

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

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

In una Nota del medesimo titolo, pubblicata l'anno scorso su questi Rendiconti ⁽²⁾, uno di noi ha dimostrato che l'alcool tujlico, o tanacetilico, $C_{10}H_{18}O$, fin allora descritto nella letteratura, e che diversi autori avevano ricavato per vie diverse, con caratteri non sempre del tutto concordanti ⁽³⁾, deve ritenersi come una miscela di due (o più di due) alcoli tujlici isomeri, nella quale predomina in ogni caso un alcool destrogiro, di $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$. Applicando infatti alla presunta miscela, cioè all'alcool tanacetilico, fin allora descritto, di $[\alpha]_D = +69^{\circ},49'$, l'eterificazione con anidride ftalica, e saponificando lo ftalato acido, che si ricava puro per cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, Paolini ottenne l'alcool suddetto, di $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$. Questo, per trattamento con anidride ftalica, a differenza dall'alcool tujlico o tanacetilico originario, non forniva una miscela di eteri, bensì direttamente lo ftalato acido puro con $[\alpha]_D (+8^{\circ},33')$ e p. f. (120°) invariabili, e costituiva perciò, fra i diversi alcoli tujlici isomeri che sono previsti dalla teoria, l'unico termine isolato come individuo chimico.

Volendo portare un ulteriore contributo alla conoscenza di questi alcoli, i quali, per una parte almeno, devono considerarsi come sostanze naturali (infatti, in diversi olii eteri è stato scoperto alcool tanacetilico), abbiamo mirato innanzi tutto ad isolare l'isomero ottico meno fortemente destrogiro, o forse levogiro (o, eventualmente, gli isomeri), che accompagna il predetto alcool tujlico nell'*alcool tanacetilico di riduzione* ⁽⁴⁾; e perciò la nostra ricerca è stata rivolta in principio alle acque madri di cristallizzazione dello ftalato grezzo suddetto, nelle quali acque madri, a misura che quest'ultimo si va spogliando dell'etere ftalico fusibile a 120° (corrispondente all'alcool β -tujlico), si accumula, come è ovvio, l'etere ftalico corrispondente all'isomero ottico cercato. Nondimeno, questo cammino, che in teoria si presenta come il più semplice, ci è stato precluso in pratica dai caratteri del prodotto con cui si aveva da trattare; ed infatti, per quanti tentativi faces-

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

⁽²⁾ Vol. XX, 1° sem., pag. 765.

⁽³⁾ Le divergenze sono specialmente notevoli per i valori di $[\alpha]_D$, che oscillano, da un autore a un altro, fra $+45^{\circ},57'$ e $+69^{\circ},49'$.

⁽⁴⁾ Con questo nome indicheremo la miscela di alcoli che si ottiene nella riduzione del tujone, del tanacetone, del sabinolo, con svzriati reagenti, miscela che ha caratteri fisici pressochè costanti e $[\alpha]_D$ non mai superiore a $+69^{\circ},49'$.

simo, esso rimaneva persistentemente incristallizzabile, e non ne fu possibile spingere più oltre il frazionamento, nel senso, cioè, di eliminarne, per lo meno, lo ftalato fusibile a 120°, che ancora è contenuto nel prodotto incristallizzabile. Potemmo solo constatare che, saponificando tale prodotto (qualche volta estratto prima, a caldo, con benzina del petrolio, allo scopo di rimuovere più che possibile l'etere ftalico fondente a 120°), si ricavava un alcool dal p. eb. 206-209°, ma con $[\alpha]_D$ molto inferiore a quello del prodotto di partenza, oscillante, cioè, fra + 43° e + 45°.

Anche il tentativo già accennato da uno di noi nella Nota suddetta, di pervenire, cioè, all'alcool in questione utilizzando come materiale di partenza non più le porzioni chetoniche dell'olio di tanaceto, ricche di β -tujone, bensì quelle dell'olio di tuja (nelle quali predomina invece un chetone levogiro. l' α -tujone) non ci portò neppure esso allo scopo. Difatti, avendo applicato alle frazioni chetoniche d'olio di tuja ⁽¹⁾ il laborioso processo descritto da Wallach per l'isolamento dell' α -tujone (consistente nel trattamento di esse con semicarbazide, e nella cristallizzazione frazionata del semicarbazone grezzo) ⁽²⁾, ci siamo inaspettatamente imbattuti, anziché nell' α -tujone di $[\alpha]_D = -10^\circ, 23'$, in un chetone isomero, il quale è, invece, destrogiro, ed il quale, avuto riguardo al suo potere rotatorio, non è nemmeno il β -tujone, ma sembra costituire l'antipodo ottico dell' α -tujone, avendo noi trovato per esso $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$.

Su questo nuovo chetone, non volendo noi in questa Nota occuparci se non degli alcoli, torneremo a riferire prossimamente; ma intanto notiamo sin d'ora, che esso, malgrado sia diverso dal β -tujone, purtuttavia, nella riduzione con sodio e alcool, si comporta in modo sostanzialmente identico alla parte chetonica dell'olio di tanaceto, ricca appunto di β -tujone. Infatti, dalla riduzione di esso abbiamo ricavato una miscela di alcoli con caratteri alquanto simili a quelli indicati da Semmler, da Tschugaeff e da Kondakow per l'alcool tanacetilico di riduzione:

Alcool tanacetilico dal tanacetone, o dal sabinolo		Alcool tujlico dal chetone con $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$	
p. eb.	208°		208-210°
$[\alpha]_D$	+ 69° 49' ⁽³⁾ , + 45° 57' ⁽⁴⁾ .		+ 54° 16'

e nella quale, analogamente come nell'alcool tanacetilico di Semmler, pre-

⁽¹⁾ Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C. di Lipsia, che, con grande liberalità, mise gentilmente a disposizione del prof. A. Peratoner, direttore dell'Istituto, una notevole quantità di olio di tuja, non facile ad aversi in commercio.

⁽²⁾ Annalen, 336, 260 (1904).

⁽³⁾ Tschugaeff, Berichte 33, 3118 (1900).

⁽⁴⁾ Kondakow, Chem. Zeit. 26, 721 (1902).

domina l'alcool β -tujlico descritto da Paolini, anche qui isolabile per mezzo dello ftalato acido fusibile a 120°.

Tale risultato, benchè a prima vista sorprendente, non resta però isolato, chè, già Wallach, riducendo con sodio e alcool la porzione chetonica dell'olio di tuja, nella quale, come è noto dalle sue belle ricerche, predomina l' α -tujone, ottenne infatti un alcool tujlico che, fino ad oggi per lo meno, si è considerato come identico all'alcool tanacetilico ottenuto riducendo la porzione chetonica dell'olio di tanaceto, nella quale, come si sa, prevale invece il β -tujone.

Noi stessi, riducendo con sodio e alcool alcune porzioni chetoniche di olio di tuja (e precisamente quelle che nel frazionamento del semicarbazone grezzo — fatto secondo Wallach — si isolano sotto forma di prodotto con p. f. compreso fra 140-170°, dal quale si rigenerano per idrolisi con anidride ftalica), non abbiamo avuto un risultato molto diverso, ottenendo infatti un miscuglio di alcoli sostanzialmente identico con quello che abbiamo sopra chiamato « alcool tanacetilico di riduzione » :

Alcool dalle dette frazioni d'olio di tuja	Alcool tanacetilico di riduzione
p. eb. 208-210°	208°
$[\alpha]_D$ + 58°,5'	+ 69°,49' (Tschugaeff)
	+ 45°,57' (Kondakow)

Tale identità ci si è più specialmente palesata nei nostri tentativi (infruttuosi) di ricavare da dette miscele nuovi alcoli tujlici, per il tramite di ftalati acidi; difatti, nell'eterificazione con anidride ftalica potemmo osservare un contegno del tutto analogo a quello dell'alcool tanacetilico dal tanacetone; si ottenne, cioè, un prodotto di reazione dapprima semifluido, che, per conveniente riposo, solidificò, e da cui, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, si ricavava lo ftalato acido di β -tujle (p. f. 120°) già descritto da Paolini.

Ma se qui facciamo cenno di questo risultato, non è perchè abbia importanza in se stesso, bensì, unicamente, volendo porre in maggiore rilievo l'analogia di contegno del chetone destrogiro suddetto con ambidue i chetoni che si accompagnano nell'olio di tuja e nell'olio di tanaceto, l' α - ed il β -tujone. Poichè al risultato che si consegue riducendo i loro miscugli (e che a prima vista sorprende, essendo esso all'incirca identico, quale che sia dei due chetoni a prevalere sull'altro) non sarebbe estranea — giudicando almeno dalle osservazioni del Wallach — una eventuale trasformazione dell' α -tujone nell'isomero β , per parte dell'etilato sodico, così, anche al risultato da noi avuto nella riduzione del chetone destrogiro suddetto, dovrebbe darsi, a parer nostro, un'interpretazione analoga.

Si vede così, che, in dipendenza dal reattivo usato per trasformare i diversi tujoni nei corrispondenti alcoli tujlici — dato cioè l'inatteso intervento dell'etilato sodico alla reazione — non vi è molta probabilità che la

conoscenza di nuovi tujoni possa condurre alla scoperta di nuovi alcoli tujlici; sembrerebbe anzi, al contrario, che, almeno per questa via, un certo numero di alcoli tujlici sia destinato a rimanerci sconosciuto.

Considerando allora, che per gli alcoli tujlici la teoria fa prevedere un numero di isomeri superiore a quello dei chetoni (dappoichè negli alcoli è contenuto, rispetto ai chetoni, ancora un atomo di carbonio asimmetrico), appare subito ovvia la possibilità che ai due tujoni finora riscontrati nel regno vegetale, l' α - ed il β -, corrispondano alcoli tujlici diversi da quelli fin qui conosciuti. Ma, d'altronde, da numerose osservazioni, dovute specialmente a Charabot (¹) è risultato che, nell'attività fisiologica delle piante, i naturali precursori dei chetoni sono appunto gli alcoli secondari, essendo questi destinati ad ossidarsi allorchè, in un secondo periodo dell'attività vitale, i processi respiratori prendono il sopravvento sui processi di assimilazione. Avuto riguardo a tutto ciò, non sarebbe quindi da escludersi, che ognuno dei due tujoni finora ricavati dalle piante possa avere, in natura, come progenitore, un alcool tujlico diverso da quello che se ne può ottenere in laboratorio, per riduzione; ed abbiamo creduto dunque non privo d'interesse fare delle ricerche in questo senso, esaminando, cioè, quali alcoli tujlici precedono (o anche accompagnano) nelle diverse piante i due tujoni finora conosciuti.

Alcune osservazioni, fatte anteriormente da uno di noi, sull'alcool tanacetilico dell'*assenzio francese*, (²) ci hanno indotto ad iniziare queste ricerche appunto da esso. Difatti, mentre per l' $[\alpha]_D$ di tale alcool si trova indicato nella letteratura (³) il valore $+ 53^\circ$, piuttosto discordante, come si vede, dal valore già dato da Tschugaeff per il suo alcool tanacetilico (dal tanacetone), uno di noi, esaminando da questo punto di vista parecchi campioni di alcool tujlico ricavati dall'olio di assenzio francese con la medesima tecnica già descritta da Charabot (e da me applicata, anzi, non direttamente all'olio, bensì alle frazioni bollenti fra $205-215^\circ$), ebbe costantemente ad osservare, sulle porzioni di p. eb. $08-210^\circ$, il valore, tanto discordante, $[\alpha]_D = + 22^\circ, 20'$.

Mettendo tale osservazione in rapporto col fatto, nel frattempo dimostrato da Paolini, che gli *alcoli tanacetilici di riduzione* costituiscono delle miscele di almeno 2 individui chimici, era molto naturale concepire un sospetto simile anche per l'alcool dell'*assenzio francese*, a malgrado che esso costituisca un prodotto naturale. La notevolissima variabilità dei valori di $[\alpha]_D$ allude infatti ad una variabilità di composizione, quale si può solo aspettarsi da miscele di parecchi individui chimici, essendo infatti ovvio che qualcuno di essi, in relazione con le condizioni di clima e di suolo, e col grado di maturità della pianta, ecc., può più o meno preponderare, influenzando così notevolmente sulla composizione della miscela.

(¹) Compt. rend. 130, 923; Bl. III, 23, 474 (1900).

(²) Charabot, A. ch. VII, 21, 267 (1900).

(³) Quest'alcool, nell'olio di assenzio francese, si accompagna con due tujoni isomeri, fra i quali prepondera il β -tujone. Cfr. Wallach, Amalen 336, 268 (1904).

In base a tale considerazione, ci siamo dunque accinti ad isolare dalle porzioni soprannominate (bollenti fra 208-210°, e con $[\alpha]_D = +22^\circ,20'$) qualcuno fra i diversi (almeno 2) individui chimici, ed abbiamo infatti conseguito, almeno in parte, l'intento, isolando un alcool tujlico destrogiro diverso dal β -tujlico descritto da Paolini, ed i cui caratteri non lasciano dubbio sulla sua natura di individuo chimico.

Il procedimento col quale noi siamo pervenuti ad isolarlo è sostanzialmente identico a quello descritto da Paolini per l'alcool β -tujlico. Dal prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica (il quale, appena preparato è, nel caso in discorso, pressochè liquido, e si consolida solo per lungo riposo), dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, abbiamo ottenuto lo ftalato acido puro con $[\alpha]_D (+2^\circ,28')$ e p. f. (95-96°) invariabili per ulteriore cristallizzazione. Dall'etere acido, per saponificazione, abbiamo infine ricavato l'alcool suddetto, con $[\alpha]_D = +50^\circ,01'$.

Rimandiamo ad una prossima Nota la descrizione più minuta delle nostre esperienze, ed intanto riassumiamo nella seguente tabella alcuni dei più importanti dati concernenti gli alcoli tanacetilici:

Provenienza	MISCELE DI ALCOOLI ELABORATE				FTALATI ACID:		ALCOOLI PURI DAI FTALATI			
	Caratteri				Caratteri		Caratteri			
	p. eb.	d.	n_D	$[\alpha]_D$	p. f.	$[\alpha]_D$	p. eb.	d.	n_D	$[\alpha]_D$
1. Frazioni chetoniche dell'olio di tanaceto	206-9°	0,925	1,4635	+ 69° 49'	120°	+ 8° 33'	206°	0,9229	1,4625	+ 114° 67'
2. Frazioni chetoniche dell'olio di tuja:										
a) corrispondenti al semicarbazone fusibile a 186-8°, donde il chetone di $[\alpha]_D = +10^\circ,03'$	208-10°	—	—	+ 54° 16'	120°	+ 8° 04'	206-7°	—	1,4625	+ 113° 84'
b) corrispondenti al semicarbazone con p. f. 140-170° . .	208-10°	—	—	+ 58° 5'	120°	+ 8° 18'	206°	0,9229	1,4625	+ 113° 34'
3. Olio di assenzio francese	208-10°	0,938	1,4791 (a 16°)	+ 22° 20'	95-96°	+ 2° 28'	206°	0,923	1,4759	+ 50° 01'

Per ciò che riguarda, infine, la nomenclatura, chiameremo provvisoriamente alcool δ -tujlico il nuovo alcool dall'assenzio francese, riservando il nome di γ -tujlico all'altro alcool (o ad uno degli altri) che accompagnano il δ - nell'olio di assenzio.