

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

polvere cristallina gialla: raccolta e lavata con acido cloridrico, venne da questo solvente ricristallizzata. Squame giallo-oro, fondenti con decomposizione a 148-149°. Ha tutte le proprietà del prodotto ottenuto nell'operazione precedente. Il punto di fusione, più elevato, deve attribuirsi al fatto che per tal modo si ottiene facilmente pura. La miscela a parti eguali dei due prodotti fonde alla stessa temperatura.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

	Calcolato per % $C_{10}H_8N_2Cl_2J$	Trovato
C	30.98	31.45
H	1.56	1.87
N	7.25	7.71
Cl + J	60.21	59.69

Abbiamo notato, come già altra volta a proposito di derivati alogenati della naftalina, che tutte queste sostanze bruciano stentatamente ed hanno la tendenza a distillare anche nella canna a combustione. Specialmente la ossidazione con acido nitrico, nella esecuzione del metodo Carius, è lenta: occorre scaldare in tubo chiuso per tre giorni per avere dati attendibili.

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico. (Del loro contegno crioscopico reciproco)* ⁽¹⁾. Nota III di L. MASCARELLI e G. SANNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nella Nota II ⁽³⁾ pubblicammo i risultati avuti pel contegno crioscopico dei tre acidi *erucico*, *brassidinico*, *isoerucico*, quando vengano sciolti nell'acido saturo corrispondente, il *behenico*.

In questa Nota riassumiamo il contegno crioscopico degli stessi tre acidi, quando vengano sciolti reciprocamente l'uno nell'altro, ed inoltre il comportamento dell'acido *behenico*, quando esso sia sciolto nei tre acidi suddetti.

Tale studio poteva recarci nuovi dati per chiarire questo particolare caso di isomeria. I risultati ottenuti confermano sempre più quanto abbiamo supposto nella Nota II, cioè che, « ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi, due possono avere configurazione simile, l'altro deve averla diversa ».

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1915.

⁽³⁾ Rend. R. Acc. Lincei 23, II, 586 (1914); e Gazz. chim. ital. 45, I, 313 (1915).

Allora già eravamo propensi a credere che all'acido erucico spettasse la configurazione *cis*, perchè esso non si scioglie allo stato solido nel behenico, e che agli acidi brassidinico ed isoerucico convenisse la configurazione *trans*, perchè entrambi danno soluzioni solide col behenico. Ora siccome si sa (e lo proveremo con nuove ricerche che abbiamo in corso) che le sostanze sature a catena aperta danno cristalli misti con la forma più stabile (*trans*) del corrispondente composto etilenico, e non con quella meno stabile (*cis*), così si poteva prevedere che:

l'acido behenico non si scioglie, allo stato solido, nell'erucico;

l'acido behenico si scioglie, allo stato solido, nel brassidinico e nell'isoerucico.

Infatti così avviene, come lo dimostra lo specchio seguente, che raccoglie in riassunto i risultati della presente Nota.

Acido brassidinico	è crioscopicamente normale	in acido erucico
" isoerucico	" "	" "
" behenico	" "	" "
" erucico	" "	" brassidinico
" isoerucico	" anormale	" "
" behenico	è anormale (lievemente)	" "
" erucico	è crioscopicamente normale	" isoerucico
" brassidinico	è anormale (spiccatamente)	" "
" behenico	è crioscopicamente anormale	" "
(¹) " erucico	è crioscopicamente normale	" behenico
(¹) " brassidinico	" anormale	" "
(¹) " isoerucico	" "	" "

Dunque l'acido behenico ha peso molecolare normale se sciolto in acido erucico; ha peso molecolare lievemente anomalo (maggiore del teorico) in acido brassidinico; è decisamente anomalo in acido isoerucico. Inoltre gli acidi brassidinico ed isoerucico sono reciprocamente e spiccatamente anomali.

Noi non abbiamo tentato misure dirette a stabilire la concentrazione delle varie soluzioni solide, seguendo il processo di van Bijlert, parendoci assai malagevole l'applicazione del procedimento stesso per la difficoltà di trovare un metodo pratico atto a dosare con esattezza uno di questi acidi in presenza dell'altro. Ma possiamo in linea generale ritenere che i pesi molecolari trovati per i vari acidi ci diano una misura del grado di solubilità allo stato solido, poichè riteniamo che non possa qui verificarsi altra causa di anomalia crioscopica. Non fenomeni di dissociazione, poichè le

(¹) Risultati avuti nella Nota II (loc. cit.).

sostanze sciolte non sono acidi forti, nè (come solventi) hanno potere dissociante; non fenomeni di associazione, quantunque gli acidi grassi possano mostrare una certa tendenza a molecole doppie, poichè in tal caso i pesi molecolari dovrebbero essere sempre maggiori del teorico in tutti gli acidi (solventi) adoperati. Del resto, nella determinazione pratica delle costanti crioscopiche dei vari acidi (che dovemmo eseguire per gli acidi erucico, brassidnico, isoerucico e behenico, non ancora impiegati finora in crioscopia) abbiamo avuto cura di scegliere non solo sostanze carbossilate (acido benzoico) ma anche acidi grassi appartenenti alle stesse serie di quelli di cui poi dovevasi determinare il contegno crioscopico (acidi crotonico, elaidinico, oleico): e tali acidi vi si mostrarono perfettamente normali.

Vedremo poi, in una prossima Nota, che le curve di saturazione dei vari acidi confermano le regolarità e le anomalie ora osservate per i pesi molecolari.

PARTE SPERIMENTALE.

Determinazione della costante crioscopica dell'acido erucico.

L'acido erucico, da noi impiegato, era quello Kahlbaum, che venne purificato dalle piccole quantità di acido arachico, secondo le indicazioni già riportate nella Nota II (loc. cit.). Esso era in squame bianche, madreperlacee, fondenti in tubetto a 33-34°.

La determinazione del punto di solidificazione, fatta nella solita provetta crioscopica di Beckmann, diede per alcuni campioni 32°,5, per altri 33°,3.

La media generale dei valori di K , determinata coi soliti metodi con sostanza purificata all'uso, risultò la seguente (1):

(I)	naftalina	!	media del valore di K	= 52,4
(II)	dibenzile	"	"	= 51,8
(III)	acido crotonico	"	"	= 50,5
(IV)	" elaidinico	"	"	= 52,1
(V)	<i>p</i> -dibromobenzolo	"	"	= 53,6
(VI)	acido benzoico	"	"	= 52,8
(VII)	difenile	"	"	= 53,2
MEDIA GENERALE K				= 52,3

Secondo la regola empirica di Raoult (2), si dovrebbe avere

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5;$$

(1) Pubblicheremo in altro loco i particolari di queste determinazioni.

(2) Compt. rend. 95, 1030 (1882).

valore che si scosta molto da quello trovato sperimentalmente (ciò che succede assai spesso). Si ricava quindi, applicando la ben nota formula di van t'Hoff, che il calore di fusione dell'acido erucico è, per 1 Kg.,

$$W = 0,02 \frac{(306,3)^2}{52,3} = 35,88 \text{ cal.}$$

e per una grammimolecola

$$W = \frac{35,88 \times 338}{1000} = 12,13.$$

Determinazione della costante crioscopica dell'acido brassidinico.

L'acido brassidinico, ottenuto per azione dell'acido nitroso sull'acido erucico, si presentava in scaglie bianche fondenti in tubetto a 59-60°, e solidificava nella provetta crioscopica a 58°,3.

La media dei valori di K da noi trovati è:

1) dibenzile	media del valore di K = 44,2
2) naftalina	" " " = 41,6
3) acido benzoico	" " " = 39,4
4) difenile	" " " = 38,6
5) acido oleico	" " " = 44,1

MEDIA GENERALE " = 41,6

Con la regola empirica di Raoult, si ricava invece:

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5;$$

e per il calore di fusione di un Kg. di sostanza si ha

$$W = 0,002 \frac{(331,3)^2}{41,6} = 52,77 \text{ cal.};$$

e per una grammimolecola:

$$W = \frac{52,77 \times 338}{1000} = 17,83 \text{ cal.}$$

Determinazione della costante crioscopica dell'acido isoerucico.

L'acido isoerucico, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, era costituito da una polvere cristallina fondente in tubetto a 52-53°, e solidificantesi in provetta crioscopica a 51°,2.

Le determinazioni vennero fatte in corrente d'aria; e si impiegarono come sostanze, presumibilmente normali, *p*-dibromobenzolo, dibenzile e naftalina.

L'acido isoerucico fonde in un liquido oleoso, giallognolo; le determinazioni del punto di congelamento richiedono una certa cura ed anche una certa pratica, poichè il fenomeno di sopraraffreddamento quasi non si avverte, e l'arresto della colonna termometrica non è sempre netto.

Inoltre la difficoltà di avere molto acido isoerucico puro non ci permise di fare un maggior numero di misure. I valori ottenuti sono i seguenti:

1) <i>p</i> -dibromobenzolo	media del valore di K	= 52,6
2) dibenzile	"	= 56,9
3) naftalina	"	= 48,1
	MEDIA GENERALE	= 52,54

Con la regola empirica di Raoult, si ricava:

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5;$$

il calore di fusione, che si calcola per 1 Kg. di sostanza, è

$$W = 0,02 \frac{(324,2)^2}{52,24} = 40,01 \text{ cal. ,}$$

e per una grammimolecola

$$W = \frac{40 \times 338}{1000} = 13,52 .$$

Misure crioscopiche.

Dopo aver determinato sperimentalmente le costanti crioscopiche degli acidi erucico, brassidnico ed isoerucico, che finora non vennero ancora impiegati come solventi crioscopici, passammo a determinare il loro contegno crioscopico reciproco; inoltre vi abbiamo anche studiato il contegno dell'acido saturo corrispondente, behenico, che già nella Nota precedente era stato impiegato come solvente crioscopico.

Solvente: *acido erucico* ($K = 52,3$).

TAVOLA D.

Numero d'ordine	CONCENTRAZIONE in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($K = 52,3$)
Sostanza sciolta: <i>acido brassinidico</i> ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)			
87	1.264	0.20	330.4
88	2.680	0.42	333.7
89	5.719	0.91	328.7
Sostanza sciolta: <i>acido isoerucico</i> ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)			
90	1.739	0.28	324.9
91	4.246	0.65	341.6
92	6.678	1.02	342.4
93	0.804	0.125	336.3
94	2.620	0.43	318.6
95	4.234	0.665	333.0
Sostanza sciolta: <i>acido behenico</i> ($C_{22}H_{44}O_2 = 340$)			
96	0.876	0.135	344.4
97	2.459	0.355	367.8
98	4.326	(¹)	—
99	0.995	0.15	347.0
100	1.926	0.295	341.5
101	4.384	(¹)	—

Come risulta dai valori su riportati, l'acido brassinidico ha contegno normale, e così pure l'acido isoerucico: i valori invece ottenuti per l'acido behenico sciolto nell'erucico, potrebbero far pensare ad una anomalia crioscopica spiccata, se lo studio della curva di congelamento di questo sistema binario, e l'aspetto della massa cristallina che si separa alle varie concentrazioni, non indicassero chiaramente che alla terza concentrazione già si separano, come prima fase, cristalli di acido behenico, ed anche alla seconda si cominciano ad avere punti di congelamento incerti, dovuti al fatto che si è assai prossimi al punto eutectico (vedi più tardi la curva del sistema binario « acido behenico-acido erucico »). Ad ogni modo, i valori ottenuti alle prime concentrazioni (344, 347) si possono ritenere attendibili e dimostrano un contegno normale.

(¹) A questa concentrazione si ha innalzamento del punto di congelamento (v. curva relativa, nella prossima Nota).

Solvente: *acido brassidinico* ($K = 41$).

TAVOLA E.

Numero d'ordine	CONCENTRAZIONE in gr. per 100 gr. di solvente	λ	Peso molecolare ($K = 41$)
Sostanza sciolta: <i>acido erucico</i> ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)			
102	1.041	0.12	355.8
103	3.039	0.405	307.6
104	7.133	0.88	332.3
Sostanza sciolta: <i>acido isoerucico</i> ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)			
105	2.506	0.26	395.2
106	4.505	0.38	486.0
107	9.305	0.76	506.3
108	1.040	0.075	568.6
109	3.897	0.265	602.9
110	5.977	0.415	590.5
Sostanza sciolta: <i>acido behenico</i> ($C_{22}H_{44}O_2 = 340$)			
111	2.051	0.22	382.3
112	4.506	0.46	401.6
113	7.378	0.88	364.6
114	2.548	0.30	348.3
115	3.982	0.46	354.9
116	5.914	0.68	356.6
117	3.625	0.39	364
118	5.850	0.67	358
119	8.210	0.97	347

Noi riteniamo, da questi dati, che solamente l'acido erucico abbia contegno normale se sciolto in acido brassidinico. L'acido isoerucico invece ci ha dato valori assai elevati, ciò che dimostra aver luogo qui formazione di soluzione solida. Per l'acido behenico abbiamo ripetuto tre volte le misure, le quali hanno sempre dato valori alquanto superiori al teorico e che parlano in favore di una piccola solubilità allo stato solido.

Solvente: *acido isoerucico* ($K = 52,54$).

TAVOLA F.

Numero d'ordine	CONCENTRAZIONE in gr. per 100 gr. di solvente	λ	Peso molecolare ($K = 52,54$)
Sostanza sciolta: <i>acido erucico</i> ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$).			
120	2.884	0.47	322.4
121	4.902	0.73	352.8
122	6.944	1.00	364.8

Numero d'ordine	CONCENTRAZIONE in gr. per 100 gr. di solvente	TEMPERATURA di solidificazione
--------------------	---	--------------------------------------

Sostanza sciolta: *acido behenico* ($C_{22}H_{44}O_2 = 340$)

123	0.000	51.20
124	0.769	51.78
125	4.280	53.88

Sostanza sciolta: *acido brassidinico* ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)

126	0.000	51.20
127	1.937	51.20
128	4.700	51.22
129	13.740	51.32

L'acido erucico mostra contegno normale, mentre l'acido brassidinico e l'acido behenico innalzano già fin dalle prime concentrazioni il punto di congelamento del solvente, ciò che vedremo meglio in una prossima Nota a proposito delle curve di solidificazione riguardanti questi sistemi binari.

Fisiologia vegetale. — Influenza del nucleo pirrolico sulla formazione della clorofilla ⁽¹⁾. Nota preliminare di GINO POLLACCI e BERNARDO ODDO, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

Dai numerosi lavori che si sono eseguiti, sia sul pigmento del sangue dei vertebrati, sia su quello verde delle piante, emergono soprattutto due fatti: la presenza cioè nelle loro molecole, di un elemento metallico, il ferro nell'uno ed il magnesio nell'altro, legati ad un complesso di natura organica, e le relazioni di costituzione che si sono riscontrate specialmente nei loro prodotti di degradazione ⁽²⁾.

Ambedue conducono, per riduzione, agli emopirroli e per ossidazione all'acido ematinico ed all'imide metiletilmaleica, per cui ne è sorta la supposizione che fra la composizione chimica della clorofilla e quella dell'emoglobina debba esistere un'analogia; inoltre, che ciascuno dei due metalli agisca rispettivamente come catalizzatore nella trasformazione dell'acido car-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nei laboratori dell'Istituto botanico e dell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pavia. Giugno 1915.

⁽²⁾ Fra i lavori più recenti vedi: Fischer e Bartholomäus, *Berichte* 44, 3313 (1911), 45, 466 e 1979 (1912); Willstätter e Asahina, *Liebig's Annalen* 385 188 (1911); Willstätter e M. Fischer, *Zeit. physiol. Chem.* 87, 431 (1913); Willstätter e Forsen, *Liebig's Ann.* 396. 180 (1913); Küster, *Zeit. physiol. Chem.* 82, 463 (1912); Neucki e Zaleski, *Zeit. physiol. Chem.* 30, 384 (1911); Zaleski, *Berichte* 46, 1687 (1913).