

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Ache altri acidi convenientemente diluiti, come p. es. gli acidi solforico, nitrico ecc., alterano l'attività del ferro Bravais.

Dirò infine che oltre il cloruro ferrico, come trovarono Cotton e Mouton, anche altri sali alterano la birifrangenza del ferro Bravais recente in modo apprezzabile. Trattandolo per esempio con una soluzione di cloruro di sodio, fino ad ottenere una parziale precipitazione, il liquido si mostra più attivo.

Avendo circa un mese fa trattata una soluzione di cloruro ferrico con ammoniaca, il liquido risultante si mostrò sempre completamente inattivo. Esponendo al sole parte di esso rinchiuso in una fialetta di vetro, dopo pochi giorni diventò torbido e presentò una birifrangenza positiva di circa una lunghezza d'onda nel rosso per un campo di 16,500 gauss. Il liquido primitivo acquistò birifrangenza dello stesso segno dopo opportuno trattamento con acido cloridrico.

Riassumendo, il ferro Bravais ora in commercio può rendersi enormemente birifrangente sia esponendolo alle radiazioni solari per un tempo sufficiente, sia aggiungendovi una opportuna quantità di acido cloridrico. Per azione prolungata delle radiazioni solari inoltre, la birifrangenza da positiva può cambiarsi in negativa come risulta dalla fig. 2.

Chimica. — *Ricerche nel gruppo della colesterina. Sulla isocolesterina* (1). Nota VIII di A. MORESCHI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Le numerose ricerche che si sono compiute nel gruppo della colesterina permettono di raccogliere sotto il nome di *Sterine* sostanze diverse che devono avere una grande affinità di costituzione; tali la *colesterina* (2) comune, nota dalla fine del 18° secolo e trovata nei calcoli biliari, identificata con quella contenuta nei diversi organi animali (3), nel latte (4), nell'uovo della gallina (5), ecc.; la *bombicosterina* (6); la *spongosterina* (7); e probabilmente

(1) Ricerche eseguite nel laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Per la letteratura v. A. Windaus, *Untersuchungen über Cholesterin, besond. Abdr.*, in *Archiv der Pharmazie*, 1908.

(3) Hammarsten: *Lehrb. d. physiol. chem.*, VI, Aufl.; Beneke, *Jahresb. über d. Fortsch. d. chem.*, 1880, 1090; Chevalier, *Zeitschr. für physiol. chem.*, 10, 97; Flint, *Maly's Jahresb.* 28, 341; Pflüger's *Archiv*, 73, 595; König, *Chemie der Mensch. Nahr. und genussm.* IV, Aufl.; Neumeister, *Lehrb. d. physiol. chem. Jahresb. über d. Fortsch. d. chem.* 1867, 811; Id., 1847, 1848, 857; Id., 1850, 550; Miescher, *Ber. d. deutsche chem. Gesell.* 7, 376; Dorée, *Biochem. Journ.* 4, 72; *Maly's Jahresb.*, 23, 45.

(4) A. Menozzi, *Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma, 1903.

(5) A. Menozzi, *Id.* 1908.

(6) A. Menozzi e A. Moreschi, *Id.* 1908.

(7) Henze, *Zeitschr. für physiol. chem.* 41, 109.

altri termini, come appare dalle osservazioni fatte da Dorée sulla *Cliona celata* (1), sulla *Blatta orientalis* (2), sulla *Asterias rubens* (3), da Tichomiroff sulle uova di farfalle (4), sulla cera delle api (5), da A. Welsch sulla *melolontha vulgaris* (6).

Sotto la stessa indicazione si devono raccogliere sostanze molto affini, identificate nei più svariati prodotti vegetali e comunemente dette fitosterine; tali le fitosterine ricavate dai grassi di cotone, di arachide, di sesamo, di ravizzone, di lino, di papavero, di ricino, di vinaccioli, ecc.; la *sitosterina* (7) (8), quella che sembra essere la più diffusa nel regno vegetale e che si identifica con la sterina contenuta nell'olio della *noce comune* (9); la *Stigmasterina* (10); la *Brassicasterina* (11); la *Ergosterina* (12), (13); la *Fungisterina* (14).

Tutte le sostanze che appartengono ai gruppi su ricordati sono caratterizzate da un ossidrilico alcolico, da una o più doppie legature suscettibili di idrogenazione e di aggiungere alogeni; sono tutte attive sul piano della luce polarizzata, levogire; danno reazioni cromatiche.

Dal grasso della lana e dalle feci degli animali furono separati alcuni termini non ancora bene identificati, che però si distinguono da quelli già ricordati per alcuni fatti caratteristici: non sommano idrogeno, deviano a destra il piano della luce polarizzata, o sono inattivi, non danno reazioni cromatiche; potrebbero costituire il gruppo delle *idrosterine*; tali sono la *isocolesterina* (15); la *coprosterina* (16); la *ippocoprosterina* (17).

(1) Dorée, loc. cit.

(2) Dorée, loc. cit.

(3) Dorée, loc. cit.

(4) Tichomiroff, Zeitschr. für physiol. chem. 9, 525.

(5) Tichomiroff, Id.

(6) A. Welsch, *Ueber das vorkommen und die verbreitung der Sterine*, in Tier- und Pflanzenreich. Offenbach ^a/m. 1909.

(7) Burian, Monatshefte für chem. 18, 572.

(8) Ritter, Zeitschr. für physiol. chem. 34, 461.

(9) A. Menozzi e A. Moreschi, Atti R. Acc. dei Lincei, 1910.

(10) Windaus und Haut, Berl. Berichte, 39, 4378.

(11) A. Welsch, loc. cit.

(12) Ottolenghi, Atti R. Acc. dei Lincei, 1905.

(13) Tanret, Chem. Centralbl. 1908, II, 1933.

(14) Tanret, Id.

(15) Schulze, Berl. Berichte, V, S. 1075; VI, 251; XII, 249; L. Darmstaedter und J. Lifschütz, Berl. Berichte, XXXI, 97.

(16) Bondzynski und Humnicki, Zeitschr. für physiol. chem. 22, 396; E. Dorée und J. A. Gardner, Chem. Centrbl. 1908, II, 1278, 1500.

(17) E. Dorée und J. A. Gardner, Chem. Centrbl. 1908, II, 1277.

Nella presente Nota è preso in considerazione uno di questi termini, la

Isocolesterina.

Il grasso della lana venne estratto ripetutamente con alcool bollente, indi sottoposto a saponificazione nel modo solito; il materiale non saponificabile secco, si è mantenuto alcune ore a fusione con eccesso di anidride benzoica, si è estratto ancora con alcool bollente, poi disciolto in etere e da questo precipitato con alcool. Si hanno come prodotti principali l'etere benzoico della colesterina comune e quello della isocolesterina. La separazione è alquanto laboriosa, e però si giunge bene allo scopo, se si ricristallizza il prodotto da miscele di benzolo ed etere etilico: si depongono da tale solvente delle tavole abbastanza bene sviluppate di benzoato di colesterina e piccoli aghi dell'altro benzoato. Il benzoato della colesterina comune, alla analisi ha dato:

$$C\% = 83,45 \quad H\% = 9,96\%;$$

fonde a 149°C, devia a sinistra il piano della luce polarizzata:

gr. 11,40% cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 15°C.

$\alpha = -1^{\circ},74$, da cui

$$[\alpha]_D^{15^{\circ}C} = -15^{\circ},1$$

deviazione che corrisponde bene a quella del noto benzoato della colesterina.

L'altro prodotto di eterificazione fonde a temperatura più alta, e si giunge a separarlo puro, in piccoli aghi, fondenti a 199°C. All'analisi danno:

	C%	H%
I.	83,01	10,44
II.	83,25	10,21.

Devia a destra il piano della luce polarizzata:

gr. 10,99% cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 16°C.

$\alpha = +8^{\circ}$, da cui

$$[\alpha]_D^{16^{\circ}C} = +73^{\circ},33.$$

La potassa alcoolica scinde il prodotto e libera l'*isocolesterina*; questa cristallizza da miscele di acetone ed etere in aghi allungati, sottilissimi, fondenti a 140-141°C.

Gr. 1,106 del benzoato hanno richiesto nella saponificazione gr. 0,134 di potassa: per la formula $C_{26}H_{45}O.O.C.H_5C_6$ si calcolano gr. 0,129; si recuperano gr. 0,885 di isocolesterina, mentre per $C_{26}H_{45}OH$ si dovrebbero avere gr. 0,867.

Gr. 0,850 di prodotto, asciugato all'aria, si scaldano a 80-90° in corrente di aria secca e lenta per alcune ore: si ripesano gr. 0,8472; il prodotto evidentemente è anidro. L'analisi ha dato:

	C%	H%
I.	83,52	11,90
II.	83,73	11,77.

La determinazione del peso molecolare in naftalina ha dato i seguenti valori:

Concentr. %	Abbass.	P. M.
0,359	0,065	372
0,7118	0,130	378
1,0880	0,200	375

valori che si accordano bene col peso molecolare calcolato per $C_{26}H_{45}OH = 374$; per $C_{27}H_{47}OH = 386$.

La sostanza devia a destra il piano della luce polarizzata:

gr. 6,40% cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 17°C.

$$\alpha = + 3^{\circ},79, \text{ da cui}$$

$$[\alpha]_D^{17^{\circ}C} = + 59^{\circ},1.$$

Prova dell'idrogenazione. — Una porzione della isocolesterina, p. di f. = 141°C, viene sottoposta all'azione dell'idrogeno in soluzione eterea ed in presenza di nero platino; dopo 12 ore si separa il prodotto che fonde a 141°C; conserva gli stessi caratteri di solubilità e la stessa attività ottica:

gr. 7,52% cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura = 15°C.

$$\alpha = + 4^{\circ},45$$

$$[\alpha]_D^{15^{\circ}C} = + 59^{\circ},17.$$

Il prodotto non ha subita alcuna modificazione per l'azione dell'idrogeno; fu contemporaneamente preparata dalla colesterina comune, nelle stesse condizioni, la corrispondente idrocolesterina.

Formiato della isocolesterina. — Si scalda la sostanza p. di f. — 140°C a b. m. con acido formico in eccesso, si riprende alcune volte il residuo, indi, soacciato l'eccesso di acido, si cristallizza da alcool assoluto prima, da acetone ed etere poi. Il prodotto fonde tra 108° e 110°C. Osservato al polarimetro ha dato:

gr. 3,40% cc. di cloroformio,
lunghezza del tubo = 1 decimetro,
temperatura 17°C.

$$\alpha = + 1^{\circ},58$$

$$[\alpha]_{D}^{17^{\circ}C} = + 46^{\circ},47.$$

Comportamento della isocolesterina con bromo. — Non vi sono ancora, nella letteratura, osservazioni sufficienti per definire quale sia il comportamento della isocolesterina con bromo; una porzione sciolta nella più piccola quantità possibile di etere fu trattata con una soluzione di bromo in acido acetico, portando un eccesso di bromo a contatto della sostanza; si sono avute due porzioni, una facilmente cristallizzabile, fondente a 140-141°C, non alogenata, una facilmente fusibile, alogenata, resistente all'azione della potassa alcoolica, con la quale rivela una reazione cromatica caratteristica: vi si discioglie impartendo al liquido una colorazione giallo-arancio, che alla ebullizione si trasforma in un bel colore verde; per raffreddamento ritorna la colorazione primitiva; portata ancora all'ebullizione, ricompare il color verde; la bibromocolesterina nelle stesse condizioni, non dà tale reazione.

L'isocolesterina ricavata nel modo sopra descritto e quella recuperata dalla prova dell'idrogenazione furono eterificate ancora con anidride benzoica; si è preparato lo stesso benzoato, fondente a 199°, con la rotazione specifica data per questo estere.

L'esame delle proprietà dell'isocolesterina induce a classificarla nel gruppo delle *idrosterine*; ricerche più estese, specie nei riguardi del suo comportamento con bromo, e dei rapporti di affinità che esistono fra questo prodotto e i termini che furono separati dalle feci, diranno se realmente si possono considerare in un gruppo a sè questi termini che hanno comuni alcune funzioni e che forse sono in stretta relazione, per le modificazioni che subiscono nell'organismo.