

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

poichè nè allo stato solido, nè in soluzione, o fuso, presenta il caratteristico colore azzurro dei composti nitrosilici monomolecolari. La esigua quantità, della quale potei disporre, non permise di compirne lo studio.

Ringrazio cordialmente il laureando sig. E. Taddei, per la sua valida collaborazione.

Chimica. — *L'essenza di Crithmum maritimum* Linn. di Sardegna (1). Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Nel raccogliere la Seseli Bocconi per lo studio dell'essenza (2) notammo, nella località in cui cresce, un'altra ombrellifera molto affine, il *Crithmum maritimum* Linn. (Criste marine dei francesi) la cui essenza, studiata da F. Borde (3) e quindi da M. Délépine (4), risultava per la maggior parte formata da pinene destrogiro, dipentene, p. cimene, etere metilico del timolo, dillapiolo, con tracce di eucaliptolo, di due fenoli liberi; di un prodotto di odore di Neroli, di un alcool di odore di rose e di un acido grasso di elevato peso molecolare. Poichè l'essenza di Seseli risultava per la massima parte di L-Pinene e di D.β. Fellandrene, abbiamo voluto vedere se, essendo le condizioni di vita e di ambiente identiche per le due piante, l'essenza del *Crithmum* cresciuto in queste località contenesse il Fellandrene, che per le speciali condizioni in cui si forma il nitroso cloruro è facile identificare anche se in piccola quantità ed in presenza di altri terpeni (5).

L'estrazione fatta a questo semplice scopo, di alcuni chilogrammi di erba, ci diede però un'essenza di costanti fisiche assai diverse da quelle date dai citati autori, perchè, specie il potere rotatorio delle prime frazioni era molto basso e lontano quindi dal 47°,45 della prima frazione dell'essenza del Délépine (6).

Ora è noto che, cambiando le condizioni di ambiente si possono avere delle notevolissime variazioni nei costituenti l'essenza di una pianta, e perciò abbiamo raccolto il *Crithmum* e fatto lo studio della sua essenza.

Si raccolse in due località diverse e si distillarono le sue parti aeree separatamente, ottenendo dei risultati che già *a priori* ci portarono a costituenti diversi da quelli dati dal Délépine, e che qui esponiamo sembrandoci che possano avere un interesse chimico e biologico pel fatto che le due piante

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

(2) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2º sem., fasc. 6, pag. 249; Id. fasc. 9, pag. 481.

(3) Bull. Sciences pharmac., tom. XVI, 1909, pag. 393.

(4) Bull. Soc. chim., tom. V, 1909, pag. 962; tom. VII, 1910, pag. 468.

(5) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2º sem., fasc. 7, pag. 325.

(6) Loc. cit., pag. 469.

che fornirono le essenze, crebbero in località geograficamente e geologicamente differenti ⁽¹⁾.

Estrazione dell'essenza. — L'estrazione dell'essenza fu fatta dapprima su tutta la pianta nel periodo immediatamente precedente l'emissione dei fiori (fine luglio). Iniziata la fioritura, iniziammo l'estrazione sulle diverse parti della pianta, nell'apparecchio usato per il Bupleurum F. con H = 2 e 1/2 atm. che ci diede resa migliore.

Pianta di Carloforte (estate 1911). — Kg. 120 di erba integrale diedero gr. 110 di essenza. (Parte dell'erba erasi alquanto rovinata durante il viaggio). Resa 0,091 %. L'essenza ha un gradevole odore ricordante il prezzemolo, è densa, poco meno dell'acqua, di colore giallo-rossastro. Ridistillata lentamente in corrente di vapore ad H ord. dà due frazioni; una densa torbida rossastra, più pesante dell'acqua, che resta indietro, ed una notevolmente più leggera, quasi incolore di cui

$$\text{Ps (27°)} = 0,8817; \alpha. d = + 6°,05; \text{Nd} = 1,4813.$$

La reazione dell'essenza intera è leggermente acida:

$$\text{Is} = 5,19; \text{I. ac.} = 9,40.$$

Si hanno cioè piccole quantità di eteri e di alcoli liberi.

Frazionando la parte volatile in palloncino Bruhl (ad H ord.) a 4 bolle si ha:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	177°	0,8498	1,4749	+ 9°,15
II	179-82°	0,8502	1,4770	+ 7,42
III	184-87°	0,8608	1,4793	+ 5,32
IV	residuo	0,9882	1,5049	+ 0,98

le quali ad H ord. danno:

FRAZIONE I.

	P. eb.	Nd	d
A	175°	1,4724	+ 11°,99
B	176	1,4734	+ 8,77
C	178	1,4740	+ 3,86

⁽¹⁾ La pianta del Délépine fu raccolta fra Fouras e la Rochelle, nella spiaggia atlantica della Charente inf. in terreni Kidmeridgiani (giurese inf. serie neo-giurassica); calcari eolitici inferiori alla Rochelle (Lacroix, Mineralogie, vol. I, pag. 482; vol. III, pag. 495) e strati cenomaniani (Sup. cretaceo) a Fouras (A. del Lapparent, *Traité de Géologie*, Paris, 1906, pp. 1397-1398. La pianta nostra si raccolse alle « Tacche bianche » di Carloforte, isola di S. Pietro, su trachiti sopportate da tufi trachitici, del terziario medio ed a S. Elia nelle vicinanze di Cagliari (d'onde provenne la maggior parte del *Critthum* da noi studiato), su di un lenzuolo di calcare Elveziano compatto a gres alternati a calcari argillosi, che molto probabilmente sono da riferirsi all'Aquitano. Dobbiamo queste indicazioni alla cortesia del chiar.^{mo} prof. D. Lovisato.

FRAZIONE II.

D	178	1,4748	+ 8,01
E	180	1,4753	+ 6,71

FRAZIONE III.

F	182	1,4756	+ 0,94
G	187	1,4772	+ 0,77
Residuo	—	1,4877	0,00

Date le piccole quantità di alcoli dell'essenza integrale, non si fece il loro dosaggio nelle frazioni singole.

Fenoli. Cc. 10 dell'essenza vengono emulsionati con cem. 40 di KOH al 15 %, in tubo graduato e danno una diminuzione appena sensibile di volume, quindi solo tracce di fenoli.

Composti carbonilici. Cmc. 5 di essenza sbattuta con 20 cmc. di bisolfito sodico al 40 % e cmc. 5 di alcool, non danno neppure dopo molti giorni, precipitato. È negativa la ricerca specifica del carbone, con idrogeno solforato. *Con acido solforico ed anidride acetica si ha colorazione rosso vinoso.*

Essenza del Crithmum di Capo S. Elia e spiaggia del Poetto (Cagliari 1911). — Kg. 188 della pianta integrale in corrente di vapore danno gr. 300 di essenza. Resa 0,16 %. Ps = 0,9816 (29°); $\alpha.d + 3,18$; Nd = 1,4978.

Acidità pressochè nulla. Is = 6,50; I. ac. = 11,24.

Odore gradevole di prezzemolo; colore giallo-rossastro.

Ridistillata lentamente in corrente di vapore dà una parte volatile (A) gr. 155 più leggera dell'acqua, ed una non volatile (B) più pesante, gr. 145.

B : Ps = 1,1463 ; $\alpha.d + 0^{\circ},79$; Nd = 1,5249 ; Is = 7,51 ; I. ac. = 12,11.

A : Ps = 0,8611 ; Nd = 1,4761 ; $\alpha.d + 5^{\circ},83$; Is = 6,5 ; I. ac. = 11,24.

Questa ad H = 25 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	100°	0,8419	1,4738	+ 9,04
II	102	0,8440	1,4733	+ 5,82
III	105	0,8481	1,4741	+ 3,61
Residuo	—	1,0201	1,5074	+ 1,01

L'Is del residuo è = 10,01.

L'analisi dell'essenza integrale indica, in questa, notevoli quantità di composti ossigenati.

Sost. gr. 0,2752; CO² gr. 0,7676; H²O gr. 0,2276.

Pari a C % = 76,05; H % = 9,40. La prima frazione volatile si avvicina invece ad un terpene:

Sost. gr. 0,2236; CO² gr. 0,7314; H²O gr. 0,2372.

Trovato: C % = 85,60 H % = 11,83. Calcolato per C¹⁰H¹⁶ O % 88,23. H % = 11,76.

Essenza di foglie di Crithmum di Cagliari (1911). — Kg. 290 di foglie danno gr. 675 di essenza (Resa 0,33 %).

Ps 0,9889; Nd 1,4989; α . d + 3°,65.

Acidità quasi nulla. Is = 7,10; l. ac. = 10,47. Mancano i fenoli ed i composti carbonilici. In corrente di vapore ad H ord. dà le due frazioni volatile (A) e fissa (B) in quantità quasi eguali.

B: Ps = 1,2106; Nd = 1,5251; α . d + 0°,00; Is = 7,68; l. ac. = 10,96.

A: Ps = 0,8579; Nd = 1,4751; α . d = 7°,45.

Questa in bagno di lega ad H = 30 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	106°	0,8428	1,4708	+ 14,37
II	108	0,8420	1,4706	+ 14,37
III	109	0,8432	1,4707	+ 9,97
IV	113	0,8427	1,4712	+ 8,74
V	—	0,8464	1,4716	+ 5,28
VI	—	0,8671	1,4781	+ 2,46
Residuo	—	1,0640	1,5152	—

La I e II riunite, danno ad H ord.:

	P. eb.	Ps (21°)	Nd	d
A	174°	0,8452	1,4722	+ 15°,92
B	176	0,8455	1,4730	+ 15,02
C	177	0,8467	1,4739	+ 12,20
D fino a	183	0,8476	1,4758	+ 7,72

Essenza dei cauli (Cagliari 1911). — Kg. 86 di cauli danno gr. 110 di essenza (Resa 0,12 %).

Ps = 1,0163; Nd = 1,5025; α . d + 2°,37.

L'essenza è difficile a separarsi per il Ps quasi eguale a quello dell'acqua; ha il solito odore gradevole; acidità quasi nulla.

Is = 6,80; I. ac. = 15,20, tracce di fenoli ed assenza di composti carbonilici. In corrente di vapore dà le due parti (A) e (B), delle quali la (B) è predominante. La parte A: Ps = 0,8791; Nd = 1,4792; $\alpha . d + 5^{\circ},24$; Is = 8,87; I. ac. = 15,40.

Ad H = 45 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	$\alpha . d$
I	112°	0,8432	1,4732	+ 9,38
II	113	0,8436	1,4738	+ 6,03
III	114	—	1,4738	—
Residuo	—	0,9953	1,5013	+ 1,23

Essenza dei fiori (Cagliari 1911). — Kg. 35 di fiori danno gr. 135 di essenza (Resa 0,38 %).

Ps = 0,9251; Nd = 1,4863; $\alpha . d + 5,20$.

Acidità piccolissima, Is = 6,09; I. ac. = 10,18.

L'essenza è scorrevole, gialla verde, di odore acuto.

Col vapore ad H ord. dà le due frazioni (A) e (B) nel rapporto circa di 3 : 1.

A: Ps = 0,8681; Nd = 1,4762; $\alpha . d + 6^{\circ},43$.

Ad H = 36 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	$\alpha . d$
I	106°	0,8443	1,4720	+ 10,74
II	108	0,8451	1,4726	+ 7,92
III	110	0,8496	1,4738	+ 4,48
Residuo	—	1,361	1,5093	+ 0,05

Essenza dei semi (Cagliari 1911). — Kg. 15,500 di semi freschi danno 48 gr. di essenza più leggera dell'acqua e di odore gradevole. L'estrazione in corrente di vapore, anziché coll'apparecchio a pressione fu fatta pressione ordinaria.

Ps = 0,9822; Nd = 1,5005; $\alpha . d + 4^{\circ},39$. Acidità nulla; Ps = 7,69; I. ac. = 18,93. In corrente di vapore dà (A) e (B) quasi eguali.

A: Ps = 0,8838; Nd = 1,4934; $\alpha . d + 5^{\circ},23$.

Frazionata ad H ord.:

	P. eb.	Ps	Nd	$\alpha . d$
I	178	—	1,4767	+ 11,50
II fino a	180	—	1,4788	+ 7,85
Residuo fortemente colorato.				

La parte meno volatile delle diverse essenze contiene una sostanza solida che si può separare dal magma o per raffreddamento con miscuglio frigorifero o per diluizione con alcool. Detta sostanza fonde a 64° ed è stabilissima. Di essa ci occuperemo più avanti.

Riuniamo in una tabella le costanti fisiche chimiche dell'essenza integrale e della parte più volatile, che più c'interessa:

<i>Essenza integrale:</i>	Pianta in te	foglie	cauli	fiori	semi
Resa %	0,16	0,23	0,12	0,30	0,34
Ps	0,9816	0,9899	1,0163	0,9251	0,9822
Nd	1,4978	1,4989	1,5025	1,4863	1,5003
d.	3°,186	3°,65	2°,37	5°,20	4°,39
Ind. sap.	6,50	7,10	6,80	6,09	7,69
Ind. sap.; Ac.	11,24	10,47	15,20	10,18	18,93
Etere	2,27	2,48	2,38	2,13	2,69
Alc. comb	1,80	1,96	1,87	1,68	2,12
Alc. orig.	1,30	0,92	2,33	1,13	3,10

Parte volatile:

Ps	0,8612	0,8579	0,8791	0,8681	0,8838
Nd	1,4761	1,4751	1,4792	1,4762	1,4834
d.	5°,83	7°,45	5°,24	6°,43	5°,23
Rapporto fra la parte volatile e la fissa	51,6/48,4	5/5	45,45/54,55	72/23	52/48

CONCLUSIONI. — La resa, come si vede fu sempre piccola; inoltre le essenze risultarono diverse a seconda delle parti da cui provennero. La resa fu massima nei semi, diminuì gradatamente nei fiori, foglie, per ridursi ad un terzo nei cauli. Variano invece diversamente le proporzioni fra la parte volatile o terpenica e la parte più fissa. Negli organi eminentemente assimilatori, foglie, il rapporto è 1:1, mentre nei cauli, organi di traslazione, aumenta notevolmente la parte fissa in modo che il rapporto si riduce a $\frac{1}{5}$.

Nei fiori invece, dove l'essenza si va accumulando, la parte terpenica predomina con un rapporto di 3:1 nei semi il rapporto si riavvicina a quello delle foglie. Le quantità degli alcoli liberi e degli eteri sono piccole; tuttavia risulta che l'etere, pur mantenendosi pressoché uguale, ha un minimo nei fiori ed un massimo nei semi; l'alcool libero invece è in maggior quantità nei semi e diventa minimo nei fiori e nelle foglie. L'essenza distillata in corrente di vapore a pressione ordinaria si divide in due parti in quella volatile si accumulano in massima parte i componenti terpenici, in quella non volatile i composti ossigenati. Gli eteri e gli alcoli si spartiscono in

proporzioni pressochè uguali, ma ciò è relativo all'insistenza della distillazione. Ciò risulta dal confronto fra le proprietà chimiche delle due parti. Essi sono causa del leggero potere rotatorio che spesso si riscontra nella parte fissa e nelle ultime frazioni di quella volatile.

La parte terpenica consta evidentemente di due terpeni almeno; ma il potere rotatorio basso, l'elevato indice di rifrazione delle prime frazioni, escludono, insieme con l'elevato punto di ebullizione di queste, che il loro costituente principale possa essere il destro pinene, che invece fu trovato predominante nell'essenza studiata dal Délépine.

Invece si prevede l'esistenza di un terpene a due doppi legami, destrogiro. Le costanti fisiche delle due ultime frazioni, non escludono *a priori* che si tratti di Dipentene, sebbene questo abbia normalmente un punto di ebullizione un poco più basso. Lo studio chimico dell'essenza chiarirà la sua costituzione.

APPENDICE. — Nell'agosto-settembre 1912, ripetemmo l'estrazione dell'essenza per verificare i dati ottenuti nell'anno precedente sulla natura dei suoi componenti e completarne lo studio.

Kg. 367,5 di erba ci diedero gr. 930 di essenza (Resa 0.25 %) che distillata lentamente in corrente di vapore, si scinde nelle due solite frazioni: una volatile (gr. 365) ed una più pesante (gr. 556).

La parte volatile, sottoposta a distillazione frazionata ($H = 759,7$) dà:

	P. eb.	Nd	Deviaz. (tubo 1 dem)
I	172°	1,4737	+ 0,502
II	173	1,4748	+ 0,468
III	174	1,4755	+ 1,105
IV	175	1,4765	+ 3,986
V	176	1,4777	+ 3,464
VI	177	1,4789	+ 3,628
VII	178	1,4800	+ 2,994
VIII	179	1,4806	+ 3,058
IX	180	1,4792	+ 2,454
X	181	1,4795	+ 2,00
XI	182	1,4803	+ 2,566
XII	183-90°	1,4822	+ 2,498
XIII	190 in su	1,4859	+ 3,324
Residuo	—	1,5048	—

Su queste frazioni si ripeterono le ricerche eseguite sull'essenze del 1911. Il loro risultato sarà oggetto della Nota seguente.