

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

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_3) 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.

mento è il più opportuno. Gr. 10 di alcool tanacetilico, sciolti in 40-50 cmc. di etere petrolico (p. eb. 60-70°), si riscaldano a ricadere con un leggero eccesso di sodio metallico in nastri (gr. 2 invece di gr. 1,5), per la durata di 12-16 ore, e dopo questo tempo la soluzione di tujlato sodico, decantata dall'eccesso di metallo, si fa gocciolare sulla quantità teorica di anidride ftalica (gr. 9,6) che è sospesa in 300-400 cmc. di etere petrolico. Si agita energicamente, finchè l'aggiunta è completa, e si lascia quindi in riposo. Dopo 48 ore, si tratta il prodotto della reazione con 300-400 cmc. di acqua lievissimamente alcalina per idrato sodico, e in tal modo si asporta, in forma di sale sodico, la massima parte dell'etere ftalico acido, assieme a una piccolissima quantità di alcool tanacetilico inalterato. Il liquido alcalino si lava perciò dapprima con etere petrolico, e successivamente si acidifica con acido solforico diluito. Esso diviene allora lattescente, e lascia separare ben presto una sostanza oleosa, gialliccia, che solo dopo prolungato riposo sott'acqua (per lo più 24 ore) si rapprende in massa solida, il cui punto di fusione si eleva gradatamente fino a un massimo di 70-80°.

Questo derivato ftalico dell'alcool tanacetilico è evidentemente un miscuglio di parecchi eteri, e, analizzato tal quale, non mi diede nessuna volta numeri buoni, e nemmeno sempre coincidenti. Del resto, potei subito osservare, che, sottoponendo tale derivato ai soliti processi di depurazione, ed applicando più volte la stessa tecnica ai prodotti successivi, il punto di fusione si elevava di alquanti gradi da un prodotto all'altro. Stante la notevole solubilità del derivato ftalico grezzo nel maggior numero dei comuni solventi organici, trovai però preferibile effettuare le prime depurazioni sciogliendo il prodotto nella quantità strettamente necessaria di benzolo, ed aggiungendo poscia, alla soluzione benzolica, un forte eccesso di etere di petrolio.

Ripetendo un paio di volte questo trattamento si ottiene già un prodotto con punto di fusione sopra 100°, e, cristallizzando quest'ultimo da etere petrolico bollente, si ricava infine una bella sostanza, a ciuffetti di aghi bianchi, il cui punto di fusione, sito a 120°, ed il cui potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = +91^{\circ},27'$, non si alterano nè per trattamento della soluzione benzolica concentrata con etere di petrolio, nè per cristallizzazione ulteriore da quest'ultimo solvente, o ancora dall'alcool. Tale sostanza diede all'analisi i numeri teorici per un ftalato acido di tujle:

Gr. 0,1842 diedero gr. 0,1234 di H₂O e gr. 0,4822 di CO₂.

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₂₂ O ₄
C %	71,38	71,52
H %	7,43	7,27

Gr. 1,0956, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm., $\alpha_D = +2^{\circ},00$, donde $[\alpha]_D = 91^{\circ},27'$.

In armonia con la composizione di ftalato acido stanno anche i risultati da me avuti nell'analisi di parecchi sali.

Ftalato di tujle e argento. — Dallo ftalato acido di tujle, e nitrato d'argento, dopo di aver neutralizzata la soluzione acquosa con la quantità teorica di ammoniaca. Precipitato bianco, voluminoso, che, allo stato secco, si scioglie prontamente in benzolo, e se ne separa per aggiunta di alcool metilico P. f. 85-86°.

Gr. 0,230 di sale secco diedero gr. 0,060 di Ag metallico.

	Trovato	Calcolato per Ag OOC. C ₆ H ₄ . COOC ₁₀ H ₁₇
Ag %	26,08	26,40

Ftalato di tujle e calcio. — Con acetato di calcio, dalla soluzione dello ftalato acido neutralizzata con ammoniaca; precipitato, che cristallizza dall'acqua bollente in piccoli e soffici aghi bianchi.

Gr. 0,5182 di sale diedero gr. 0,0466 di CaO.

	Trovato	Calcolato per caOOC. C ₆ H ₄ . COO ₁₀ H ₁₇
Ca %	8,99	8,72

Ftalato di tujle e stricnina. — Da quantità equivalenti di etere ftalico acido e di stricnina, sciolte in alcool assoluto, per aggiunta di molto etere. Grossi aghi lucenti. Rieristallizzato dall'alcool diluito, e seccato nel vuoto sopra acido solforico, mostra il p. f. 177-178°.

Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,1454 di H₂O e gr. 0,6018 di CO₂.

	Trovato	Calcolato per C ₆ H ₄ (COOC ₁₀ H ₁₇)(COOH.C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂)
C %	73,2	73,7
H %	7,2	6,77

Gr. 1,7664 di sale, sciolti in 100 cmc. di benzolo, diedero, in tubo da 2 dm., $\alpha_D = 1^{\circ},18'$, donde $[\alpha]_D = 36^{\circ},78'$.

Alcool β -tujlico. — Gr. 15 di puro ftalato acido di tujle, fusibile a 120°, furono sciolti in 70 cmc. di potassa alcoolica, e la soluzione venne riscaldata una mezz'ora a bagnomaria. Dopo aver distillato la massima parte dell'alcool etilico, si diluì il residuo con molta acqua, e si scacciò il prodotto distillando in corrente di vapore. Questo nuovo alcool tujlico fu ben disseccato con carbonato potassico, e sottoposto quindi alla distillazione. Passò interamente a 206°. Liquido oleoso, limpido, di odore caratteristico: $d = 0,9229$; $n_D 16^{\circ} = 1,4625$; α_D (in tubo da 1 dm.) $+ 105,50'$, donde $[\alpha]_D = 114^{\circ},67'$.

Trattando tale alcool con anidride ftalica, nel modo sopra indicato per il prodotto di riduzione del tanacetone, si ottiene direttamente lo ftalato acido puro sopradeseritto; infatti, acidificando la soluzione alcalina con acido solforico, si precipita in questo caso una polvere cristallina bianca, che, lavata

con acqua, e seccata nel vuoto, mostra il p. f. 120°. Questo nuovo alcool tujlico destrogiro è da considerarsi dunque come una sostanza unica, e ciò è ulteriormente confermato — come già rilevai — da ciò, che il corrispondente chetone, ottenuto mediante acido cromico nel consueto modo, fornisce un semicarbazone, i cui caratteri sono quelli trovati da Wallach (1) per il puro semicarbazone del β -tujone. P. f. 174-175°. Gr. 1,0816 di sostanza, sciolti in 100 cmc. d'alcool assoluto, diedero, in tubo lungo 2 dm, $\alpha_D = 4^\circ,46'$, donde $[\alpha]_D = +220^\circ$.

Botanica. — *Sulla fioritura autunnale nell'Olea Europaea* L. Nota del dottor C. CAMPBELL, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Esperienze sulla disinfezione delle piante*. Nota dei dott. L. DANESI e M. TOPI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Durante le ricerche sulla fillossera in Sicilia, abbiamo continuate le esperienze sulla disinfezione delle piante, intraprese da molto tempo da uno di noi (Danesi) all'Elba, alle Tremiti ed in parte anche nel laboratorio antifillosserico di Fauglia.

Gli scopi principali che ci proponevamo erano:

1) sperimentare l'azione dei vari metodi di disinfezione sull'uovo d'inverno (tali esperienze non erano state potute eseguire precedentemente per mancanza di materiale adatto);

2) sperimentare l'azione insetticida dei vapori della piridina, sulla quale uno di noi (Danesi) aveva richiamato l'attenzione, ed esperimentarne in pari tempo i suoi effetti sulla vegetazione.

I metodi di disinfezione usati furono:

1°. l'immersione per cinque minuti nell'acqua a 55° C.;

2°. l'immersione, pure per cinque minuti, in una soluzione di solfato di rame all'1%, alla medesima temperatura (2);

(1) Annalen, 336, 267 (1904).

(2) Ambedue questi metodi sono stati oggetto da parte di Danesi di replicate esperienze, ed i risultati furono in parte pubblicati in una recente Nota comunicata alla R. Accademia dei Lincei.

La soluzione di solfato di rame è stata anche sperimentata dal prof. Ruggeri, direttore dei vigneti sperimentali di Messina, che ne pubblicò i risultati nel Bollettino ufficiale del Ministero d'Agricoltura.