

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

trale dà una guaina, formata dai fasci e da cellule a parete fortemente ispessite che li accompagnano. Il centro del caule è un normale midollo.

L'essenza si trova nelle cellule epidermiche in quantità notevole, ed in alcune delle cellule del sottostante parenchima. Tutti i vasi che sono immersi in questo o che ne sono fuori, danno la reazione dell'essenza che si presenta colle solite goccioline. Nella regione più esterna del floema, nei fasci fibrovascolari, dà la reazione dell'essenza.

La stessa reazione è data pure da altri piccoli vasi che di questi fasci fanno parte.

In complesso, la quantità dell'essenza nella pianta non è molto grande. Essa si trova specialmente nelle regioni a funzione assimilatrice, non sempre nell'epidermide, manca nei tessuti che fungono da magazzino di riserva. Esiste un vero sistema circolatorio dell'essenza, costituito da vasi di non grande sezione, che decorrono regolarmente nella pianta, parallelamente all'asse principale, ma che pare non sbocchino all'esterno.

Tecnica microchimica seguita. — Le sezioni si fecero in verde, mediante inclusioni in midollo di sambuco, con un microtomo a mano, tipo Fiori-Koristka.

I preparati sono inclusi in gelatina glicerinata, che si presta assai bene per questi generi di lavori. Per le reazioni specifiche, rimandiamo alla Nota precedente, sul *Bupleurum fruticosum*.

Chimica. — *Essenza della Santolina. Santolina Chamaecyparissus* L. (1). Nota I di L. FRANCESCONI e P. SCARAFIA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La santolina *Chamaecyparissus* L. appartiene alla famiglia delle composite. Volgarmente è chiamata *Santolina*, *cipresso degli orti*, *crespolina*. È pianta perenne, suffrutticosa, medicamentosa, ornamentale, da piena terra.

Ha foglie completamente sviluppate, a denti lunghi al più due millimetri in 4 o 6 file ed in piani differenti. Fiori gialli o cedrini, in infiorescenze a capolino.

Cresce nei luoghi aridi, sassosi e, per lo più, calcarei, della regione mediterranea e submontana in Liguria, Toscana, presso Viterbo, nell'Abruzzo, nel Salernitano, in Sardegna, in Corsica e in Sicilia. Si coltiva nei giardini per fare i bordi alle macchie ornamentali.

Si moltiplica per seme e per talea. Odore penetrante.

È usata come insettifuga, specialmente per allontanare le tarme dagli abiti e dalla biancheria.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Localizzazione dell'essenza. — Lo studio della localizzazione fu fatto specialmente nel caule e nelle foglie fresche.

I preparati, tutti da materiale fresco, furono trattati con i soliti reattivi delle essenze: *Acido osmico*, in soluzione dall'1,5 al 3%; *Soluzione di Fe Cl₃*; *Soluzione idroalcolica di Sudan III*. Con gli stessi reattivi si fecero saggi sull'essenza integrale estratta dalla pianta, a titolo di controllo.

Risultati migliori si ottengono con l'acido osmico, che per azione dell'essenza dà una caratteristica colorazione nera, dovuta alla precipitazione di osmio metallico.

Dalle osservazioni eseguite, risulta:

Il caule della santolina è di una struttura caratteristica, per l'abbondanza dei tessuti collenchimatici che contribuiscono a renderlo resistente. Il cilindro corticale è distinto da quello centrale da un cambio ben differenziato, decorrente fra due strati di cellule collenchimatiche, in cui sono immersi i fasci fibro-vascolari. Il cilindro corticale ha un'epidermide coperta da numerosissimi peli ramificati, pluricellulari, sterili per la massima parte.

Vi sono dei peli glandulari formati da grosse cellule a contenuto granulare, con gocciole oleose, sostenuti da cellule che sporgono alquanto dallo strato epidermico più estremo.

Questi peli si colorano intensamente con i reattivi indicati e fungono da glandole escrettrici. Se ne notano alcuni conservanti la forma di coppa, vuoti all'interno, costituiti cioè dalla sola membrana cellulare. Questi, naturalmente, non danno alcuna reazione.

L'epidermide è coperta da uno strato distinto di cutina, che ne segue tutte le anfrattuosità. Con i reattivi soliti la cutina assume una discreta colorazione, la quale, secondo lo Charabot, più che all'essenza è dovuta ai grassi contenuti nella cutina stessa.

Le cellule epidermiche, che hanno una membrana alquanto ispessita, e una sezione rettangolare, danno una reazione negli strati medi; nessuna reazione in quelli sottostanti, che non contengono essenza.

Nella regione floematica dei fasci vascolari, e in qualche raro caso anche nello xilema, si nota qualche areola che reagisce; probabilmente si tratta di vasi che contengono l'essenza. La reazione manca assolutamente nella zona del cambio.

Il cilindro centrale è formato di cellule collenchimatiche nella parte esterna e, nella interna, di cellule grandi e vuote costituenti un midollo ben distinto.

In complesso la quantità di essenza contenuta nel caule è piccola.

Al contrario l'essenza si trova in notevole quantità nelle foglie. Queste hanno una struttura piuttosto anormale. Non essendo laminari, i tessuti non sono così differenziati come nelle foglie ordinarie. Tuttavia si distingue in

esse un'epidermide, soprastante ad un tessuto a palizzata abbastanza ben definito, formato di cellule allungate e cilindriche, ricchissime di cloroplasti.

Sotto al tessuto a palizzata, verso il centro della foglia, comincia un parenchima lasso, spugnoso, a cellule irregolari, delimitanti delle cavità notevoli.

Tra questi tessuti sta il sistema vascolare, con nettissimi tubi a spirale e punteggiati, e con qualche tubo cribroso.

Le cellule epidermiche sono spesso fornite di peli sterili o glandulari. Queste cellule contengono moltissima essenza, a giudicarne dalla colorazione che assumono con i vari reattivi; colorazione intensa danno ancora le cellule del tessuto a palizzata; debole, invece, quelle del tessuto lasso sottostante.

Nella regione dei fasci fibro-vascolari si notano grandi zone, di solito allungate, parallele ai vasi stessi, piuttosto regolari nei contorni, e che danno le reazioni caratterizzanti l'essenza. Probabilmente si tratta di vasi escretori o circolatori, che sotto l'azione del rasoio sezionatore si dilatano, versando il contenuto; ed infatti in alcuni preparati, ottenuti senza che il rasoio toccasse i vasi, questi si sono notati colorati intensamente e con la caratteristica forma di vasi decorrenti a leggera spirale, con accrescimenti centripeti della membrana, di forma un po' dissimile da quella degli accrescimenti dei vasi comuni.

Probabilmente questi vasi di forma caratteristica costituiscono un sistema circolatorio speciale dell'essenza; non esclusivo, peraltro, perchè anche vasi comuni scalariformi danno le reazioni dell'essenza.

Riepilogando, l'essenza è localizzata specialmente nei tessuti epidermici e nel palizzata delle foglie, tessuto, come sappiamo, a funzione essenzialmente assimilatrice.

Estrazione della essenza. — Per l'estrazione della essenza si usava un comune alambicco della capacità di 15 litri circa.

Riempita la caldaia di Santolina, previamente tagliata, nei fusti, in frammenti grossolani, si aggiungeva acqua sino a due terzi di altezza del recipiente (circa 8 litri per 5 o 6 chilogrammi di Santolina). Il distillato lo si raccoglieva in una boccia fiorentina; durante l'estrazione si aggiungeva periodicamente acqua calda, sino all'esaurimento della pianta. L'ultima fu fatta invece in corrente di vapore, alla pressione di atmosfere $1\frac{1}{2}$. L'estrazione avvenne in minor tempo, ma con identica resa.

La prima fu fatta nel febbraio del 1909. Da kg. 2 di santolina in piena vegetazione, si ottennero cc. $8\frac{1}{4}$, pari a gr. 7 di essenza (resa 3,5 ‰): l'essenza si presentava con un colore giallo aranciato molto chiaro; insieme distillò una piccola quantità di paraffina in laminette bianche. In una seconda, eseguita nell'aprile su kg. 8 di santolina, si ottennero gr. 18 di essenza (resa 2,25 ‰). In una terza, dal 1° al 10 giugno, da 50 kg. di santolina, ben pulita ed esente da seccumi, ma non nel migliore periodo di

sviluppo, si ottennero 170 cc. di essenza, pari a 148 grammi (resa 2,96 ‰). L'essenza aveva gli stessi caratteri delle precedenti; peraltro si notò un aumento abbastanza rilevante nelle quantità di paraffina. Una quarta estrazione fu del luglio 1910; la santolina non aveva ancora fiorito, e si presentava rigogliosa e veramente bella. Da kg. 34 distillarono cc. 450 di essenza, pari a 400 grammi (resa 11,5 ‰); l'essenza era limpida, di un giallo cetrino chiaro, meno carico delle precedenti. La quantità di paraffina era ridotta al minimo. La santolina adoperata nelle precedenti estrezioni proveniva dai giardini di Cagliari, ed era quindi coltivata.

Finalmente una quinta, l'ultima, del settembre 1910, fu fatta su santolina selvatica di Laconi, alquanto magra, appassita e già fiorita; estratta con corrente di vapore, kg. 60 dettero cc. 140, pari a 119 grammi (resa 1,98 ‰) di essenza colorata in giallo aranciato molto carico, e quantità notevole di paraffina.

Caratteri fisici. — L'essenza greggia è colorata del giallo citrino pallido al giallo arancione più o meno carico, a seconda del periodo della vegetazione e della qualità della pianta. Prima di essere rettificata, manifesta un odore caratteristico, penetrante, ed irritante le mucose, odore che ricorda in parte quello della menta, ma che più somiglia a quello della canfora del Giappone. Ridistillata in corrente di vapore, si scolora, perde l'odore irritante disgustoso, per assumere più nettamente il canforico, che si rivela in special maniera sulla carta da filtro imbevuta di essenza. Così purificata, se ne eliminarono le tracce di umidità con solfato sodico secco, e se ne determinarono la densità ed i poteri rotatori specifici.

DATA della estrazione	Resa ‰		Peso sp. ridotto a 15°	POTERE ROTATORIO			
	in vol.	in peso		Dev.	Lung.	solv.	α_d —
Febbraio 1909 . . .	4	3.5	0,8715	3°	20 cm	sol. al. cc. 9.12	16° 43
Aprile " . . .	2.60	2.25	0,8746	1.96	20 "	id. cc. 4.93	18° 04
Giugno " . . .	3.40	2.96	0,8704	10.15	10 "	integr.	11° 66
Luglio 1910	13.2	11.50	0,8732	20.3	20 "	integr.	11° 74

Delle proprietà fisiche della essenza la densità si mantiene abbastanza costante nella santolina coltivata, durante l'intero periodo di vegetazione. Il potere rotatorio specifico che in soluzione alcolica è diverso che nella essenza integrale, e varia colla diluizione raggiunge il valore più piccolo nel periodo di fioritura.

Emerge oltre a ciò una grande differenza nel rendimento in essenza fra la santolina del luglio e quella degli altri periodi di vegetazione molto precedenti o successivi a quello di fioritura.

Il rendimento maggiore si ha prima di questo periodo, verosimilmente perchè l'essenza durante la fioritura trasmigra nei fiori dando luogo a prodotti di trasformazione necessari al metabolismo organico della pianta. A tal riguardo notiamo che da una estrazione fatta dai fiori, circa 5 chilogrammi, non si è ottenuta che una piccola quantità di essenza, 2 cc. appena, con i caratteri organolettici di quella delle foglie, tranne un colore più carico.

L'essenza distilla alla pressione ordinaria, per la maggior parte limpida, incolora, da 176° a 180°; poi viene colorata leggermente in giallo sino a 190°, e poi in giallo arancione sino a 250°. Resta indietro una sostanza nera pecciosa.

A pressione ridotta invece ($H=15-20$ mm.), incomincia a distillare a 94° e passa per quattro quinti e in parti uguali da 94°-100° a 100°-108°; sempre incolora e di odore più gradevole, ma simile alla essenza integrale. Il rimanente da 108°-123°, giallognolo e di odore canforico, con piccola quantità da 123°-135°, aranciato e col medesimo odore. Rimane indietro piccola quantità di sostanza resinosa, gialla.

Sulla essenza integrale e su le due prime frazioni si determinarono le proprietà fisiche e si fecero i saggi chimici e le analisi.

	P_s	α_d	N° Sap.	N° Sap. ess. acetiteta
Essenza integrale	0,8704	— 11° 66	11.78	11.74
Fraz. 94-100°	0,8586	— 12° 23	9.718	9.71
" 100-108°	0,8767	— 7° 57	13.65	13.91

L'essenza integrale dà all'analisi $C\% = 84,24$, $H\% = 11,34$, mentre, delle due frazioni, la prima dà maggiore e la seconda minor contenuto dei due elementi.

L'acidità della essenza è nulla; l'indice di saponificazione denota piccola quantità di etere, che va ad accumularsi nelle frazioni a punto di ebullizione elevato; e la sua costanza dopo l'acetilazione indica assenza di alcool libero.

L'andamento delle proprietà fisiche si rivela meglio nel seguente quadro che si riferisce alla essenza estratta nel luglio 1910.

Si distillarono 300 grammi di essenza alla pressione di 15-20 mm., e si ottennero 6 frazioni ed un residuo (30 grammi) che, distillato in corrente di vapore d'acqua, die' un olio ed una resina solida.

FRAZIONI	Temperature distillazione	Colore	Quantità	Peso specif. a 15°	α_d
Integrale	($N_d=1,4722$)	giallo cetrino	300	0.8732	— 11.74°
1 ^a	94-97°	incoloro	15	0.8456	— 10.76
2 ^a	97-98°	"	45	0.8496	— 12.41
3 ^a	98-107°	"	93	0.8622	— 9.76
4 ^a	107-108°	"	60	0.8736	— 6.70
5 ^a	108-109°	cetrino	36	0.8832	— 7.22
6 ^a	109-111°	"	12	0.8951	— 13.40
Residuo	—	giallo	30	0.9538	— 18.57
		olio		0.9344	— 32.21

Le singole frazioni vennero pure analizzate per un indizio della qualità e distribuzione dei vari componenti. Si trovò che nelle prime la composizione centesimale si avvicina a quella dei terpeni, con un contenuto superiore a 85 % del Carbonio e del 12 % di Idrogeno; mentre nelle successive il Carbonio discende a 78-77 % e l'Idrogeno a 11,5 % in media, indicando presenza di composti ossigenati idroaromatici.

Inoltre da alcune prove fatte a complemento delle precedenti risulta assenza di fenoli liberi e presenza di composti carbonilici chetonici.

Riassumendo, l'essenza della Santolina *Chamaecy parissus* contiene terpeni che si accumulano nelle prime frazioni; l'etere di un alcool ad uno o più composti carbonilici. Lo studio di questi componenti sarà esposto nella Nota successiva.