

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica — *Isonitramminossima e bis-nitrosoisonitrammina dell'amilene*. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. RÒTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul Bupleurol o Diidronerol. Costituzione* (1). Nota II di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Fra i costituenti degli olii essenziali, detti secondari soltanto perchè si trovano in quantità esigua nelle piante, hanno indubbiamente grande importanza dal punto di vista chimico e fisiologico gli *alcooli*. Essi rappresentano, per la pianta, uno degli ultimi stadi di passaggio dalle sostanze molto ossigenate, che la pianta stessa compone per sintesi nel suo processo vitale, molto probabilmente gli Idrati di Carbonio, a quelle in cui manca del tutto l'ossigeno e costituiscono il gruppo dei Terpeni.

Gli alcoli che si rinvengono in natura sono a catene lineari e cicliche, ed è ovvio ammettere che questi siano derivati dei primi e che da essi si originino poi i Terpeni, perchè mentre noi, con reazioni blande comparabili alle enzimatiche, le quali avvengono nelle piante, passiamo in genere facilmente dai composti alifatici ed in particolare dagli alcoli olefinici alifatici, *citronellol*, *linalol*, *geraniol* ai ciclici terpineoli e da questi ai Terpeni; raro invece è il passaggio inverso, e quindi la prima delle suddette trasformazioni sarebbe difficilmente o di raro reversibile nelle condizioni in cui le piante operano. Così, ad esempio, mentre dal *linalol* è facile passare al terpineol e da questo ai Terpeni *Limonene*, *Terpinene* e *Terpinolene* ed anche dal *Citronellol* all'*Isopulegol* (dal quale ossidando, all'*Isopulegone*) o direttamente al *Mentone*; non si è ottenuto che in qualche caso, come ad esempio l'*Isocitronellal* dal *Mentone* (2), il passaggio inverso.

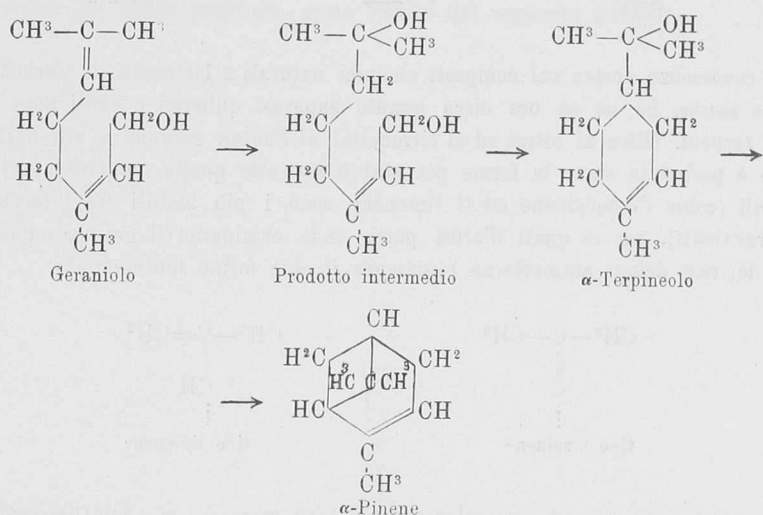
Ammettendo aggiunte e successive eliminazioni degli elementi dell'acqua in modo arbitrario, si potrebbero in teoria derivare dai pochi alcoli conosciuti e che si riscontrano più di frequente nelle piante, *citronellol*, *linalol* e *geraniol* e dalle relative aldeidi *citronellal* e *citral*, molti composti ciclici, dai quali per l'attitudine delle piante a trasformare in isomeri trasportando i doppi legami, potrebbero originarsi tanti composti da superare di gran lunga il numero dei naturali.

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

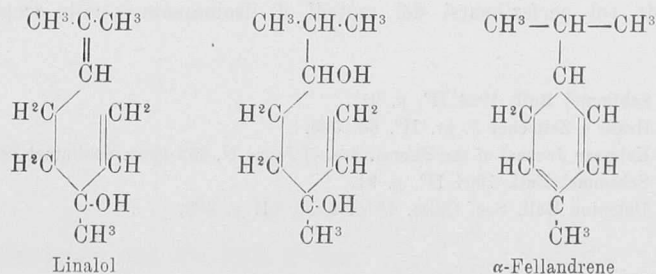
(2) Ciamician e Silber, Ber. XXXVI, pag. 1582.

È più probabile però che esista in natura un maggior numero di composti olefinici alifatici, alcoli, aldeidi a C¹⁰, e che da ognuno di essi derivi una determinata serie di composti ciclici, senza dover supporre che le reazioni, ad esempio l'aggiunta degli elementi dell'acqua, non avvengano a seconda delle regole delle nostre reazioni chimiche, o che si debbano ammettere trasformazioni di composti notoriamente stabili. In altri termini limitandoci alla serie dei terpeni, sarebbe riserbato al Linalol, al Geraniol, la formazione del dipentene, dell' α -pinene, del canfene e invece l' α -terpinene, l' α - e β -fellandrene il β -Pinene e il Sabinene, deriverebbero più direttamente da altri alcoli ed aldeidi olefiniche.

Invero, mentre è facile derivare l' α -pinene dal geraniol, attraverso l'idrato, in cui si distribuiscono gli elementi dell'acqua conforme la regola che l'OH va al C quaternario non idrogenato e l'H al terziario;



per l' α -Fellandrene si dovrebbe ammettere che esso derivasse per trasposizione del Terpinolene attraverso l' α -Terpinene, che è invece uno dei terpeni più stabili; oppure se volesse direttamente derivarsi dal Linalol si dovrebbe ammettere che gli elementi dell'acqua si distribuissero contro alla regola suaccennata.



caratteri differenziali; la ricerca sarà più difficile che per i terpeni, perchè gli alcoli, tranne che in pochi generi di piante, sono contenuti in piccole quantità e sono difficili da separarsi. Si potrà allora stabilire il genere di trasformazione molecolare che avviene quando da un alcool od aldeide olefinica si passa ad un alcool ciclico ed al terpene che li accompagna e penetrare un poco più addentro nel meccanismo delle reazioni che le piante compiono coi loro enzimi, mercè l'energia luminosa.

Ma queste trasformazioni saranno di certo le più semplici, ed esse seguiranno le regole stabilite coll'esperienza dallo studio delle reazioni chimiche.

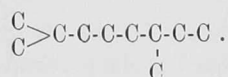
Vediamo ora di dedurre la formola del Bupleurol, col criterio della trasformazione più semplice, secondo questo modo di vedere.

Nella essenza del *Bup.* della quale il principale costituente è il β -Fellandrene, esiste pure un alcool $C^{10}H^{20}O$ che differisce dagli altri conosciuti per molte proprietà, come risulta dal seguente quadro:

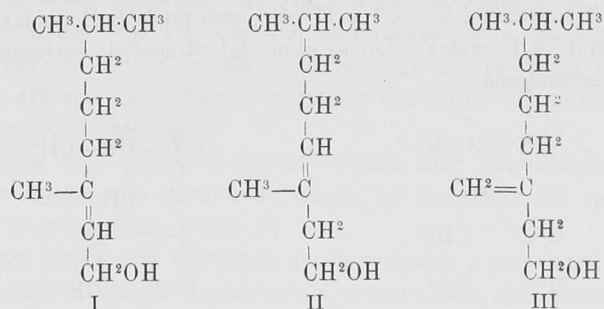
Alcooli olefinici alifatici naturali C ¹⁰ H ²⁰ O	P.° eb.°	P.° sp.°	α d.	N. d. M _r	Uretano	Etere ffalico acido	Ftalato di Ag	Semicarbazoni dei prodotti di ossidazione	
								Aldeidici	Chetonici
<p align="center"><i>Citronellol</i> (odore intenso di rose)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	225-6°	0,8619	+ 2°,32 - 1°,40	1,4567 M _r = 49,43	oleoso	oleoso	124-6°	Citronellal attivo 84-86° inattivo 96°	Isopulegone 169-70° in
<p align="center"><i>Androl</i> (odore essenza Fellandrio A^{co})</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}^2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	197-8°	0,878	- 7°,10	1,4499 M _r = 49,95	42-3°	?	?	—	—
<p align="center"><i>Bupleurol</i> (odore tenue di rose)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	209-10° H = 762	0,8490	0°	1,4508 M _r = 49,48	45°	oleoso	135°	Bupleural 134-35° in 97° in	189-90° in

Esso, come deducesi dai dati sperimentali della precedente Nota ⁽¹⁾, è un C¹⁰H²⁰O come il Citronellol e l'Androl; a catena aperta, con un solo doppio legame, primario, ed a loro differenza è inattivo alla luce polarizzata e si è dimostrato differisce dai suddetti alcoli naturali per la struttura.

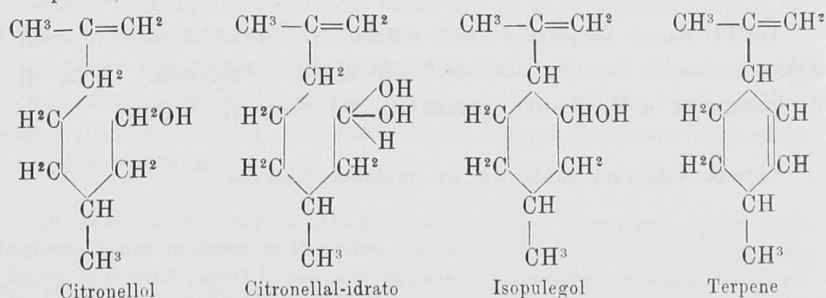
D'altra parte, data la grande analogia col Citronellol e poichè i composti olefinici aliciclici naturali a C¹⁰ hanno un identico scheletro di atomi di C, possiamo ammettere che il Bupleurol lo abbia identico ai suddetti alcoli



Prendendo ora in considerazione solo le formole che portano ad un composto inattivo, senza atomi di C asimmetrico, ci troviamo in presenza delle tre seguenti

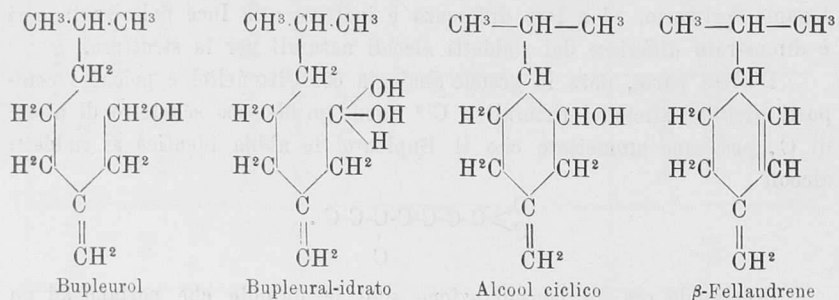


Ora, per il fatto che il β -Fellandrene è il Terpene principale della essenza ed ammettendo, come è naturale, che l'alcool sia il terpenogeno, la formola più probabile sarà la terza dalla quale esso deriva nel modo più semplice, mentre dalla prima deriverebbe l' α -Terpinene e dalla seconda l' α -Fellandrene. Infatti, ammettendo che il Terpene si formi dall'alcool per un processo di ossidazione, successiva chiusura ad anello e disidratazione, simile a quello che dal Citronellol conduce all'Isopulegol e da questo al Terpene (da cui l' α -Terpinene)

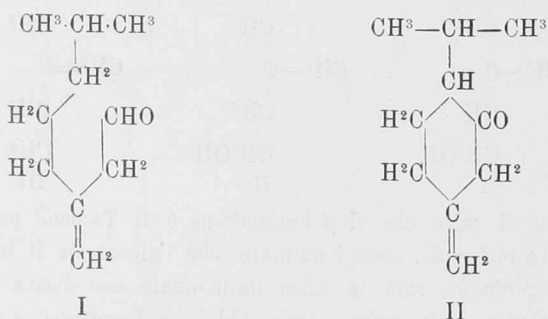


(¹) Rend. Acc. Lincei 1913, 1^o sem., pag. 34.

in modo analogo si avrebbe il passaggio dal Bupleurol al β Fellandrene



Da questa formola per il Bupleurol, ne deriverebbero le seguenti Δ^7 -metil 1-isopropil-4-cicloexanol-3 e le I e II per i suoi prodotti di ossidazione (cioè per le aldeidi ed il chetone ciclico) come dal citronello derivano il citronellal e l'isopulegone.



Dello studio dell'alcool e dei suoi derivati seguitiamo ad occuparci.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'azione di alcuni acidi organici nella scomposizione dell'acqua ossigenata.* Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.