

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

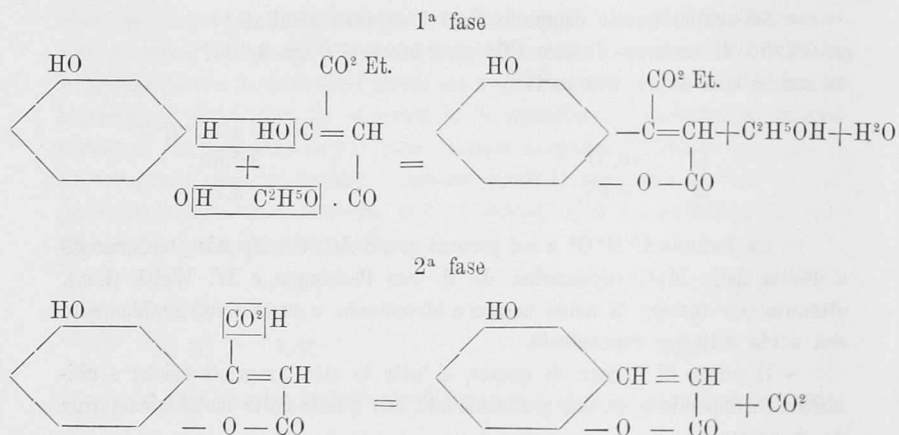
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

l'etere ossalacetico in confronto dell'etere acetilacetico, reazionabilità prodotta molto probabilmente dal gruppo acido che quello contiene al posto del metile di questo. Come seconda fase si ha il fatto, abbastanza comune in composti a catena chiusa, dell'eliminazione di anidride carbonica per distruzione dei carbossili laterali, prodotto per sovrariscaldamento del composto acido.

\* Tale meccanismo si potrà perciò rappresentare colle due equazioni seguenti che stanno ad indicare le due fasi distinte dalla reazione:



**Chimica.** — *Sopra un nuovo alcool della lanolina* (1). Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

\* H. Buisine (2) nel 1886 separò e descrisse gli acidi contenuti nelle acque di lavaggio della lana delle pecore e il dott. Desanctis (3) l'anno scorso quelli contenuti nell'untume della lana stessa depurato, che si adopera in terapia sotto il nome di lanolina.

\* La parte basica di questo composto farmaceutico, ossia quelle sostanze che si comportano come basi rispetto agli acidi in esso rinvenuti, non fu completamente studiata finora. Hartmann (4) per il primo ottenne, trattando con potassa l'untume della lana, una sostanza basica che dava le reazioni della colesterina; mentre non riuscì a constatare tracce di glicerina. Schultz (5)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Roma.

(2) Compt. Rend., t. 103, p. 66.

(3) Rend. Acc. Lincei, vol. II, p. 310.

(4) F. Hartmann, *Ueber den Fettschweiss der Schafwolle*. Inaug.-Diss. Göttingen 1864.

(5) Zeitsch. f. Chem., 1870, p. 453. Berichte 1872 p. 1075; id. 1873, p. 251; id. 1874, p. 570.

nel 1870 dimostrò che la sostanza ottenuta da Hartmann era propriamente colesterina e di più riuscì ad isolare un isomero di questa, la isocolesterina. A ciò egli fondeva con anidride benzoica tutti gli alcoli contenuti nell'untume, e trattando poscia con alcool caldo estraeva i composti benzoilici della colesterina ed isocolesterina, mentre gli rimaneva indietro un residuo oleoso, da cui per mezzo della potassa otteneva un corpo che differiva dai due suddetti per fondere molto più basso e per contenere rispetto all'ossigeno una quantità di carbonio inferiore. Schultz non vi potè separare nessun composto definito, e per ciò ritenne che questo residuo fosse costituito da un miscuglio di alcoli. Più tardi Buisine (1) riscontrò nell'untume greggio l'alcool cerilico, che egli crede vi si trovi sotto forma di cerotato di cerile, mentre che il Lewcowitz (2) ritiene che vi si trovi allo stato libero, poichè trova un alcool di basso punto di fusione nel grasso, greggio, appunto libero e crede che si tratti di alcool cerilico. Anche questi ultimi ammettono che nell'untume si debbano trovare altri alcoli, la cui separazione presenta molte difficoltà.

« Come si vede, tutti quanti sono partiti per tali ricerche dall'untume della lana greggio. Ho creduto che si potesse riuscire a migliori risultati, partendo dalla lanolina già depurata, tal quale si adopera in farmacia; e quindi, mentre il dott. Desanctis in questo stesso Laboratorio imprendeva a fare la separazione degli acidi in essa contenuti, io ne studiava la parte basica. Ho potuto così separare dalla lanolina l'alcool cerilico allo stato di chimica purezza; e nello stesso tempo un nuovo alcool di cui la formola bruta è  $C^{12}H^{24}O$  e che per la sua provenienza chiamerò *lanolinico*. Quest'alcool, di cui ho potuto caratterizzare la funzione per mezzo del derivato benzoilico, non ha numero di iodio, benchè dovesse sembrare il contrario, avuto riguardo alla quantità di idrogeno rispetto al carbonio. Ciò farebbe supporre che piuttosto che avere un doppio legame, esso sia, come si ritiene per la colesterina, un composto a catena chiusa. E invero per altre ragioni che vedremo in seguito, egli è un corpo, che pel suo comportamento chimico, credo si possa riavvicinare appunto alla colesterina.

La lanolina Liebreich, che vien messa in commercio preparata dai dottori Jaffé e Damstädter e che ho adoperata per le mie ricerche, è leggerissimamente colorata in giallo nell'interno della massa, molto più intensamente alla superficie, ove ha subito il contatto dell'aria atmosferica: fonde verso i 40° e contiene, secondo le diverse preparazioni, dall'1  $\frac{1}{2}$  al 10  $\frac{0}{0}$  di acqua emulsionata. Per la saponificazione di essa ho usato il metodo di A. Kossel e H. Obermüller (3), che consiste nel trattare i grassi con etilato sodico. A tal fine si disciolgono 30 gr. di sodio metallico in un litro di alcool assoluto,

(1) Bull. Soc. chim., 84. 42, p. 201.

(2) Monit. Scien., 1893, p. 227.

(3) Zeitsch. f. phys. Chemie, 14, p. 599.

si riscalda a bagno maria e quindi vi si versano gr. 300 di lanolina già fusa. La lanolina si discioglie completamente, mentre che il liquido va assumendo una colorazione marrone scura. Seguitando a riscaldare a b. m. ed agitando, quasi subito incominciano a depositarsi i saponi sodici, che sono insolubili nell'alcool, finchè il tutto si raggia in una massa gelatinosa. Si lascia a ricadere ancora per 5 o 6 ore, quindi si distilla la maggior quantità di alcool possibile, si ripiglia con acqua e si agita con etere. In tal modo una buona quantità di saponi si disciolgono nell'acqua e la colesterina, l'isocolesterina ecc., vengono sciolti dall'etere. A tal punto l'operazione diventa lunga e difficile, perchè l'acqua e l'etere si emulsionano così intimamente, che la loro separazione avviene lentissima e non è mai completa, anche se si lascia a sè per lunghissimo tempo. Cosicchè bisogna limitarsi a togliere quel poco di acqua ed etere che si chiarificano, e aggiungere ogni volta nuova acqua e nuovo etere. A mano a mano che si procede, la separazione avviene sempre più facilmente, e allora la parte rimasta indisciolta si dispone a formare uno strato sospeso tra i due liquidi. In questo strato si distinguono nettamente due parti: una sottostante di colore oscuro costituita dai saponi poco solubili nell'acqua, la soprastante bianca costituita dall'alcool lanolinico. Per separare questo dal resto dei saponi, si decanta l'acqua e l'etere e si raccoglie il tutto sopra un filtro. Si torna a porre nell'estrattore la parte solida, si tratta con acido solforico diluito per scomporre i saponi e si agita di nuovo con etere. Gli acidi grassi liberi si disciolgono tutti nell'etere, e l'alcool lanolinico rimane sospeso tra i due liquidi. Si separa poi per filtrazione.

\* L'alcool cerilico passa colla colesterina ed isocolesterina, quando si tratta la prima volta con etere. Si separa per mezzo di cristallizzazioni frazionate dall'alcool, raccogliendo la porzione più solubile e successivo trattamento con carbone animale, che trattiene quel poco di sostanza bruna, che si forma quando si tratta con etilato sodico. Si ottiene così un corpo che non dà più le reazioni della colesterina e dell'isocolesterina. Il punto di fusione di esso è assai basso, e ciò potrebbe essere dovuto a piccola quantità di alcoli inferiori contenuti, ma esso è in massima parte costituito dall'alcool cerilico; e infatti basta cristallizzare due o tre volte dal cloroformio, per averlo alla stato di perfetta purezza. Allora si presenta perfettamente bianco e sotto forma di piccoli prismi riuniti. Seccato nel vuoto sull'acido solforico, si ebbe all'analisi il seguente risultato:

da gr. 0,2115 di sostanza si ebbero gr. 0,6352 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2713 di  $\text{H}_2\text{O}$ :  
quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}^{27}\text{H}^{50}\text{O}$
C =	81,93	81,82
H =	14,27	14,14

« Il suo punto di fusione 78°-79° e così il suo comportamento riguardo ai solventi e le altre proprietà fisiche, concordano perfettamente con quelle descritte per l'alcool cerilico.

« Dal cloroformio da cui era cristallizzato l'alcool cerilico, non ho potuto separare che poca quantità di una sostanza cerosa. Forse operando su maggior quantità di sostanze si potevano avere risultati migliori, ma ho creduto meglio tener dietro all'alcool lanolinico, e per averlo più spedatamente ho modificato il processo in modo da evitare il lungo lavoro dell'estrazione eterea dei saponi, trascurando di separare gli acidi della parte basica. Infatti se dopo la saponificazione, distillato l'alcool, si tratta addirittura con acido solforico diluito e si estrae con etere, questo porta in soluzione tutti gli acidi e gli alcoli insieme, mentre che l'alcool lanolinico resta indisciolto. In tal caso la estrazione eterea è resa molto più agevole, trattandosi di un liquido acido. Però una parte dell'alcool lanolinico passa in soluzione, essendo un poco solubile nella soluzione eterea dei corpi che l'accompagnano. Tuttavia è sempre in piccola quantità che si trova nella lanolina. Da 5 chilogrammi di questa, saponificata col metodo suddetto, si ottengono soltanto circa 50 gr. di alcool cristallizzato una sola volta dall'alcool etilico, in cui è pochissimo solubile a freddo. Per averlo poi perfettamente puro, bisogna ricristallizzarlo dall'alcool a 93° e quindi molte volte dal cloroformio, fino ad averlo completamente scolorato.

*Alcool lanolinico.*

« L'alcool lanolinico si presenta cristallizzato dal cloroformio sotto forma di polvere bianca, inodora. Lasciato per molto tempo in soluzione diluita nel cloroformio, si depone prendendo l'aspetto di concrezioni sferoidali. Osservato al microscopio non presenta struttura cristallina.

« Dissecato prima nel vuoto sull'acido solforico, poi riscaldato a 100° fino a peso costante, fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:

I da gr. 0,2094 di sostanza si ebbero gr. 0,5991 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,2453 di H<sup>2</sup>O  
 II " " 0,1452 " " " 0,4160 " " 0,1718 " "  
 III " " 0,1825 " " " 0,5228 " " 0,2173 " da cui  
 calcolando per 100 parti:

	trovato			calcolato per C <sup>12</sup> H <sup>24</sup> O
	I	II	III	
C =	78,02	— 78,13	— 78,13	78,26
H =	13,01	— 13,14	— 13,24	13,06

« L'alcool lanolinico è solubile a caldo nell'alcool, nella benzina e nel cloroformio, poco solubile a freddo, è insolubile nell'etere. Fonde tra 102°-104°.

« Non dà alcuna delle reazioni della colesterina ed isocolesterina, e non

ha numero di iodio. È insolubile nella potassa. Trattata con etilato sodico a caldo in parte si combina col sodio e il composto che ne risulta è insolubile nell'acqua. Trattando con acidi si riottiene l'alcool inalterato. È solubile a caldo tanto nell'acido acetico come nell'anidride acetica e da questi si ridpone a freddo, senza contrarvi combinazione e quasi completamente.

« Ho tentato di determinarne la grandezza molecolare col metodo ebullimetrico di Beckmann, ma l'alcool lanolinico non innalza per nulla la temperatura del cloroformio in cui faceva l'esperienza. Non si può neppure adottare il metodo della determinazione del punto di congelamento delle soluzioni, appunto per la sua poca solubilità a freddo in tutti i solventi.

« Riscaldato con acido bromidrico e con pentacloruro di fosforo, non ha dati buoni risultati, perchè gli acidi alogenati lo resinificano in gran parte.

« Composto benzoilico. — Si riscalda l'alcool con un eccesso di anidride benzoica a 200° circa per 2 ore in tubo chiuso. Si ottiene così una massa uniforme, bruna, che si lava prima con acqua per asportare l'acido benzoico e l'anidride rimasta inalterata. Disciogliendo poi in alcool e precipitando con etere, si ottiene l'etere benzoilico sotto forma di fiocchi bianchi che si separano per filtrazione.

« Disseccato a 100° fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:

da gr. 0,1731 di composto si ebbero gr. 0,5064 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,163 di H<sup>2</sup>O quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per C <sup>12</sup> H <sup>23</sup> OC <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO
C =	79,77	79,16
H =	10,52	9,72

« Tal composto si presenta sotto forma di una massa bianca, cerosa, solubile in alcool, insolubile in etere. Fonde tra 65° e 66°.

« Lasciato a sè per qualche tempo, subisce per l'azione dell'aria una scomposizione, diventa più untuoso e imbrunisce.

« Trattato con etilato sodico a caldo si scompone, dando nuovamente acido benzoico e l'alcool primitivo.

« Questo derivato benzoilico si può ottenere naturalmente anche trattando l'alcool con cloruro di benzoile, ma in tal caso, come si accennava sopra, si ha una profonda resinificazione dovuta all'acido cloridrico che si svolge nella reazione, cosicchè il reddito è quasi nullo.

#### *Acido lanolinico.*

« L'alcool lanolinico non viene quasi per nulla attaccato dal permanganato di potassio in soluzione alcalina. Invece si ossida molto facilmente con acido cromico.

« Gr. 5 di alcool furono posti in apparecchio a ricadere con grammi 200

di acido acetico glaciale è quindi vi si aggiunsero gr. 10 di acido cromico a piccole porzioni ed agitando continuamente. L'ossidazione incomincia di già a freddo e si completa facendo bollire per circa due ore. Distillato l'acido acetico a bagno maria nel vuoto, si ripiglia il tutto con acqua e si filtra. Sul filtro rimane la parte inalterata e il sale cromico dell'acido lanolinico. Per scomparire il sale si fa bollire con carbonato sodico; in tal modo passa in soluzione il sale sodico dell'acido. Si filtra nuovamente e si acidifica con acido solforico diluito. Si ottiene un precipitato fioccoso, bianco, che raccolto su filtro, si purifica disciogliendolo di nuovo in soda e riprecipitandolo. Infine se ne fa una soluzione nel benzolo e si precipita con etere di petrolio.

« Dissecato il prodotto nel vuoto sull'acido solforico e quindi riscaldato a 100°, fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:

I da gr. 0,1291 di sostanza si ebbero gr. 0,3185 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1222 di H<sup>2</sup>O  
 II " " 0,1296 " " " 0,3006 " " 0,1224 "

da cui si calcola in 100 parti:

trovato		calcolato per C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>3</sup>
I	II	
C = 67,29	— 67,47	67,29
H = 10,45	— 10,47	10,28

« L'acido lanolinico si presenta sotto forma di una polvere cristallina, bianca. È insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio, solubile in alcool, etere, cloroformio e benzina. Fonde tra 75° e 77°.

« È solubile nei carbonati alcalini. È anche disciolto dall'ammoniaca, ma basta scaldare leggermente o anche lasciare a se per qualche tempo, perchè man mano che l'ammoniaca si allontana, riprecipiti l'acido. Esso, come l'alcool lanolinico da cui deriva non ha numero di iodio.

« Sale di bario. — Si prende una quantità di acido pesata esattamente, vi si aggiunge un poco d'acqua e si tratta con una soluzione normale di soda; quando di questa si è aggiunta la quantità calcolata, l'acido è completamente disciolto. Trattando poi il liquido con leggero eccesso di cloruro di bario, si ottiene un precipitato bianco, che bisogna filtrare immediatamente alla pompa e lavare, perchè non si abbia assorbimento di anidride carbonica.

« Così preparato e dissecato nel vuoto, il sale di bario sembra che contenga una molecola d'acqua di cristallizzazione (1), che perde riscaldato a 150°. Infatti:

da gr. 0,1495 di sale si ebbe una perdita di gr. 0,0047 da cui:

trovato	calcolato per (C <sup>12</sup> H <sup>21</sup> O <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ba.H <sup>2</sup> O
H <sup>2</sup> O = 3,15	3,09

(1) Avendo poca quantità di sostanza, non ho potuto controllare la determinazione.

« Il sale disseccato a 150° fino a peso costante fu sottoposto all'analisi e si ebbero i seguenti risultati:  
da gr. 0,1606 di sale si ebbero gr. 0,2861 di CO<sup>2</sup>, gr. 0,1095 di H<sup>2</sup>O e gr. 0,0575 di carbonato di bario; da cui si calcola in 100 parti:

trovato	calcolato per (C <sup>12</sup> H <sup>21</sup> O <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ba
C = 50,78	51,15
H = 7,57	7,45
Ba = 24,82	24,33

Questo sale si presenta sotto forma di polvere bianca, pesante, insolubile completamente nell'acqua. Riscaldato non si fonde, ma si decompone.

« Mi sembra adunque che sia in tal modo ben caratterizzata la funzione alcoolica per mezzo del derivato benzoilico del nuovo corpo che si riscontra nella lanolina. Da parte sua il prodotto dell'ossidazione sta ad avvalorare quello che diceva in principio, che l'alcool lanolinico abbia un poco della natura della coleslerina. Infatti esso con acido cromatico fissa due atomi di ossigeno, appunto come fa la coleslerina ossidata con permanganato di potassio, la quale si trasforma nella triossicoleslerina. Questa è solubile nella potassa ed insolubile nell'ammoniaca. L'acido lanolinico oltre che nella potassa è solubile anche nell'ammoniaca; ma come abbiamo veduto il sale ammonico si decompone anche se si lasci a sè per qualche tempo ».

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio BLASERNA presenta la pubblicazione del Corrispondente RIGHI intitolata: *Sulle oscillazioni elettriche a piccola lunghezza d'onda e sul loro impiego nella produzione di fenomeni analoghi ai principali fenomeni dell'ottica*; una Memoria del dott. V. REINA sull'*Azimut assoluto di Monte Cavo sull'orizzonte della specola geodetica di S. Pietro in Vincoli in Roma*; e, a nome del Socio CREMONA una *Introduzione alla teoria matematica della elasticità* del prof. E. CESÀRO.

P. B.