

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico. (Risultati avuti col metodo criodratrico od eutettico) (1).*
Nota V di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'esistenza di questi tre acidi può interpretarsi con fenomeni d'isomeria, di polimeria e di polimorfismo.

Nella Nota precedente (2) si cercava, con lo studio delle curve di saturazione dei vari sistemi binari, di portare qualche contributo in favore dei fenomeni di isomeria o di polimorfismo, poichè già il fenomeno di polimeria era stato escluso mediante la determinazione della grandezza molecolare (Note II e III). Con la Nota IV rimane però insoluta la questione della esistenza dei due acidi a legame etilenico aventi configurazione *trans* (acido brassidinico ed isoerucico).

Come già altra volta dicevamo, l'esistenza di acidi erucici in numero superiore a quello prevedibile dalla teoria ricorda molto il caso degli acidi cinnamici, che fu a lungo discusso e studiato, finchè, in base alle esperienze di Biilmann (3), parve risolto in senso favorevole ad un fenomeno di polimorfismo. Senonchè, le ricerche più accurate e sistematiche intraprese più tardi da Stobbe e Schönburg (4) tornarono a risollevarne la questione: anzi, se si accettano le conclusioni di questi ricercatori, fondate su larga base sperimentale, si deve ammettere che i vari acidi cinnamici finora noti costituiscono un fenomeno di isomeria, che sino al presente non si sa interpretare con le nostre formule di struttura.

Noi abbiamo voluto ripetere sugli acidi erucici le esperienze di Biilmann, ponendoci in condizioni analoghe a quelle descritte da tale autore; però non ci è riuscito mai di osservare in alcun caso la trasformazione di uno degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico nell'altro. Ogni campione mostrò sempre inalterato il punto di fusione che aveva all'inizio delle esperienze.

Noi abbiamo anche intraprese esperienze analoghe a quelle di Stobbe e Schönburg (l. c.), ma siccome esse richiedono lungo tempo e la attuale mancanza di personale in laboratorio può ritardare di molto il compimento di queste, così vogliamo a questo proposito per ora solo rammentare che le conclusioni sicure a cui siamo giunti sono:

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

(2) Rendic. R. Accad. Lincei, 24, II, 91 (1915); e Gazz. ch. it., 45, II, 337 (1915).

(3) Ber. d. deut. Ch. Ges., 42, 182, 1444 (1909).

(4) Liebig's Annalen, 402, 187 (1914).

1°) I tre acidi: erucico, brassidnico ed isoerucico tenuti separatamente a sè per lungo tempo, mantengono invariato il loro punto di fusione (i cinnamici invece si trasformano allo stato solido e più facilmente a bassa temperatura). (Stobbe, Schönburg).

2°) Gli acidi erucici si recuperano inalterati dai solventi ordinari, mentre questo non succede per i cinnamici (id. id.).

Sappiamo, e ciò risulta ancora dalle esperienze di Stobbe, che alcune trasformazioni di certe sostanze richiedono tempo più o meno lungo; inoltre che per alcune altre sostanze polimorfe (es. benzofenone) occorre oltrepassare una certa percentuale dell'una forma rispetto all'altra, perchè compaia il punto di fusione di quest'altra forma (Schaum e Schaeling).

Appunto dell'influenza di tutte queste condizioni speciali sugli acidi erucici, ci stiamo ora occupando e ne parleremo a ricerca compiuta. Presentemente noi esponiamo i risultati avuti con lo studio dei punti eutettici.

Già fin dal 1910 Bruni (1) modificando un metodo anteriormente da lui proposto per decidere tra isomeria e polimorfismo, metodo che si basava sull'esame delle temperature di congelamento (2), suggeriva un secondo metodo, che teoricamente equivale al primitivo, ma che può essere più sensibile ed anche di esecuzione più rapida, il metodo criodratrico od eutettico. Recentemente Sidgwick (3), senza conoscere la proposta antecedente fatta da Bruni, espone un suo nuovo metodo per distinguere le sostanze tautomere e polimere dalle polimorfe, il quale è identico al metodo criodratrico od eutettico di Bruni (4).

I dati sperimentali con i quali Sidgwick accompagna la sua Nota servono vieppiù a conferire valore al metodo stesso.

Se adunque, per quanto già sopra abbiam detto, l'esistenza dei tre acidi: erucico, brassidnico, isoerucico può dipendere solo da fenomeno di isomeria o di polimorfismo, il metodo crioscopico od eutettico dovrebbe fornirci dati per scegliere in riguardo.

Le misure col metodo eutettico da noi ora compiute ci dicono che:

Tra l'acido *erucico* ed il *brassidnico* si tratta d'un vero caso di isomeria: ciò è una conferma dei risultati avuti nelle Note II, III e IV, risultati che alla loro volta sono pienamente concordanti col contegno reciproco dei due acidi e col loro modo di formazione l'un dall'altro, per cui debbono ritenersi isomeri del tipo *cis trans*, precisamente come l'acido oleico è l'isomero geometrico dell'acido elaidinico.

Tra acido *erucico* ed *isoerucico* si tratta d'un vero caso di isomeria:

(1) *Isomeria chimica e polimorfismo*, in Atti e Memorie della R. Accad. di Scienze, lettere ed arti di Padova, vol. XXVI, disp. IV, 357 (22 maggio 1910).

(2) Gazz. ch. it., 32, I, 212 (1902).

(3) Journ. Chem. Soc., 107, 673 (1915).

(4) Cfr. Bruni, Gazz. ch. it., 46, I, 60 (1916).

ed anche questo sta in perfetto accordo con i risultati precedenti, con i quali si assegnava configurazione *cis* all'acido erucico e *trans* all'isoerucico.

Tra acido *brassidinico* ed *isoerucico* non pare trattarsi di isomeria vera: molto più probabilmente l'esistenza di questi due acidi appare dovuta ad un fenomeno di polimorfismo, per cui acquista verosimiglianza l'ipotesi che i due acidi siano da considerarsi come due forme di una stessa sostanza (dimorfismo).

PARTE SPERIMENTALE (1).

Misure col solvente acido acetico.

L'acido erucico mostra peso molecolare normale nell'acido acetico (tavola I): il punto eutettico è certamente oltre la concentrazione del 50 % con un abbassamento superiore a $\Delta = 1.74$.

L'acido *brassidinico* è pochissimo solubile a freddo: ha contegno normale (tavola II). Eutettico: concentrazione 0,7 %; $\Delta = 0.08$;

La miscela eutettica di acido acetico e *brassidinico* subisce un abbassamento normale per aggiunta di acido erucico (tavola III). Ciò conferma che l'acido erucico ed il *brassidinico* sono due sostanze isomere nello stretto senso della parola.

La miscela eutettica acido acetico e *brassidinico* mostra abbassamento anormale per aggiunta di acido *isoerucico* (tavola IV).

L'acido *isoerucico* produce abbassamento normale in acido acetico (tavola V). L'eutettico è a 3,16 % di acido *isoerucico*, con $\Delta = 0.365$.

Se a questa miscela eutettica si aggiunge acido *brassidinico*, si nota un lieve innalzamento: se alla stessa miscela eutettica si aggiunge acido erucico, si ha abbassamento normale.

Dunque l'acido erucico ed *isoerucico* sono veri isomeri, mentre la cosa è molto dubbia per l'acido *brassidinico* e l'*isoerucico*. Sulla causa dell'innalzamento lieve, che si osserva in tal caso, è prematuro il pronunciarsi.

Misure col solvente benzolo.

L'acido erucico, come era da prevedersi trattandosi di sostanza carbossilata, dà abbassamenti più piccoli dei teorici (tavola VI). L'aggiunta di acido *brassidinico* alla miscela eutettica di benzolo e acido erucico ne abbassa lievissimamente il punto di congelamento, perchè l'acido *brassidinico* è praticamente insolubile in benzolo freddo. L'aggiunta di acido *isoerucico* alla stessa miscela eutettica ne abbassa considerevolmente il punto di solidificazione.

L'acido *isoerucico* produce in benzolo un abbassamento più piccolo del normale (tavola VII).

La miscela eutettica benzolo e acido *isoerucico* subisce un innalzamento per aggiunta di acido *brassidinico*. Anche in benzolo adunque si verificano i fenomeni osservati con l'acido acetico.

(1) Maggiori particolari verranno pubblicati in altro loco.

Misure col solvente acido acetico
(acido erucico = $C_{22}H_{42}O_2 = 338$).

	Numero d'ordine	Solvente gr.	Sostanza sciolta gr.	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare
I		ac. acetico	ac. erucico			($k = 39.0$)
	1	11.15	0.0919	0.824	0.095	338.2
	2	—	0.1286	1.153	0.14	321.2
	3	—	0.2874	2.577	0.31	324.0
	4	11.38	0.1110	0.975	0.115	330.8
	5	—	0.2359	2.073	0.24	336.9
II	6	12.50	acido brassidnico 0.044	0.353	0.04	344.2
III	7	miscela eutettica: brassidnico-acetico 11.66	ac. erucico 0.1615	1.385	0.155	348.5
IV	8	miscela eutettica: id. id. 12.50	isoerucico 0.107	0.856	0.13	256.8
V	9	ac. acetico 9.05	isoerucico 0.1806	1.996	0.225	346

Misure col solvente benzolo
(acido erucico = $C_{22}H_{42}O_2 = 338$).

VI	10	benzolo 8.47	ac. erucico 0.0929	1.097	0.12	($k = 51$) 466
	11	—	0.2910	3.436	0.32	547
VII	12	10.40	isoerucico 0.1065	1.024	0.08	652
	13	—	0.2100	2.019	0.17	605