

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. — *L'essenza di Seseli Bocconi* ⁽¹⁾. Nota preliminare di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La pianta dalla quale abbiamo estratta l'essenza, fu raccolta nell'isola di Carloforte (Sardegna) e precisamente nella località rivolta a settentrione, detta « Tacche gianche ».

La *Seseli Bocconi* (Ombrellifera) vi cresce allignando nelle commessure delle rocce.

Queste sono trachiti grigie a picco sul mare, completamente prive di vegetazione, all'infuori, appunto, della *Seseli Bocconi* e del *Crithmum maritimum*, altra pianta assai affine alla prima.

L'estrazione dell'essenza venne fatta a fine luglio-agosto sopra piante prive di fiori, mettendo insieme radici, steli e foglie.

Ci riserbiamo però di esaminare, appena ci sarà possibile, l'essenza dei fiori e dei frutti.

La pianta fu sottoposta a distillazione in corrente di vapore nell'apparecchio che già ci servì per l'estrazione dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* Linn., nello scorso anno. La resa migliore la ottenemmo limitando la pressione del vapore a $\frac{1}{2}$ -1 atmosfera. Kg. 100 di erba ci diedero gr. 295 di essenza, come si vede, una resa discreta, sebbene non paragonabile a quella del *Bupleurum*. La maggior parte dell'essenza si ritrae dalle foglie e dagli steli, poichè le radici ne contengono pochissima. Abbiamo osservato ch'essa è della medesima natura in tutte le parti della pianta.

Il materiale che abbiamo potuto raccogliere per riunire i dati esposti nella presente Nota, ammontava a circa gr. 750.

L'essenza integrale è un olio giallognolo con riflessi verdastri, di odore non sgradevole, quantunque alquanto stupefacente. Essa ridistilla totalmente in corrente di vapore.

Le sue costanti fisiche sono le seguenti:

Peso specifico: 0,8475 (T = 27°);

α_d da + 4.289 a + 5.887;

Nd da 1.4637 a 1.4673.

È perciò assai più leggera dell'acqua, e dotata di un piccolo potere rifrangente. Scaldata in tubo chiuso per due ore a 240° si ispessisce alquanto. È abbastanza solubile in alcool, pochissimo in acqua.

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

COSTANTI CHIMICHE E SAGGI PRELIMINARI. — L'essenza colora rapidamente il reattivo di Schiff e si combina parzialmente col bisolfito sodico.

La soluzione in anidride acetica si colora intensamente in rosso vinoso quando vi si aggiunga una goccia di acido solforico concentrato.

Prova dei fenoli. — Cmc. 10 di essenza si agitano in una canna di vetro graduata contenente cmc. 40 di una soluzione al 15 % di KOH e dopo che l'intera massa si è trasformata in emulsione, si lascia in riposo. In capo ad una quindicina di giorni l'essenza si è di nuovo nettamente separata ridotta nel suo volume di appena $\frac{2}{10}$ di cmc., ciò che denota la completa, o quasi, assenza di fenoli. La reazione è leggermente acida. Per saturare l'acidità libera di un centimetro cubo, occorrono mgr. 0,77 di KOH. Abbastanza notevole è la quantità di eteri e di alcoli, come risulta dal seguente quadro.

	ACETATO %	ALCOOL %	ALCOOL ORIGINARIO %
Indice saponificazione 51,77	18,12	14,26	14,80
Indice acetilazione 68,56	23,29	18,86	19,97

I COMPONENTI PRINCIPALI. AZIONE DEL BISOLFITO DI SODIO. — Grammi 450 di essenza ridistillata in corrente di vapore, si sbattono per tre giorni in agitatore meccanico con egual volume di alcool e con circa 1200 cmc di soluzione di bisolfito al 35 %. Dopo molte ore si forma un composto solido, che poi lentamente si separa cristallino in piccoli aggetti.

Il prodotto raccolto sul filtro e lavato con alcool (in cui però, si scioglie abbastanza facilmente) si riscalda leggermente con soluzione di carbonato sodico: così esso si decompone, liberando un olio leggero, incolore, che tramanda un odore acuto, stupefacente, che ricorda quello del citriolo maturo. Possiede un indice di rifrazione pari a 1,4488. Notiamo subito che, per la sua piccola quantità, non potè essere distillato e quindi, dubitando della sua purezza, non ne fu eseguita l'analisi. Abbiamo, tuttavia, raccolti intorno ad esso i seguenti fatti:

Esso colora istantanea il reattivo di Schiff, si ricombina molto rapidamente col bisolfito sodico, dando un composto bisolfitico notevolmente solubile in acqua; riduce il nitrato di argento ammoniacale, dà un semicarbazone dapprima oleoso, che col tempo diviene cristallino e fonde a circa 178°; reagisce colla fenilidrazina formando un olio rosso cupo, che finora non accenna a cristallizzare.

L'insieme del comportamento dell'olio, dimostra che nell'essenza è contenuto un composto o composti a funzione carbonilica, molto probabilmente *aldeidico*.

Le acque separate dal composto bisolfiteo suddetto, estratte con etere parecchie volte, per liberarle dall'essenza disciolta e decomposte con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore. Si ottiene così un olio leggero, notevolmente solubile in acqua, dalla quale, però, si estrae con etere. Esso possiede i caratteri di questo ottenuto dal bisolfito, onde lo riteniamo identico con questo.

La proporzione in cui questo si trova è piccola giacchè dai 750 cmc. di essenza estratta ne abbiamo ottenuto circa 6-7 grammi, non ancora ben purificata.

La parte di essenza che non ha reagito col bisolfito, venne lavata con carbonato sodico e con acqua. Il carbonato che servì a questo scopo come pure quello usato per il trattamento del bisolfito del composto carbonilico, assume una evidente colorazione rosea che compare per acidificazione. L'essenza, lavata e seccata con solfato sodico, si distillò frazionalmente. La distillazione si fece su di una parte a pressione ordinaria, su di un'altra a pressione ridotta ed in entrambi i casi vennero esaminate le proprietà fisiche delle diverse frazioni.

Distillazione a pressione ordinaria. — Cmc. 50 di essenza si distillano in un palloncino Brühl a tre bolle, scaldando in bagno di lega.

Si hanno le seguenti frazioni che, con le relative proprietà fisiche, sono qui sotto segnate:

	PUNTO EBOLLIZIONE	POTERE ROTATORIO		Nd
		Concentrazione	α_d	
A	164°	39,954	— 5°.84	1,4672
B	168°-69°	41,06	— 1°.02	1,4652
C	172°	34,812	+ 6°.77	1,4675
D	177°	25,37	+ 13°.16	1,4684
E	178°	27,62	+ 18°.57	1,4655
F	Residuo giallo, vischioso.			

Il residuo è solubile in etere e dalla soluzione eterea precipita con alcool giallastro, peccioso.

N. B. I poteri rotatori sono determinati in soluzione alcoolica.

Distillazione a pressione ridotta. — Si fece con l'apparecchio da noi ideato e costruito (1). Si scaldò in bagno ad olio alla pressione di 10 mm.

(1) Rendiconti dei Lincei. Vol. XX, serie 5ª; 2° sem. fasc. 1°. pag. 30. Gazz. Chim.

Si ottennero le seguenti frazioni :

	PUNTO EBOLLIZIONE	PESO SPECIFICO	α_d	Nd
1°	81°	0,84328	— 9°32	1.4601
2°	87°-90°	0,84024	+ 1°31	1.4635
3°	97°	0,83830	+ 13°23	1.4664
4°	97°-100°	0,8388	+ 16°10	1.4658
5°	100°-02°	0,8387	+ 22°79	1.4650
6°	102°-05°	0,8422	+ 22°67	1.4624

Però che i costituenti non siano molto numerosi, lo dimostra l'ulteriore frazionamento, eseguito sulla frazione seconda ($H = 1$ cm)

	PUNTO EBOLLIZIONE	PESO SPECIFICO	α_d	Nd
a	82°	0,8423	— 10.31	1.4591
b	87°-88°	0,8387	— 1.88	1.4612
c	sopra 88°	0,8368	+ 13.63	1.4635

Si può dedurre che i principali costituenti di questa porzione di essenza, e in linea generale, dell'essenza stessa, siano due: uno più volatile e più pesante, di potere rotatorio negativo, mentre il secondo, più leggero, bolle più alto ed ha un potere rotatorio positivo.

Composizione centesimale. — Data la presenza di un composto carbonilico, ritenemmo inutile fare l'analisi elementare dell'essenza integrale. Questa invece fu fatta sopra le frazioni estreme.

La 1^a frazione ottenuta distillando nel vuoto, diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1814.

CO₂ gr. 0,5760 pari a C gr. 0,1570
H₂O " 0,1956 " " " 0,02173
C % 86,59
H " 11,97.

La frazione è costituita quindi per la massima parte da un idrocarburo la cui formola è evidentemente: C₁₀H₁₆, dato cui corrispondono anche le

costanti fisiche. L'analisi della 6^a frazione in cui si suppongono accumulati gli eteri e gli alcoli, dà invece:

Sostanza gr. 0,2878

CO ₂ gr.	0,8814	pari a	C	0,24038
H ₂ O "	0,3080	"	"	0,03422
		C %		83,52
		H "		12,23.

In questa ultima parte sono accumulati i prodotti ossigenati.

Azione del cloruro di nitrosile. — Per identificare i terpeni che costituiscono l'essenza e che saranno studiati in seguito più partitamente, si tentò l'azione del cloruro di nitrosile. Il fatto che le frazioni hanno un basso indice di rifrazione, esclude che il costituente principale sia un terpene bivalente, del tipo del Limonene o del Fellandrene.

Seguendo il metodo indicato dal Wallach (Ann. 253, pag. 250) per la preparazione del nitroso-cloruro del Pinene, essendo questo il terpene che ritenevamo più probabile, in un miscuglio di 10 gr. di essenza (frazione 1^a), 10 gr. di acido acetico ed altrettante di nitrito etilico, abbiamo fatto gocciolare cmc. 3 di acido cloridrico acquoso al 33 %.

Si ottenne così un precipitato che, raccolto e seccato, pesava gr. 2,5. La seconda frazione rese molto meno in prodotto cristallino, di cui potemmo ottenere solo gr. 0,75 dalla stessa quantità di essenza. Nelle frazioni successive la resa va diminuendo ancora, tanto che poi nella quinta e nella sesta non si ha più separazione di prodotto cristallino solido.

Su queste due ultime frazioni abbiamo tentato l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, con acido cloridrico pure alcoolico, come già usammo pel fellandrene nell'essenza di *Bupleurum fruticosum* ⁽¹⁾.

Si ottiene così una piccola quantità di nitroso-cloruro solido, cristallino, la cui separazione si completa dopo l'aggiunta di soli pochi cmc. di acido cloridrico alcoolico.

Il nitroso-cloruro delle prime frazioni si fece reagire colla piperidina, secondo le indicazioni del Wallach come pel nitroso-cloruro del Limonene (Ann-t.i252, pp. 114-15) allo scopo di avere un prodotto facilmente identificabile.

Gr. 1 di nitroso-cloruro della 1^a frazione si scaldano leggermente con gr. 1 di piperidina, e gr. 3 di alcool. Per raffreddamento, previa aggiunta di un poco di acqua, si separano dei bellissimi cristalli greggi che fondono a 114-115°, che si identificano per nitrolpiperide del pinene.

⁽¹⁾ Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5^a, 2° sem. fasc. 4°, pag. 190. Gazz. chimica.

Con questo dato, a completamento degli altri, si può stabilire che il costituente principale della parte più volatile dell'essenza è il *pinene levogiro*. Il nitroso-cloruro dalla seconda frazione si comporta in modo perfettamente analogo.

Il nitroso-cloruro delle ultime due frazioni si decompone rapidamente, colorandosi in rosso-bruno, ed allora esala un odore che è identico a quello che si produce nella scomposizione del nitroso-cloruro del β -Fellandrene (¹).

Facendo agire il cloruro di nitrosile sulle ultime frazioni (3^a e 4^a) col metodo sopra ricordato, per il fellandrene, ottenemmo da cmc. 30 di essenza circa 2 1/2 grammi di questo nitroso cloruro. Decomposto con acido acetico, si trasforma in olio, parzialmente combinabile con bisolfito di sodio. Dal composto che dà con questo, per decomposizione con carbonato sodico, si ottenne circa 1/2 grammo di una sostanza oleosa, che sia dall'odore, sia dal punto di fusione del Semicarbazone che essa è capace di dare (pf. 198°) e da quello dell'aldazina (pf. 112°) riconoscemmo per la aldeide Δ 1-5 diidrocuminica, che ci dimostra, colla sua formazione, la presenza del β -fellandrene (²).

Resta così stabilito che i terpeni che costituiscono l'essenza da noi così studiata, sono: l-pinene, in prevalenza, e β . fellandrene.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici*. Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio* (³). Nota di C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio è conosciuto da parecchio tempo. Già nel 1873 Salet (⁴) dava una riproduzione grafica approssimata di esso; in seguito, altri osservatori, quali Chautard, Cotton, ecc., ebbero ad eseguire, per scopi diversi, delle ricerche su tale spettro, ma usarono sempre delle piccole dispersioni e non fornirono misure esatte. Meritano invece men-

(¹) Accad. Lincei, l. c.

(²) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5^a, 2° sem. fasc. 7°, pag. 325.

(³) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(⁴) Annales de Chim. et Phys., 1873, ser. IV, vol. XXVIII, pag. 85.