

MEMORIAS  
DO  
**INSTITUTO OSWALDO CRUZ**

---

Tomo 37

Ano — 1942

Fascículo 2

---

**Sobre a isomerização do ácido Górlico ( $C_{18}H_{30}O_2$ ) \***

Humberto T. Cardoso

Instituto Oswaldo Cruz — Rio de Janeiro D. F.

Ao estudarmos as características físicas e químicas do ácido górlico dedicamos particular atenção às propriedades constitutivas decorrentes da presença da dupla ligação na cadeia lateral  $C_{12}$  e na posição  $C_7$ .

O início destas observações verificou-se quando da realização do trabalho em colaboração com Cole (4) e já publicado. Entretanto, as propriedades químicas não puderam ser bem investigadas pois sómente possuíamos pequena quantidade de ácido puro.

Entre as verificações que pensámos fazer estava a da possível isomerização do ácido górlico, a exemplo do ácido oleico, nas formas cis-trans. Isto porque, trabalhando com amostras quase puras, para economizar as puras, sempre que as fazíamos reagir com o ácido nitroso, obtínhamos produtos semi-sólidos de coloração avermelhada. Este fato que havia sido notado ao tempo do trabalho com Dr. Cole, apresentava-se com características especiais, parecendo indicar que, na realidade, o ácido górlico sofria uma transformação.

Teoricamente não se afigurava impossível tal fenômeno dada a presença da dupla ligação na cadeia retilínea lateral.

No intento de esclarecer melhor não só esse fato como também determinar outras constantes físicas e químicas do ácido górlico, procuramos aplicar-lhe os métodos já estudados, nesse particular, sobre o ácido oleico.

---

\* Recebido para publicação a 22 de abril e dado à publicidade em junho de 1942.

Entre esses, os mais efetivos, eram aqueles que isomerizavam pelo aquecimento em presença de S ou Se.

Com o enxofre a 1%, com água, em tubo fechado, nas melhores condições se obtinha a transformação de 50% do material empregado, além de produtos secundários de oxidação (5).

Usando o selênio metálico Bertram (1) conseguiu melhores resultados, atingindo a transformação cerca de 67% em ácido eláidico.

Apresenta ainda, este método, a vantagem de não ativar para-reações, podendo-se ao fim da operação separar facilmente o produto formado, do selênio metálico.

Experimentamos este método com ácido oleico puríssimo obtido de redistilação do ácido oleico puríssimo de Merck, no aparelho de Podbielniak.

O rendimento obtido foi de 71,5% e o ácido eláidico produzido pode ser facilmente separado por cristalização fracionada a baixa temperatura, em álcool a 85%.

Bem sucedidos no ácido oleico aplicamos a mesma técnica ao ácido górlico, repetindo algumas vezes a operação e mesmo, prolongando o tempo de aquecimento.

Entretanto, nenhuma transformação notou-se no ácido górlico. Tanto no caso do ácido oleico como no do ácido górlico as constantes físicas e químicas foram determinadas antes e depois das operações. No ácido oleico pode-se verificar facilmente a alteração dos pontos característicos e mesmo, do parâcora, coisa aliás já referida na literatura científica por Seméria e Ribotti-Lissoni (6).

No ácido górlico, ao contrário, todas as características mantiveram-se inalteradas não se encontrando apoio para afirmar que se tinha dado qualquer transformação.

### PARTE EXPERIMENTAL

As amostras empregadas na verificação em estudo, foram as seguintes: ácido górlico, redistilado da amostra 29-B, frações n.º 4 e n.º 5, na pressão de 10 mm. Características:  $[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C.}} = + 60^{\circ}$ , I.I. = 173.3 (Hanus); ácido oleico: Redistilado a 10 mm. da 2 fração da distilação 42 A. I.I. = 90.3.

Trabalhamos com amostras de 2 gramos em aparelhos de 10 cc. de capacidade, com a forma de um Erlemmeyer. Esse frasco era tampado por meio de uma rolha de borracha pura atravessada por um tubo de vidro que se ligava a uma torneira de 3 vias e destinado à substituição do ar pelo nitrogênio e por um termômetro fino com hulbo curto mergulhado no líquido.

O selênio era do tipo técnico, em pó e de fabricação alemã Hain. Empregou-se misturado aos ácidos na proporção de 0,5%, conforme o método original de Bertram.

Uma vez preparado o aparelho retirava-se o ar e em seu lugar se admitia nitrogênio.

Em placa elétrica aquecia-se então o aparelho por cerca de 10 horas a 220°C..

No caso do ácido oleico, ao resfriar-se, a mistura já se mostrava semi-solidificada, a cerca de 30°C.. Uma cristalização em álcool a 85%, forneceu um produto branco com p.f. 40°C..

Ao fim de algumas recristalizações, no mesmo solvente, obteve-se um corpo branco, em palhetas brilhantes, com p.f. 49.5°C..

Misturado com o ácido eláidico comercial de p.f. 50° não mostrou alteração.

Uma vez verificado o método com o ácido oleico empreendemos, pela mesma técnica, a transformação do ácido górlico.

Entretanto, mesmo elevando o número de horas de aquecimento, não foi possível obter a menor alteração das propriedades do ácido górlico.

Foram controlados o ponto de fusão 6°C., o poder rotatório específico  $[\alpha]_{D}^{25^{\circ}\text{C.}} = 60^{\circ}6$ , I.I. 178.1 (Hanus).

Como no caso do ácido oleico, Seméria e Ribotti-Lissoni (6) houvessem encontrado um abaixamento no parâcora quando passava à forma *cis*, fato confirmado indiretamente pelas observações de Kipperman sobre a diminuição da tensão superficial das soluções dos sabões do ácido elaidinizado, em vários solventes, era indicada a determinação dessa constante física. Os valores iniciais,  $\gamma 25^{\circ}$  (dinos/cm.) = 37.6 P 25° = 732.2 apresentaram-se depois da operação com os valores médios de  $\gamma = 37,7$  e P = 731,8, (3).

As diferenças não podem ser levadas em conta de qualquer alteração nos primeiros valores.

Assim somos levado a acreditar que as reações notadas com o ácido nitroso não devem corresponder a transformações do ácido górlico mas expressamente ao ácido oleico que o acompanhava como impureza, dificilmente separável.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 BERTRAM, S. H.  
1936 Chem. Weekbland, 33. 3-5 (1936) in C.A. 30:3405.
- 2 CARDOSO, H. T.  
1940, Acta Medica, 6, (5), 275.

- 3 CARDOSO, H. T.  
1941 *Rev. Bras. Biol.*, 1, (1) 75-79.
- 4 COLE, H. I. e CARDOSO, H. T.  
1938 *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 612.
- 5 RANKOFF, G.  
1931 *Ber.*, 64B, 619-21.
- 6 SEMERIA, G. B. e RIBOTTI-LISSONI, G.  
1930 *Gaz. chim. ital.* 60, 862.

### SUMMARY

The present note describes the results of the investigation concerning the possibility of the isomerization of Gorlic acid.

Gorlic acid has been isolated on 1938 by Cole & Cardoso (1) and since then a few experiments have been made regarding its particular biological properties.

During such researches it was noted a reaction with nitrous acid, similar to that of oleic acid, which has been mentioned on previous paper (6).

Using the Bertram selenium method it has been possible to show that gorlic acid would not change to an isomeric form, i.e., no evidence of "elaidinization" was found.

The reaction with nitous acid can be explained by the impurification due to the presence of oleic acid in a very small amount which could not been removed from gorlic acid.

---