

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

Chimica. — *La Δ 1-5 diidrocuminaldeide. Il β fellandrene nell'essenza del Bupleurum fruticosum* (1). Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Dalla Nota precedente (2) risulta che il composto C¹⁰H¹⁴O, ottenuto dal nitroso-cloruro della essenza del *Bupleurum fruticosum*, è un'aldeide diidrocuminica.

Dall'aldeide cuminica si possono derivare molte aldeidi diidrocuminiche, a seconda della posizione dei doppi legami; ma la nostra aldeide si origina da un nitroso-cloruro primario, che deve necessariamente avere al posto del gruppo carbonilico il —CH₂.NO e quindi da un nitroso-cloruro di questa

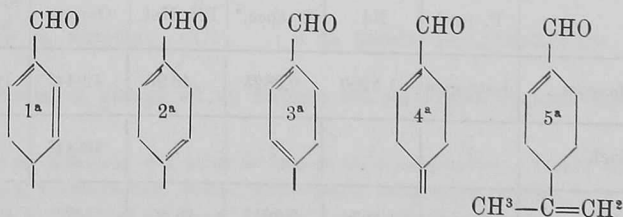
forma: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NO} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{Cl} \\ / \quad \backslash \end{array}$ (lasciando per ora impregiudicata la posizione del doppio

legame mancante). Da questo, per eliminazione di HCl e per trasposizione molecolare, ha origine un doppio legame in posizione Δ 1 ed un gruppo os-

simico $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{NOH} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$, dal quale l'aldeidico $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$.

È pertanto nota la posizione di uno dei doppi legami, nella nostra aldeide.

Vediamo quali aldeidi si possono avere, spostando l'altro doppio legame nelle altre varie posizioni, scartando le aldeidi con atomi di carbonio quaternario nei vertici dell'esagono senza le catene laterali:



Le formole Δ 1-4 : Δ 1-3 : Δ 1-(4-8) (2^a-3^a-4^a) si devono escludere, non contenendo C asimmetrici, perchè la nostra aldeide è otticamente attiva.

Rimangono pertanto le formole Δ 1-5 : Δ 1-(8-9) (1^a-5^a).

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

(2) Questi Rendiconti, pag. 249.

Si conoscono le due aldeidi di dette formole. La prima appartiene alla diidroacuminaldeide ricavata dal Waldach per azione dei riducenti (Zn + acido acetico) sopra il nitro β -fellandrene, già ottenuto dal Pesci (Gazz. Chim. It., 1896, n. 16, pag. 225). Detta aldeide, per ossidazione con ipobromito, dà l'acido cuminico normale; con ossido di argento in soluzione neutra dà insieme con acido cuminico, anche acido diidroacuminico che fonde a 130°, identico a quello che il Baeyer otteneva per azione dell'acido solforico sull'acido nopinico, e che, ossidato a sua volta con ferricianuro potassico, dava l'acido cuminico normale. Detta aldeide dà un semicarbazone che fonde a 201°-202° e che ha la proprietà di ingiallire alla luce, ed un'ossima che fonde a 42°-44°.

La formola Δ 1-(8-9) appartiene alla Perilla aldeide trovata dal Semmler nella Perilla arguta (*Ocimum crispum*); Ber. 45, pag. 52) ed ottenuta dal medesimo per ossidazione dell'alcool perillico, del *Cinger grass* (*Andropogon Schoenanthus*). Anche questa, per ossidazione con ossido di argento, dà un acido diidroacuminico, che fonde a 130°-131°, otticamente attivo, ed un semicarbazone (p. f. 199°-200°), un'ossima (p. f. 102°) ed un fenilidrazone (p. f. 107°). Si trova nella letteratura un'altra diidroacuminaldeide, che il Wallach ottenne dal nitrosocloruro del Terpeneolo (Ann., 345, pag. 133) di formula:

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array}$
 o $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ || \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array}$

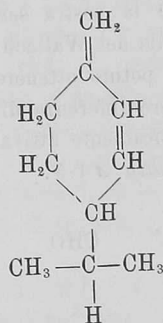
la quale rappresentava l'unica aldeide che sinora erasi ottenuta da un nitrosocloruro. Ma questa ha il gruppo aldeidico nell'isopropile, ed è evidentemente di un tipo diverso, chè non può in nessun modo dare luogo alla formazione di un acido cuminico normale.

Facciamo ora il confronto delle proprietà note delle tre aldeidi diidroacuminiche:

	P. rot.°	Nd	P. spec.°	Rif. Mol.	Ossima	Semicarbazone
Aldeide <i>Bupleurum</i> . .	destrogira	1.5280	0.9825	46.99	42-44°	197-98°
Aldeide Wallach	?	?	?	?	42-44°	201-2°
Perilla aldeide	levogira	1.5074	0.9617	46.40	102°	199-200°

Risulta da questo specchietto che la nostra aldeide, mentre si differenzia nettamente dalla perilla aldeide per le proprietà fisiche, mostra invece notevole coincidenza, per i caratteri dei derivati che si conoscono, colla diidroacuminaldeide del Wallach, tanto che sin dal principio, attribuendo la leg-

Mettendo ora l'altro doppio legame in posizione 5, come trovasi nell'aldeide, arriviamo al terpene, la di cui formola sarebbe la seguente:



Questa è la formola che il Wallach attribuisce al β fellandrene, dimodochè l'essenza del *Bupleurum fruticosum* conterrebbe questo terpene la cui formola viene anche in tal modo confermata. Infatti, alcune proprietà delle 17 frazioni della nostra essenza, risultanti principalmente di terpene, si aggirano attorno a quelle del detto idrocarburo, e cioè:

		Densità	Indice di rifraz.
<i>Bupleurum</i> . Fraz. 1-17 . . .	Media	0,85198	1,4723
β -fellandrene	"	0,8520	1,4788

Varia invece per la nostra essenza il potere rotatorio, che in essa è notevolmente più elevato, fatto che non si può attribuire al piccolo contenuto in alcool ed etere, perchè debolmente destrogiri ed essendo contenuti nelle varie frazioni pressochè nelle stesse quantità dovrebbero perciò influire egualmente:

β fellandrene (Wallach, <i>Terp. und Camp.</i> pag. 501).	+ 18°,54
<i>Bupleurum</i> . Frazioni 1-17	Da + 19°,65 a + 53°,32

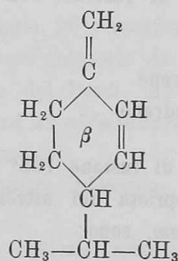
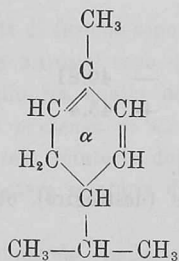
Il Fellandrene fu scoperto già dal 1842 dal Cahours (Ann., 211, 2, 305 e Ann. 41-75, 1845) nell'olio essenziale del finocchio amaro (*Foeniculum vulgare*); e lo stesso ne ottenne per azione dell'ossido di azoto un corpo che poi il Chiozza riconobbe per nitrosito. Questo fu studiato poi da Bunge, che gli attribuì la formola $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{N}^2 \text{O}^3$.

Più tardi il Pesci, nello studio dell'olio essenziale del finocchio acquatico, isolò un terpene $\text{C}^{10} \text{H}^{16}$, che egli studiò accuratamente e chiamò Fellandrene, dal nome della pianta (*Phellandrium aquaticum*). Egli ne fissò pure le proprietà (1).

(1) Gazz. Ch. It., XIII, pag. 497; XVI, pag. 225.

Poi ne preparò il nitrosito, ne stabilì la vera formola e fece una completa serie di derivati di questo terpene (nitrofellandrene, fellandrenammina, ecc. (1)), rilevando pure che dal fellandrene destrogiro si giunge ad un composto levogiro. Wallach trovò poi il fellandrene nell'olio di elemi, e ritenne identici i tre fellandreni che si conoscevano fino allora per la comune proprietà di dare un nitrosito levogiro, quantunque si partisse da terpeni destrogiri.

Wallach e Gildmeister lo trovarono poi nell'olio etero dell'*Eucalyptus amygdalina*, Bertram e Walbaum nelle conifere, Power e Kleber nella *Myrcia acris*. Esiste inoltre nelle *Schinus molle*, nell'*Andropogon*, *Angelica*, *Cussuma*, *Zenzero*, *Cannella*, ecc. Fu il Wallach che riconobbe l'esistenza di due forme di fellandrene chimicamente diverse: l' α -fellandrene o fellandrene normale; ed il β -fellandrene o pseudofellandrene.



Questi si trovano spesso associati in diverse proporzioni, generalmente però con una delle due forme in prevalenza sopra l'altra.

L' α -fellandrene esiste in due forme isomeriche, le quali differiscono per il potere rotatorio, essendo una di esse levogira ed una destrogira.

L' α -fellandrene levogiro fu trovato dal Wallach nell'olio dell'*Eucalyptus amygdalina* (Ann., 246, pag. 283; 282, pag. 536).

Esso bolle a 65° a 12 mm.; Ps 0,8465; Nd = 1,488. Il potere rotatorio va da -25° a -70°.

L' α -destro-fellandrene si trova nell'olio di Elemi, nel Finocchio amaro, nello *Schinus molle*: bolle a 61° a 11 mm. Ps = 0,844, Nd = 1,4833 a 19°. Potere rotatorio +44,40 dal Ginger grass (Schimmel, 1904, I, 52).

Il β -fellandrene proviene dal Finocchio acquatico, dove lo trovò il Pesci, loc. cit. Si trova puro nell'olio dello *Schinus molle* ed in piccola quantità nell'olio di *Eucalyptus globulus*. Il Pesci gli assegnò le seguenti proprietà: P. eb. 171°-172°. Ps. 0,8558. Potere rotatorio +17°,64 (secondo il Wallach +13,54). Nd = 1,4788. Non è stato ancora trovato il β fellandrene levogiro.

Scaldato in tubo chiuso, a 140°-150°, si polimerizza, dando una massa vetrosa, amorfa, insolubile in alcool, ma solubile in etere, fondente a 86° (Pesci, loc. cit.).

Il β -fellandrene assorbe molto facilmente ossigeno dall'aria sotto l'azione della luce.

Il composto che lo caratterizza, per la facilità colla quale si può preparare, è il nitrosito, studiato dal Pesci. Il nitrosito dei due fellandreni è stato dal Wallach diviso in due parti, α e β , approfittando della loro diversa solubilità nell'acetone. Le due parti differiscono per il potere rotatorio e per il punto di fusione. Per l' α -fellandrene, egli dà le seguenti proprietà:

α nitrosito.

Levofellandrene (Eucaliptolo)	Potere rotatorio	+ 135,93 . . . + 142,6
Destrofellandrene	" "	— 138,4

Punto di fusione 112°-113°

β -nitrosito.

Levofellandrene	" "	— 40,81
Destrofellandrene	" "	+ 45,4

Punto di fusione 105° (Ann. 336, pag. 15).

Le proprietà dei nitrositi del β -fellandrene (destrogiro), ottenuto dal *Phellandrium*, sono:

α -nitrosito	Potere rotatorio	— 159,3	P. fus.	102°
β -nitrosito	" "	inattivo	" "	97°-98°

Il miscuglio dei due, fonde a 98°.

A togliere il dubbio che nella essenza del *B. F.* oltre al β -fellandrene si contenesse pure un altro terpene che non desse il nitroso cloruro, tra cui era più probabile l' α -fellandrene, abbiamo fatto, col metodo indicato e descritto dal Pesci, colle varianti suggerite dal Wallach, il nitrosito della nostra essenza, composto che è caratteristico, come abbiamo visto, per i due fellandreni.

Gr. 100 di essenza, di un miscuglio a parti uguali della prima e seconda frazione, si sciolsero in 550 cmc. di ligroina, e stratificatili in un sottile vaso di vetro molto bene raffreddato, con una soluzione di 37 gr. di acido solforico, sciolti in 150 cmc. di acqua. Nel fondo del vaso, il cui contenuto è mantenuto in leggera agitazione, si fanno arrivare molto lentamente gr. 230 di una soluzione di 44° di nitrito di sodio. L'operazione dura circa un'ora ed un quarto. Il precipitato è raccolto e purificato col metodo descritto dal Wallach. Prima di ricristallizzarlo, esso pesa, ancor umido, circa gr. 50. Quando è purificato con etere ed alcool metilico, seccato, pesa circa 32 grammi.

Questo si ricristallizza dall'acetone, raccogliendolo frazionatamente.

Si procede poi ad un'ulteriore purificazione per precipitazione dal clo-roformio, per mezzo dell'alcool metilico.

L'azione dell'acido nitroso si fa in modo perfettamente identico per le frazioni estreme, che differiscono molto per il potere rotatorio; se ne hanno però le stesse rese.

L'esame comparativo dei nitrositi integrali, purificati, delle due frazioni estreme, dà i seguenti risultati:

		Concentrazione	Deviazione	Potere rotatorio
Frazione 1 ^a e 2 ^a .	Greggio	15,12	— 31°,156	— 118°,7
	Purificato	7,477	— 24°,766	— 165°,6
" 17 ^a . . .	Greggio	12,99	— 30°,118	— 115°,90
	Purificato	8,152	— 26°,965	— 165°,32

I punti di fusione sono identici, e sono: greggio, 96°; purificato, 97°-98°.

I due nitrositi sono quindi identici. Il potere rotatorio da noi ottenuto è intermedio fra quello del Wallach e quello del Pesci. *Ad ogni modo esclude la presenza di un nitrosito derivante da un α -fellandrene*, nel qual caso il potere rotatorio dovrebbe essere molto minore.

Sul potere rotatorio di questi derivati, è nostra intenzione ritornare in seguito.

Riassumendo, nella essenza del *B. F.* si contiene, oltre ad un alcool ed un etere, il β -fellandrene, il di cui potere rotatorio è però maggiore di quello del suddetto terpene proveniente da altre essenze. Esso *dà un nitro-cloruro*, che ha, come il suo nitrosito, potere rotatorio opposto al suo e che si decompone dando aldeide Δ -1-5-diidro-cuminica.

Lo studio dei suoi derivati sarà continuato.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* (1).

Nota II di N. PARRAVANO e G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNO.

Continuando la discussione intrapresa (2) indichiamo in questa seconda Nota il modo con cui può arriversi a stabilire il diagramma di un sistema quaternario a mezzo di sezioni del tetraedro passanti per un vertice e parallele ad un lato.

Sia per es. la sezione ARS (fig. 1) fatta con un piano passante per A e parallelo allo spigolo BC. In essa si notano le curve singolari *rm*, *qm*, *pm*

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

(2) Vedi questi Rendiconti, [5], 20, 2° sem., 206 (1911).