

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

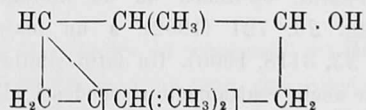
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri* (1). Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Come indica il titolo della presente Nota, esiste più di un alcool tanacetilico. Nel 1892, Wallach (2) isolava dall'olio essenziale di thuja una frazione di natura chetonica, il « thujone », e, riducendo questo con sodio ed alcool etilico, otteneva una sostanza bollente a 210-212°, della composizione C₁₀H₁₈O, l'« alcool tujico ». Quasi nel medesimo tempo, un alcool secondario rispondente alla stessa formula veniva ottenuto da Semmler (3), trattando nello stesso modo un chetone isolato puro dall'olio essenziale di tanacetone, ossia, riducendo il « tanacetone »; e, successivamente, « alcool tanacetilico » veniva pure ottenuto dallo stesso Autore per riduzione del sabinolo con sodio e alcool amilico (4), e da Haller e Martine (5) per riduzione del tanacetone secondo il metodo di Sabatier. Non occorre poi dire che si è scoperto alcool tanacetilico in diversi olii eterei, sia allo stato libero, sia sotto forma di eteri composti (acetico, isovalerianico, e, probabilmente, anche palmitico) (6); ed infatti, avuto riguardo alla diffusione del corrispondente composto chetonico, il tanacetone, lo stato naturale dell'alcool tanacetilico appare ovvio, essendo tale alcool, nell'attività fisiologica delle piante, semplicemente un precursore del tanacetone (7).

Questi alcoli tanacetilici di diversa provenienza mostrano tutti le proprietà di altrettanti alcoli secondari; p. es., ossidati con acido cromico, rigenerano tanacetone, ed il loro contegno è tale che ad essi, specialmente per le ricerche di Semmler (8), devesi attribuire la formula di struttura seguente:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) *Annalen*, 272, 109 (1892).

(3) *Berichte*, 25, 3344 (1892).

(4) *Berichte*, 33, 1459 (1900).

(5) *Compt. rend.* 140, 1298 (1905).

(6) Schimmel & Co, Sch. 1897, I, 51; Jeancard e Satie, *Bl. III*, 31, 478 (1904).

(7) Specialmente dalle osservazioni di Charabot (*Compt. rend.* 130, 923; *Bl. III*, 23, 474, 1900) a questo riguardo risulta infatti, che, in generale, in una prima fase, nel periodo, cioè, più rigoglioso dell'assimilazione e dell'accrescimento, ha luogo, nelle parti verdi della pianta, la formazione degli alcoli terpenici e di quei prodotti di trasformazione che si formano da essi per eliminazione di acqua (eteri composti, e terpeni). La formazione di aldeidi e di chetoni avviene in un secondo periodo dell'attività vitale, allorché i processi respiratori prevalgono su quelli di assimilazione.

(8) *Berichte*, 25, 3344; 27, 895; 33, 275; cfr. inoltre W. Semmler, *Die atherischen Oele*, III Bd. pag. 143 (1906).

alcooli tanacetilici isomeri, e questa ipotesi ha ricevuto poco tempo dopo, da più lati, una conferma sperimentale, specialmente dalle ricerche di Tschugaeff ⁽¹⁾ sui tujeni. Facendo agire sul sale sodico dell'alcool tanacetilico (dal tanacetone) solfuro di carbonio e joduro di metile, Tschugaeff ottiene un derivato xantogenico, come sciroppo un po' colorato in azzurro, che non si può avere allo stato cristallizzato, e che deve però costituire un miscuglio di due xantogenati, perchè nella sua distillazione secca prendono origine due diversi idrocarburi terpenici (in cui è rimasto intatto il nucleo tanacetone), un tanacetone levogiro (α), ed un tanacetone isomero destrogiro (β).

Ad onta di ciò, nella letteratura dell'alcool tujlico non si trova menzionato alcun tentativo diretto alla separazione dei due alcooli isomeri dai quali, per lo meno, dovrebbe risultare il prodotto di riduzione del tujone (il chetone dall'olio di tuja) e, rispettivamente, del tanacetone (il chetone dall'olio di tanaceto).

Come è noto dalle esperienze di Arth col mentolo ⁽²⁾, e di Stephan col geraniolo ⁽³⁾, un metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcooli terpenici è quello che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica. Dai ftalati (acidi), per saponificazione, si ricavano gli alcooli puri. Ora è curioso osservare che questo metodo trovasi indicato in Semmler ⁽⁴⁾ anche per l'alcool tanacetilico: volendosi — dice l'Autore — depurare in modo speciale l'alcool tanacetilico, lo si deve trasformare in ftalato acido, ecc. Tuttavia un simile etere non viene più oltre menzionato, ed anzi, a proposito degli eteri composti dell'alcool tanacetilico, Semmler osserva che essi non possono ottenersi in modo così semplice, come ad es. pel mentolo, per riscaldamento, cioè, dell'alcool con le anidridi; « si verificano nel caso dell'alcool tanacetilico delle reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano rotture del nucleo, ed inoltre si verifica facilmente eliminazione d'acqua, e per questo motivo gli eteri composti dell'alcool tanacetilico sono stati poco studiati ».

In verità, come ebbi subito ad accorgermi in alcuni saggi preliminari, i caratteri dell'etere, o meglio degli eteri, così come essi si ricavano direttamente dal prodotto di riduzione del tanacetone trattato con anidride ftalica, invitano poco allo studio: il prodotto grezzo si presenta dapprima come massa semifluida, appiccaticcia, che solo per lungo riposo sotto acqua gradatamente indurisce (p. f. 70-80°), e che nemmeno allora si presta alla cristallizzazione, essendo molto solubile nella maggior parte dei solventi organici.

Ciononostante, io sono stato del parere che a questa inattesa quanto sgradita complicazione dovevano contribuire non solamente i motivi indicati

⁽¹⁾ Berichte, 33, 318; 34, 2276; 37, 1481 (1900-1904).

⁽²⁾ Ann. Ch. Phys. VI, 7, 483.

⁽³⁾ Journ. f. prakt. Ch. II, 60, 248.

⁽⁴⁾ Die aetherischen Oele, III Bd. pag. 134, 137.

in tesi generale da Semmler, ma altresì, e forse in modo precipuo, il fatto che l'alcool tanacetilico di partenza non è una sostanza unica, bensì una miscela di almeno due alcoli tujlici isomeri. In conseguenza, il prodotto di reazione con l'anidride ftalica deve necessariamente costituire una miscela, e una miscela per lo meno altrettanto complessa, costituita, cioè, da almeno due ftalati, analogamente come il derivato xantogenico ottenuto da Tschugaeff è da riguardarsi come un miscuglio di due xantogenati.

Ragioni di analogia fanno però supporre, nel miscuglio dei ftalati, una notevole preponderanza dell'etere destrogiro, e per ciò il trattamento, a cui nelle mie successive esperienze ho sottoposto i ftalati anzidetti, consisteva in una serie sistematica di frazionamenti, i quali, da principio, erano solo delle precipitazioni frazionate, e in seguito, quando il prodotto era già meno impuro, erano addirittura delle cristallizzazioni reiterate. In questo procedimento serviva poi da criterio, come è naturale, non soltanto il punto di fusione del prodotto depurato, ma ancora il suo potere rotatorio.

Come sarà più minutamente descritto in seguito, io sono giunto così ad un etere destrogiro dal p. f. 120°, che, non solo nella sua composizione corrisponde alla formula di un ftalato acido di tuile $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$, ma che deve, inoltre, considerarsi come sostanza unica, giacchè, comunque ricristallizzato, non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico. Per saponificazione di questo etere doveva ottenersi allora un alcool *d.* tanacetilico puro, e difatti l'alcool che io ne ho ricavato (per trattamento con potassa alcoolica), e che si differenzia subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato $[\alpha]_D = +114^\circ,67'$, possiede i caratteri di sostanza unica. Da esso, per trattamento con anidride ftalica, si perviene, senza formazione di prodotti secondari, direttamente allo ftalato acido suddetto, fusibile a 120°, e, per ossidazione con acido cromatico, ad un prodotto chetonico il quale deve essere puro β -tujone, giacchè con semicarbazide fornisce direttamente il rispettivo semicarbazone puro.

Il procedimento da me seguito si presta dunque assai bene all'isolamento di un puro alcool tanacetilico destrogiro, ed una prova ulteriore che con esso è veramente realizzata la separazione del detto alcool da un isomero ottico, la si ha nei caratteri dell'etere ftalico che mano mano si lascia indietro nella depurazione del prodotto grezzo, finchè non si ottiene lo ftalato fusibile a 120°. Difatti, eliminando tutto il solvente dalle acque madri riunite (di precipitazione e di cristallizzazione) dello ftalato acido suddetto, e saponificando il prodotto residuale, ormai incristallizzabile, si ricava un liquido bollente a 206-209°, il cui potere rotatorio specifico non è solo diverso da quello del predetto alcool *d.* tanacetilico puro, ma più basso anche di quello posseduto dall'alcool tuilico di partenza. Ora, poichè in questo nuovo prodotto, avuto riguardo alla sua provenienza, deve in parte essere contenuto anche l'alcool *d.* tuilico di $[\alpha]_D = +114^\circ,67'$, così il suo potere rotatorio tanto

basso deve interpretarsi ritenendo che nelle acque madri suddette si sia accumulato mano mano tutto l'etere ftalico corrispondente ad un alcool tuilico meno fortemente destrogiro di quello da me caratterizzato, se pure non addirittura levogiro.

Questo risultato è poi in perfetto accordo con quello a cui giunse Wallach nella ricerca sul tuione dall'olio di tanaceto, avendo potuto questo Autore dimostrare che la parte bollente a 200-202° dà un semicarbazone, che, sostanzialmente è il semicarbazone del β -tuione. Similmente, nell'alcool tuilico proveniente dalla riduzione del tanacetone, con $[\alpha]_D$ mai superiore a 69°,49' *predomina*, secondo la mia ricerca, l'alcool *d*.tanacetilico di $[\alpha]_D = +114°,67'$, che potrà chiamarsi anche β -tuilico, e per ciò, nel trattamento sopra descritto con anidride ftalica, e nella precipitazione o cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, l'alcool isomero (che si potrà chiamare α , senza per ciò pronunziarsi sul segno della sua deviazione ottica) resta mano mano indietro, come ftalato, nelle acque madri.

Io spero di potere ben presto caratterizzare anche questo isomero, servendomi — se sarà il caso — anche di altre anidridi, e a questo fine mi propongo di utilizzare come materiale di partenza non più il chetone dall'olio di tanaceto, bensì quello dall'olio di tuja (1).

Chimica. — *Sopra alcuni derivati di un alcool d-tanacetilico.*
Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Materiale di partenza. — Dall'olio di tanaceto (2) venne isolato, attraverso il composto bisolfittico, del tanacetone (3) bollente a 201°, e da questo, per riduzione con sodio e alcool etilico (4), ricavai un alcool tanacetilico che aveva i seguenti caratteri: p. eb. 206-209°; $d_{20} = 0,925$; $n_D = 1,4635$; $[\alpha]_D = 69°,49'$.

Ftalato acido di β -tuile. — Dopo svariati tentativi diretti alla preparazione di un prodotto possibilmente puro, trovai che il seguente procedi-

(1) Come ho già indicato, secondo le esperienze di Wallach, l'olio di tuja contiene sostanzialmente α -tujone, e quindi, teoricamente almeno, un alcool tujlico con forte preponderanza dell'isomero ottico sopra cennato, dovrebbe ricavarsi appunto riducendo la frazione chetonica dall'olio di tuja; in pratica si dovrebbe però escludere almeno la riduzione con sodio ed alcool, giacchè, secondo le osservazioni di Wallach, l' α -tujone con potassa alcoolica è in parte trasformabile in β -tujone, e, per l'appunto, riducendo l' α -tujone con sodio e alcool, si avrebbe, secondo Wallach, un alcool tuilico, che, ossidato (con CrO_2) fornisce sostanzialmente β -tujone. Io mi riservo per ciò di ridurre l' α -tujone secondo il metodo generale di Sabatier.

(2) della Casa Schimmel & C°. Leipzig.

(3) Semmler, Berichte 25, 3343 (1892).

(4) Semmler, ibidem p. 3344-5.