di acetato, non perfettamente puro, sciolto in etere, e la quantità calcolata di bromo in acido acetico (9 gr. in 100 cc. di ac. acetico) abbiamo ottenuto una piccola porzione poco solubile che si separa tosto; ma la quantità maggiore di prodotto rimane in soluzione e da questo si separa per aggiunta di acqua. Le due porzioni vengono purificate separatamente.

Le due porzioni vennero sottoposte a riduzione con polvere di zinco ed acido acetico glaciale, secondo il metodo seguito da Windaus e Hauth (Ber. Deut. Chem. Gesell. 1906, pag. 4370), 1 p. di bibromoacetato; p. 2,5 di zinco; 50 cc. di acido acetico glaciale; si fa bollire a ricadere per 2 ore.

Il liquido bollente, filtrato, si tratta con acqua fino a che rimane torbido appena all'ebollizione. Si lascia raffreddare; il prodotto che si separa si aspira, poi si ricristallizza da alcool con poco etere.

Dalla piccola porzione meno solubile del bibromoacetato abbiamo così riottenuto un acetato fondente a 114°. Dalla parte maggiore, più solubile, un acetato fondente a 129°.

Ripetendo queste trasformazioni, col partire da un acetato puro fondente a 129°, dopo bromurazione e riduzione abbiamo riottenuto unicamente un acetato fondente a 129°.

* * *

Tutti i risultati sopra esposti ci autorizzano a ritenere che la sostanza del gruppo della colesterina contenuta nelle crisalidi del baco da seta, si avvicina ma non si identifica colla colesterina. Abbiamo qualche indizio che sia ad essa unita una piccola quantità di vera colesterina, specialmente dal comportamento alla bromurazione, quando non si parta da prodotti purissimi, e su ciò ci riserbiamo di ritornare per chiarire questo punto; ma ciò che forma la maggior parte del prodotto colesterinico è differente dalla colesterina biliare. Secondo ogni probabilità è un isomero, e per essa proponiamo il nome di bombicosterina.