

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

fondevano precisamente a 108°, anche in mescolanza con la sostanza medesima, senza rammollire: i due prodotti sono indubbiamente identici.

Dalla massa cristallina ottenuta evaporando l'etere dell'estrazione, venne separato il prodotto più solubile mediante l'etere di petrolio, operando in tutto come ho descritto per l'eterificazione con joduro di metile: ottenni gr. 3,3 circa di prodotto greggio (p. f. 56°-58°), che, purificato da etere di petrolio, fuse infine esattamente a 60°, presentandosi con tutto il caratteristico aspetto dell'analogo prodotto p. f. 60° ottenuto con joduro di metile, e non dette alcuna depressione nel punto di fusione mescolandolo con esso. Per quanto esaminassi le acque madri del prodotto in questione, non vi trovai quantità apprezzabili di benzofenone.

Il residuo rimasto indisciolto nel trattamento con etere di petrolio, greggio fondeva a 74°-76° e mi risultò esser costituito da una mescolanza delle due sostanze p. f. 108° e p. f. 103°. Mediante una accurata cristallizzazione con etere solforico, potei isolare un prodotto, che, ben seccato, fuse a 102°, e, mescolato con l'analogo ottenuto con joduro di metile (p. f. 103°), non rammollì, fondendo alla medesima temperatura. Nonostante la lievissima differenza dei punti di fusione, imputabile all'imperfezione del metodo di separazione impiegato, dal confronto delle altre proprietà ho potuto acquistare la certezza della identità dei due prodotti in questione.

Chimica. — *Sopra l'acido iso-oleico dei semi di edera* (¹).
Nota di F. C. PALAZZO e A. TAMBURELLO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER (²).

In una precedente Nota, sopra alcuni componenti dei semi di edera (³), abbiamo fatto cenno di un acido non saturo, che, sotto forma di gliceride, costituisce la maggior parte della sostanza grassa di quei semi, e che, per alcuni suoi caratteri, sembrava essere acido erucico. Non disponendo allora che di piccola quantità di sostanza, ce ne riserbammo uno studio più esteso, ed in questa Nota esponiamo appunto le nostre ulteriori esperienze. Con esse abbiamo innanzi tutto caratterizzato la sostanza in questione come acido iso-oleico, ed abbiamo potuto poi identificarla con l'acido petroselinico scoperto recentemente da Vongerichten e Köhler (⁴) nei semi di prezzemolo.

(¹) Lavoro eseguito nei laboratori chimici del R. Istituto superiore forestale di Firenze e del R. Istituto tecnico di Viterbo.

(²) Pervenuta all'Accademia il 23 ottobre 1914.

(³) Archivio di Farmacognosia e scienze affini, Roma, fascicolo 15 maggio 1913.

(⁴) Berichte, 42, 1638 (1909).

L'isolamento dell'acido iso-oleico solido dalla sostanza grassa dei semi di edera ⁽¹⁾ è stato da noi descritto nella Nota succitata, ove abbiamo pure detto che la parte dei saponi di piombo insolubile a freddo in etere anidro, dalla quale appunto si ricava l'acido iso-oleico, costituisce il 70-80 % della quantità totale. Eliminato per abbondante lavaggio con etere anidro (a temperatura ordinaria) l'oleato di piombo, abbiamo sottoposto la massa residuale a numerose estrazioni frazionate con alcool caldo, decomponendo poi, con acido cloridrico, separatamente, le singole porzioni cristallizzate dagli estratti alcoolici suddetti. Tuttavia, l'acido grasso che si otteneva dalle varie porzioni mostrava sempre i medesimi caratteri, e quindi in seguito abbiamo decomposto con acido cloridrico direttamente il sapone di piombo rimasto indisciolto dall'etere anidro freddo, rinunciando alle estrazioni e cristallizzazioni suindicate.

Abbiamo invece cristallizzato dall'alcool (raffreddando a 0°) l'acido grezzo, sempre leggermente colorato in giallo, ottenendolo così (dopo lavaggio con alcool raffreddato a 0°) in piccole scagliette bianche, lucenti, volatili a vapor d'acqua, fusibili a 29-30°. Poichè tale punto di fusione, per rinnovata cristallizzazione dell'acido dall'alcool, si manteneva inalterato, rimanendo perciò inferiore a quello dell'acido erucico (33-34°), abbiamo voluto anche confrontare il punto di ebollizione a pressione ridotta, ed anche questo ci è risultato notevolmente più basso: l'acido erucico, alla pressione di 10 m/m, bolle a 254,5°, mentre il nostro acido mostra quasi lo stesso punto di ebollizione dell'acido oleico, passando, a 18 mm., interamente tra 237 e 238°. Del resto, un insieme di altri caratteri ci ha subito convinti che non trattavasi di acido erucico, bensì di un acido *iso-oleico*.

Per le analisi qui sotto riferite ci siamo valse appunto di acido distillato a 18 mm., il quale, cristallizzato o no dall'alcool, manteneva sempre il punto di fusione a 29-30°.

Gr. 0,2690 di acido assorbirono gr. 0,2416 di iodio.

Gr. 0,3516 di acido richiesero gr. 0,07039 di KOH (cmc. 12,55 di soluzione N/10)

	Trovato	Calcolato per	
		acido erucico	acido oleico
Numero di iodio	89,85	75	90
Numero di acidità	200,1	165,6	198,5

⁽¹⁾ Secondo le nostre osservazioni tale sostanza costituisce il 30-32 % dei semi maturi, secchi all'aria, e mostra in media i seguenti caratteri: punto di fusione 25°,2; punto di solidificazione 21°,4; indice di rifrazione a 40° 1,462; indice di acidità (in acido oleico) 3,99; numero di saponificazione 190,5 (calcolato per trioleina 190,4); numero di iodio 91,8 (calcolato per trioleina 86,2).

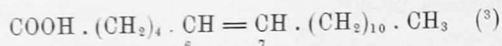
Aggiungiamo, che, mentre l'analisi diretta del sale di piombo insolubile a freddo in etere anidro ci aveva fornito precedentemente delle percentuali di piombo (23,67-24,09) abbastanza vicine a quella che si calcola per il sale di piombo dell'acido erucico (23,48), le determinazioni di piombo eseguite sul *sale preparato dall'acido puro* ci hanno dato invece i numeri richiesti per un oleato di piombo.

- I. Gr. 0,5900 di sostanza fornirono gr. 0,2325 di PbSO_4 corrispondenti a gr. 0,1588 di Pb.
 II. Gr. 0,7926 di sostanza fornirono gr. 0,3104 di PbSO_4 corrispondenti a gr. 0,2120 di Pb.

	Trovato	Calcolato per $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Pb}$
Pb %	26,92 26,75	26,91

Infine, il numero ed il concatenamento normale degli atomi di carbonio nell'acido in parola è dimostrato dalla *riduzione quantitativa* di esso in *acido stearico*. La soluzione di gr. 2,6 di acido in 100 cmc. di alcool a 95°, messa in presenza di nero di palladio, assorbì entro pochi minuti la quantità teorica di idrogeno e depositò in abbondanza laminette lucenti dell'acido saturo. Questo, cristallizzato dall'alcool, fondeva a 69-70°, bolliva, a 15 mm., a 232°, ed aveva il numero di acidità 194,9 (1).

Ci restava solo da esaminare se il nostro acido iso-oleico solido fosse o no identico con qualcuno dei varii acidi iso-oleici fin qui noti (2), epperò, dato che esso fonde a 29-30°, si poteva solo confrontarlo o con l'acido petroselinico suddetto:



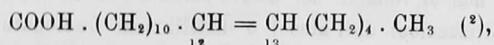
per il quale si trova indicato il punto di fusione 33-34° e il punto di so-

(1) Gr. 0,5524 di sostanza richiesero gr. 0,1077 di KOH (cmc. 19,2 di soluzione N/10), donde si calcola il numero suddetto (teorico 197,5).

(2) Agli acidi che sono enumerati nell'ultima edizione delle tabelle del Richter, ne vanno aggiunti ancora 4, ottenuti più recentemente per sintesi, 2 da Fokin (vedi oltre) e 2 da Eckert e Halla (M. 34, 1815-1913-), l'acido 3,4-oleico, fusibile a 56-57°, e l'acido 4,5-oleico, fondente a 52-53°.

(3) Tale struttura è risultata dai seguenti fatti: dal dibromuro, preparato dall'acido non saturo, si ottiene un acido stearolico, e da questo un acido chetonico saturo. L'ossima di tale acido nella trasposizione di Beckmann, fornisce undecilamina, acido laurinic, ed acido pimelico.

lidificazione 27°, oppure con un altro acido iso-oleico solido, ottenuto più recentemente da Fokin (1):



per il quale l'autore indica il punto di fusione 34-36° (3).

Per nessuno di questi acidi è indicato il punto di ebollizione, e quindi, avuto riguardo alla divergenza nei punti di fusione, siamo ricorsi al trattamento con permanganato, mediante il quale Vongerichten e Köhler, da un canto, e Fokin dall'altro, ottennero dai loro acidi iso-oleici due acidi diossistearici, fusibili, rispettivamente, a 122° e a 85-88°.

L'ossidazione con permanganato è stata da noi eseguita a freddo sopra 10 gr. di acido non saturo (4), e ne abbiamo ricavato, con rendimento pressochè quantitativo, un acido diossistearico il quale, cristallizzato dall'alcool, fonde nettamente a 122° e possiede il numero di acidità teorico:

Gr. 0,7001 di sostanza richiesero gr. 0,12488 di KOH (cmc. 22,3 di soluzione N/10).

	Trovato	Calcolato per acido diossistearico
Numero di acidità	178	177

Il nostro acido del resto, si differenzia nettamente dall'acido oleico di Fokin per il fatto, che, con acido nitroso, si converte tosto nel corrispondente stereoisomero, mentre l'acido sintetico di Fokin rimane inalterato. L'acido elaidinico da noi ottenuto, dopo 2 cristallizzazioni dall'alcool, mostrava il p. f. 54° indicato da Vongerichten e Köhler per lo stereoisomero dell'acido petroselinico, e possedeva il numero di acidità teorico:

Gr. 0,6213 di sostanza richiesero gr. 0,12432 KOH (cmc. 22,2 di alcali N/10).

	Trovato	Calcolato
Numero di acidità	200,2	198,5

Di più, i valori da noi trovati per il peso specifico del nostro acido iso-oleico, 0,8700 a 40°, e per l'indice di rifrazione, 1,4533 a 40°, coincidono con i dati di V. e K.; sicchè fra il nostro acido e l'acido petroselinico di

(1) Giornale della Società Chimica russa, 44, 653 (1912).

(2) Il posto del doppio legame risulta dimostrato dal fatto, che, per ossidazione con permanganato, si ottengono — accanto al corrispondente acido diossistearico — acido capronico e acido decametilendi-carbonico.

(3) Come è chiaro dalle formule sopra riportate, trattasi di due isomeri, epperò, se la posizione del doppio legame nell'acido petroselinico è indicata da Vongerichten e Köhler come 12 13, ciò non deve indurre nell'equivoco di confondere il loro acido con quello di Fokin, in quanto che V. e K., contrariamente alla regola finora invalsa, numerano gli atomi di carbonio cominciando dal metile anzichè dal carbossile.

(4) L'acido venne sciolto in 500 cmc. di KOH al 0,7 % e aggiunto di 10 gr. di permanganato sciolto in 750 cmc. d'acqua; cfr. Fokin, loc. cit., pag. 657.

questi autori l'unica divergenza sarebbe solo nel punto di fusione, il quale, come si disse, non si innalzò nel nostro acido a più che 30°, ad onta delle reiterate cristallizzazioni dall'alcool o distillazioni frazionate a pressione ridotta. Noi riteniamo, tuttavia, che i due acidi siano identici, e che sia da rettificarsi soltanto il punto di fusione indicato dai suddetti autori, il quale punto del resto diverge da quello di congelamento, da loro stessi trovato (27°), più di quanto sia lecito aspettarsi da una sostanza unica. Dobbiamo infatti aggiungere, che il punto di fusione dell'acido iso-oleico dell'edera è stato da noi determinato con le particolari cautele che sono raccomandate per le sostanze fusibili a bassa temperatura, e l'esattezza di tale determinazione risulta dal fatto che è con esso coincidente, entro un grado, il punto di congelamento da noi determinato con precisione.

A tal fine adoperammo un termometro diviso in ventesimi, il cui bulbo restava interamente immerso nell'acido, e, agitando questo con un'ansa di platino, ne provocavamo il congelamento dopo averlo sopraraffreddato in bagno d'aria a 28-28,2°. In tal modo, per l'acido iso-oleico proveniente da due distillazioni successive, a 18 mm., fusibile a 29-30° (del tutto incolore allo stato liquido), trovammo il punto di congelamento 28,7°, che non si alterava per rinnovate distillazioni dell'acido nel vuoto.

Da ultimo, per quanto riguarda la sostanza liquida ricavata per trattamento con acido cloridrico della porzione di saponi sciolta a freddo con etere anidro, dobbiamo confermare il sospetto da noi già manifestato, che essa non sia costituita unicamente da acido oleico. Il numero di iodio alquanto superiore a 90, che abbiamo riscontrato in essa ⁽¹⁾, accenna infatti alla presenza di acidi ancora meno saturi dell'oleico, seppure in piccola quantità. Oltre a ciò va anche rilevata la presenza di una quantità non insignificante di acido iso-oleico solido (che abbiamo potuto dimostrare separandone una parte per congelamento frazionato), la quale si spiega per il fatto che il sale di piombo dell'acido iso-oleico, anche a freddo, non è del tutto insolubile in etere anidro.

Avuto poi riguardo all'esistenza di numerosi acidi oleici isomeri, cogliamo l'occasione per rilevare, che la purezza di un acido oleico, il quale sia isolato coi consueti modi di separazione e identificato solo con l'analisi elementare (combustione, o determinazione di Pb nel sale piombico) e col numero di iodio, dev'essere verificata con l'esame delle costanti fisiche, non potendosi *a priori* escludere che l'acido oleico sia accompagnato in natura tanto dall'acido petroselinico, quanto anche dai rimanenti acidi iso-oleici (finora noti solo come prodotti di sintesi) di cui uno, quello di Fokin, è anche liquido a temperatura ordinaria.

⁽¹⁾ Anche nell'olio dei semi fu riscontrato, come si disse, un numero di iodio (91,8) superiore a quello che si calcola per una trioleina (86,2).