

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

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidnico, isoerucico* (1). Nota I di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che alla formula $C_{22}H_{42}O_2$ appartengono tre acidi: l'*acido erucico*, che si riscontra principalmente nell'olio di colza eterificato colla glicerina, l'*acido brassidnico*, che si ottiene dal precedente per azione dell'acido nitroso, e l'*acido isoerucico*, che si ha pure dall'erucico facendo assorbire a quest'ultimo una molecola di acido iodidrico e poi tornandola ad eliminare con potassa alcoolica. Per l'acido erucico fu già da tempo stabilito che il doppio legame occupa la posizione tra gli atomi di carbonio 13 e 14 a partire dal carbossile: infatti Fileti (2) ed anche Fileti e Ponzio (3) hanno potuto dimostrare che l'acido nitrico ossida l'acido erucico dando prevalentemente acido nonilico (o pelargonico) e acido brassilico. Si sa inoltre che tale posizione del doppio legame in quest'acido è confermata dal fatto che, facendo ad esso assorbire bromo ed eliminando poi due molecole di acido bromidrico dall'acido dibromoerucico, si ottiene acido behenolico. Ed anche recentemente Jegorow (4) col suo metodo per determinare la posizione del doppio legame mediante l'ipozotite riconferma tale posizione. Siccome il modo di generare l'acido brassidnico dall'erucico è identico a quello per cui si produce acido elaidinico dall'oleico, così è a ritenersi che la configurazione del brassidnico sarà la stessa di quella dell'elaidinico: vi potrà essere solo incertezza nella assegnazione del tipo *cis* o *trans*, come vedremo tosto. Un'altra prova che l'acido elaidinico corrisponde al brassidnico ci è data dalle ricerche di Arnaud e Posternak (5), i quali, dimostrarono che se all'acido stearolico ed al behenolico si fa assorbire una molecola di acido iodidrico e poi si sostituisce lo iodio in questi derivati con idrogeno, si ottengono rispettivamente l'acido brassidnico con rendimento soddisfacente.

L'esistenza del terzo acido, l'isoerucico, non è prevista dalla teoria ed ancora non è stata data una spiegazione soddisfacente di ciò.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Cagliari.

(2) Journ. f. prakt. Ch. (2) 48 78 (1893).

(3) Gazz. chim. ital. 1893, II, 382.

(4) C. 1913, I, 383. Journ. f. prakt. Ch. (2) 86, 521 (1912).

(5) Comptes rendus, 150, 1130 (1910).

Secondo Ponzio ⁽¹⁾ il doppio legame nell'isoerucico occupa la stessa posizione che nell'erucico. Infatti l'acido isoerucico può assorbire due atomi di bromo e poi eliminare due molecole di acido bromidrico per dare acido behenolico; inoltre nella ossidazione con acido nitrico esso dà prevalentemente acido nonilico e acido brassilico.

Se adunque è stato dimostrato che tutti e tre gli acidi $C_{22}H_{42}O_2$:

1) hanno un doppio legame;
2) che questo legame doppio esiste nella stessa posizione della molecola;

3) che tutti tre hanno una catena normale di 22 atomi di carbonio; non si riesce a spiegare teoricamente l'esistenza del terzo acido. Infatti nella nuova edizione del trattato di chimica organica del Meyer e Jacobson si dice al riguardo: « Eine weitere Verfolgung dieser Verhältnisse erscheint von grossem Interesse ». Il caso ci rammenta quello degli acidi cinnamici, per i quali la teoria prevede due isomeri, mentre in pratica se ne conoscono quattro: si tende ora a credere che si tratti di un fenomeno di polimorfismo, per cui uno dei due acidi cinnamici previsti teoricamente sarebbe trimorfo. Torna naturale il pensare ad un fenomeno di dimorfismo per gli acidi erucici.

Noi pertanto abbiamo voluto incominciare a studiare la questione dal lato chimico-fisico per fissare alcuni fatti ed avere un indizio sul da farsi, salvo poi a riprenderla con ricerche di natura puramente chimica se occorrerà.

Fra i metodi di natura chimico-fisica consigliati per riconoscere gli isomeri etilenici nessuno ha dato risultato soddisfacente per gli acidi erucici.

Nello studio della velocità di eterificazione degli acidi non saturi, Sudborough e Gittins ⁽²⁾ trovano che le costanti di eterificazione dell'acido erucico e brassidinico sono rispettivamente $k = 22.2$ e $k = 22.5$. Si riteneva da esperienze compiute cogli acidi maleico, fumarico, mesaconico e citraconico, che il potere assorbente generale per la luce fosse diverso per gli isomeri geometrici ⁽³⁾ e precisamente che maggiore fosse quello della modificazione fumaroida; invece da ricerche di Macbeth, Stewart e Wright ⁽⁴⁾ appare che il potere assorbente generale degli acidi erucico, brassidinico ed isoerucico sono praticamente uguali. Anche la determinazione del potere rifrangente non ha dato risultato decisivo, poichè i valori trovati per l'acido erucico e pel brassidinico sono rispettivamente 105.00 e 105.02.

Un metodo che in parecchi casi ha dato buoni risultati per determinare la configurazione dei composti etilenici è quello fondato sulla conoscenza del potere rotatorio magnetico delle sostanze. Venne infatti osservato

⁽¹⁾ Gazz. Ch. it. 1904, II, 50.

⁽²⁾ Ch. Centralblatt, 1909, I, 1561.

⁽³⁾ Magini, Journ. Chim. de Phys., 2, 403 (1904); Stewart, Soc. 91, 199, 1537 (1907).

⁽⁴⁾ Ch. Centralblatt, 1912, II, 86; Soc. 101, 600 (1912).

che il potere rotatorio magnetico della modificazione malenoide è normale, concorda cioè con quello che si calcola teoricamente, mentre quello della modificazione fumaroide è anormalmente alto. Non ci risulta però che per gli acidi in questione siano state compiute misure al riguardo.

Il metodo crioscopico è finora il più attendibile. In vero l'essere tale metodo fondato sul fatto che, dei due isomeri geometrici, uno fa soluzione solida e l'altro no col relativo composto saturo, mostra che esso è basato su una differenza fisica dei due isomeri, la quale non consiste in una modificazione graduale di una proprietà, ma in un mutamento fondamentale.

Dagli studi di Bruni (1) sulle soluzioni solide tra composti saturi da un lato ed i rispettivi derivati non saturi a doppio legame dall'altro, è risultato alla evidenza « nel caso di stereoisomeri *cis* e *trans* a doppio legame etilenico che per ogni coppia, uno di essi, e precisamente la forma « *trans*, dà soluzioni solide quando venga sciolta nel corrispondente corpo « saturo, mentre la forma *cis* non gode di questa proprietà ». Nelle considerazioni sul contegno reciproco delle sostanze studiate da Bruni egli fa notare che i composti « a doppio legame che danno soluzione solida coi corrispondenti corpi saturi, hanno tutti punto di fusione più elevato, minore solubilità e sono più stabili dei rispettivi isomeri, che non danno cristalli misti; « e poichè fra i primi si trova l'etere fumarico e fra i secondi l'etere maleico » conclude « che è razionale che ai composti della prima serie si attribuisca « la forma fumaroide e a quelli della seconda la malenoide ».

Queste ed altre conclusioni di Bruni, che ora non ci interessano direttamente sono in perfetta armonia con le considerazioni stereochimiche teoriche annunciate più tardi da Pfeiffer (2) con le quali questi giunse ad ammettere la stessa struttura ammessa da Bruni per dette sostanze. Si comprende quindi perchè Werner (3) e Stewart (4) e Jacobson (5) considerino il metodo crioscopico come assai proficuo nello studio delle questioni riguardanti la configurazione molecolare delle sostanze: anche nella nuova edizione del trattato di chimica organica di Richter-Auschütz (6) la questione delle configurazioni da assegnarsi agli acidi della serie oleica è di nuovo lasciata indecisa.

Pur non volendo attribuire un valore assoluto alle ricerche crioscopiche nello stabilire la configurazione chimica, noi riteniamo che da esse possa derivare un primo criterio, specie quando si tratta della scelta fra due costituzioni prevedibili dalla teoria.

È quanto vedremo in una prossima Nota.

(1) Bruni e Gorni, Gazz. Ch. it. 30, I, 55.

(2) Zeit. f. phys., Ch. 48, 40 (1904).

(3) Lehrbuch der Stereochemie, p. 183 (1904).

(4) Stereochemistry 193, 492, 495 (1907).

(5) Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2ª ediz., I, 1, 1958.

(6) Edizione 11ª, I, 328.