

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. — *I costituenti dell'essenza del « Crithmum M. ».* Un nuovo terpene naturale ⁽¹⁾. Nota II di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente A. BALBIANO.

Lo studio dell'essenza del *Crithmum* di Sardegna, si intraprese per la notevole differenza delle sue costanti da quelle della essenza della Charente inf. ⁽²⁾.

Parte meno volatile dell'essenza. — La parte meno volatile dell'essenza proveniva dalle foglie. Si doveva riconoscervi il Dillapiolo o Apiolo della essenza di *Anethum*, dal Délépine identificato nella sua essenza.

Si sottopose dapprima a congelamento da sola, poi diluita con alcool: con che cristallizzò una sostanza bianca, di cui appresso. La parte liquida, distillata ad H = 20 mm. bolle, quasi totalmente, fra 194°-197°, e dà, alla analisi:

Sost. gr. 0,4502; CO² = gr. 1,0758; H²O gr. 0,2484.

Trovato C % 65,04; H % 6,13.

Calcolato per C¹²H¹⁴O⁴: C % = 64,86; H % = 6,30.

Per azione del bromo, nel modo indicato da Ciamician e Silber si ottiene un tetrabromuro che fonde a 115°; quindi trattasi del Dillapiolo, il di cui studio fu già compiuto dai suddetti autori.

Parte volatile dell'essenza. — Ne abbiamo rifatto lo studio dei costituenti per renderci ragione delle differenze dei caratteri fisici.

Facciamo dapprima alcune considerazioni sulla loro natura.

L'indice di rifrazione molecolare, data la presenza di solo piccole quantità di alcoli e di eteri, indica che essa è solo costituita da terpeni a due doppi legami, tipo limonene, fellandrene e terpinene; ciò è in accordo col l'elevato punto di ebullizione delle prime frazioni, sempre superiore a 170°, il che nell'insieme esclude la presenza del pinene, del canfene e del sabinene, cioè dei terpeni biciclici.

Il potere rotatorio, nelle diverse frazioni, tende ad un massimo che non supera + 16° e ad un minimo di 0° e non diventa mai negativo: cioè, dei due terpeni che la compongono, l'uno è otticamente attivo ma di piccolo

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

⁽²⁾ Accad. Lincei, vol. XXII, fasc. 4°, 1° sem. 1913, pag. 231.

potere rotatorio (come ad es. il β -fellandrene), e l'altro inattivo che potrebbe essere il dipentene; perchè il p. eb. delle prime frazioni coincide con quello del β -fellandrene, e quello delle ultime coincide col p. eb., non costante, del dipentene.

Queste considerazioni ci guidarono nello studio dell'essenza. Esso fu fatto principalmente su quella delle foglie che ci diedero il materiale più abbondante. Venne iniziato coll'azione del cloruro di nitrosile comparativamente col metodo di Wallach per il limonene (nitrito di etile ed acido cloridrico acquoso nella soluzione acetica del terpene) e col metodo da noi applicato per il nitrosocloruro del fellandrene (nitrito di etile ed acido cloridrico alcoolico sulla soluzione alcoolica del terpene) ⁽¹⁾. Si agì dapprima sulle frazioni A e B contenenti i prodotti più volatili della prima e seconda frazione primitiva dell'essenza delle foglie. Di esse riportiamo le costanti:

	P. eb.	Ps	Nd	α . 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 sino a	183	0,8476	1,4758	+ 7.72

L'azione del cloruro di nitrosile in soluzione acetica non dà luogo ad alcun prodotto cristallino; dà invece un liquido bruno che distillato, in corrente di vapore, lascia passare un olio giallognolo, dal caratteristico odore dell'aldeide diidrocuminica, come per l'essenza del *Bupleurum fr.*, in seguito a simile trattamento. Invece, col metodo della soluzione alcoolica si ottiene un nitroso-cloruro cristallino, bianco, poco stabile, decomponentesi rapidamente con tutti i fenomeni che accompagnano la decomposizione del nitroso-cloruro del β -fellandrene. Difatti ne ottenemmo, per azione dell'acido acetico diluito a caldo la Δ 1-5 diidrocuminaldeide identificabile, dopo averla purificata attraverso al suo composto bisolfidico, col semicarbazone fototropico, fus. 198°-199°, ed il cui punto di fusione si mantenne costante, mescolan-

⁽¹⁾ Questo metodo è indicato per identificare il β -fellandrene nella essenza anche quando esiste in piccola quantità, e si disponga di poco materiale. Nell'eseguire i primi saggi nell'essenza di Seseli Bocconi si riconobbe la presenza del β -fellandrene operando su cmc. 0,5 di essenza; mentre con l'altro metodo del nitrito occorrono almeno 5 cmc. di essenza. Inoltre esso è specifico per il β fellandrene, perchè nessun altro terpene può dare la Δ 1-5 diidrocuminaldeide. E dato che questa si può separare mediante il suo composto bisolfidico, è sempre possibile riconoscerla in mezzo a un miscuglio di prodotti di decomposizione di vari nitrosocloruri. Però è bene di tentare comparativamente anche il nitrosocloruro col metodo di Wallach, dal quale si potrà ottenere quello del terpene che accompagna il β -fellandrene e che così può facilmente essere riconosciuto.

dolo con quello dell'aldeide diidrocomunica proveniente dall'essenza del *Bupl. fr.* Ciò dimostra la presenza del β -fellandrene nell'essenza di *Crithmum maritimum* di Cagliari.

Il β -fellandrene diminuisce però notevolmente nelle frazioni successive; per ritrovarlo, si deve accuratamente frazionare nel vuoto a bassa pressione per impedire che si polimerizzi, e cercarlo nelle nuove prime frazioni.

Nelle frazioni il cui potere rotatorio è prossimo a 0° non lo si ritrova più.

Nelle frazioni successive, mentre va diminuendo il nitrosocloruro del β -fellandrene, va aparendo un nuovo nitrosocloruro, il quale si ottiene invece facilmente col metodo del Wallach. Oltrechè nelle frazioni sopraindicate C e D, questo nitrosocloruro appare specialmente in altre frazioni ultime; ad esempio la quarta e la quinta dell'essenza integrale di cui riportiamo le costanti:

(H=30 mm.)	P. eb.	Ps	Nd	$\alpha . d$
IV	113 ^o	0,8427	1,4712	+ 8,74
V	115	0,8464	1,4716	+ 5,28

Il nitrosocloruro si forma in quantità discretamente rilevante.

Gr. 20 della ultima frazione ne diedero gr. 5.

In minor quantità si ottenne dalle altre frazioni.

Il prodotto è bellissimo, microcristallino, simile a tutti i nitrosocloruri degli altri terpeni. Lavato con alcool e con acqua leggermente alcalina, e poscia con alcool ed acqua, dopo essiccamento, è stabilissimo. Si ricristallizza con facilità dal cloroformio per aggiunta di alcool, e dall'etere per svaporamento od aggiunta di alcool metilico.

Per la scissione di questo nitrosocloruro in due isomeri α e β , se ne pongono a digerire per alcuni minuti gr. 5 con gr. 15 di cloroformio. La porzione che si scioglie, si precipita dalla soluzione per aggiunta di alcool metilico. Raccolta, seccata ed accuratamente polverizzata, si fa digerire con tre volte il suo peso di etere assoluto, per un quarto d'ora, indi dalla soluzione filtrata, per evaporazione di quasi tutto l'etere o per aggiunta di un poco di alcool metilico, si ha l' α -nitrosocloruro in lamine cristalline che fondono dapprima a 93° - 94° e che, ricristallizzate dal cloroformio, fondono poi a 101° - 102° . La parte non sciolta dal cloroformio, ossia il β -nitrosocloruro, viene sciolta in molto cloroformio e riprecipitata con alcool metilico; poi messa a digerire per una mezza ora con tre volte il suo peso di etere secco. La parte non ulteriormente sciolta ricristallizza dal cloroformio ed alcool metilico in laminette quadrate, di notevoli dimensioni (3 mm. di lato), trasparenti, bellissime, fondenti a 103° - 104° . Il nitrosocloruro integrale ed entrambe

le due forme stereoisomere sono *inattive otticamente*. Il β -nitrosocloruro, analizzato, dà:

Sost. gr. 0,2215; CO² gr. 0,5455; H²O gr. 0,1855

Sost. gr. 0,1808; Cl gr. 0,03190.

Trovato C % 59,19; H % 8,19; Cl % 17,64.

Calcolato per C¹⁰H¹⁶ONCl: C % 59,52; H % 7,93; Cl % 17,59.

Il nitrosocloruro corrisponde quindi ad un terpene.

Questi risultati avrebbero potuto indicare, per l'accordo con quelli del Délépine, sull'essenza del *Crithmum* francese, la presenza del dipentene anche nella nostra essenza: *sennonchè, alcuni dei caratteri apparenti del nitrosocloruro non ci parvero coincidere con quelli del dipentene*. Le prove ulteriori lo confermarono. Infatti:

1.° Il composto caratteristico del dipendente è un tetrabromuro solido, cristallino, fondente a 124°-125°, che si ottiene nelle condizioni di quello del limonene⁽¹⁾. Questo composto non si ottiene dalla nostra essenza. L'operazione fu eseguita su 10 cmc. della IV e su 10 della V sciolti in alcool (40 cmc.) ed in etere (40 cmc.), aggiungendo a poco a poco 7 cmc. di bromo. Dalle soluzioni, che colle ultime gocce si colorano in rosso arancione si separano, per svaporamento parziale, degli olii gialli cedrini che non cristallizzano lasciati neppure dopo alcuni mesi, nè per trattamento con diversi solventi.

2.° Il nitrosocloruro, come quello del dipentene⁽²⁾, reagisce facilmente colla piperidina in soluzione metilica, con leggero riscaldamento. Si ottiene, per raffreddamento della massa e per aggiunta di qualche goccia di acqua, la nitrolpiperide in bei cristalli, duri, lucenti, che, cristallizzata dall'alcool, fonde a 133°-134° ed il di cui punto di fusione per successiva purificazione sale fino a 138°, e non oltre. Essa si ottiene per soluzione e cristallizzazione frazionata dall'etere di petrolio in cui ne rimane sciolta solo una piccola quantità che si altera e fonde irregolarmente. Allo stesso risultato si perviene partendo dal solo β -nitroso cloruro, che dà una nitrolpiperide che fonde a 134°, e poi, per trattamento con etere di petrolio, a 138°, ma non oltre. I punti di fusione delle piperidi e la loro apparenza cristallina in confronto con quelle del dipentene, da noi preparato dal terpineol con bisolfato di potassa, già le differenzia notevolmente in modo da rafforzare il dubbio della presenza di questo nell'essenza da noi studiata.

3.° Il prodotto di reazione colla benzilammina, ottenuto in condizioni in cui si agisce per il dipentene, fonde a 103°-104°, dopo varie cristalliz-

(¹) Ann. CCXXXVII, pag. 227.

(²) Ann. CCLII, pag. 113.

zazioni dall'alcool, per eliminare la forma più solubile. Il composto analogo del dipentene fonde a 110°.

4.° Un'altro fatto differenzia notevolmente il nostro terpene dal dipentene. Decomponendone il nitroscloruro con KOH alcoolica, e distillando poscia in corrente di vapore, si ottiene come residuo una sostanza bianca microcristallina senza cloro, con azoto, e che, riscaldata con acido cloridrico, non riduce il liquido di Fehling.

Essa è solubile in etere ed in alcool e fonde a 131°; è solubile negli acidi concentrati. La carvossima inattiva che si origina in dette condizioni dal dipentene, e che fu da noi preparata operando nelle *identiche condizioni*, fonde a 93°. Inoltre, decomponendo il nitroscloruro di questo terpene in condizioni un po' diverse, si ottiene una sostanza gialla, ben cristallizzata, stabilissima, fondente a 53°-54° che non si è mai ottenuta dal dipentene.

Anch'essa è insolubile, come l'altra, negli alcali; contiene azoto. Non si è mai ottenuto il carvone che invece si origina nella decomposizione del nitroscloruro del dipentene ed è così facile a riconoscersi.

Tutti i derivati su descritti furono da noi riottenuti dall'essenza estratta nel 1912, con *caratteri identici*.

Inoltre abbiamo ottenuto dalle frazioni p. eb. 178°-179° un *nitrosito* in minuti cristallini, fondenti a 89°-90° (operando secondo Wallach, Ann. XXXL, pag. 171): Gr. 3 di essenza si sciolgono in cc. 3 di etere di petrolio; indi si aggiunge una soluzione di gr. 3 di nitrito sodico in cc. 10 di acqua; poi goccia a goccia gr. 2,1 di acido acetico glaciale. Il tutto si lascia a freddo per un paio di giorni, dopo di che si ha il nitrosito cristallizzato. Ottenemmo anche, dalla stessa frazione, il *nitrosato* cristallino, p. fus. 104°-105°, operando nelle condizioni per avere quello del dipentene (Wallach, Ann., vol. CCXLV, pag. 270): A gr. 5 di terpene con gr. 4 di nitrito di amile e cmc. 2 di acido acetico, raffreddando fortemente, si aggiungono gr. 3,5 di HNO_3 (ps. I, 395).

Dopo qualche tempo si porta tutto in soluzione con alcool, vi si aggiunge qualche goccia di acqua sino a leggero intorbidamento, e si lascia a freddo per molte ore.

Finalmente, dal terpene abbiamo ottenuto un *dicloridrato identico a quello del terpinene*, operando così: cmc. 20 di terpene si sciolgono in 10 di acido acetico e si sottopongono ad una rapida corrente di acido cloridrico gassoso, sino a saturazione completa. Versando poi la massa in acqua si ottiene un dicloridrato cristallino, che per successive cristallizzazioni dall'alcool raggiunge il punto di fusione 52°. La resa è ottima.

Di questo si osserva il punto di fusione mescolandolo col dicloridrato del dipentene e di terpinene, e si ha il seguente risultato:

TERPENI	Terpinene	Dipentene	Terpene del Crithmum	Dipentene e terpinene	Dipentene e Terpene Crithmum	Terpinene e Terpene Crithmum
Punto fusione dei dicloridrati e dei loro miscugli	52°	49°	52°	23°	23°	52°

Riassumendo, mettiamo qui in uno specchietto i punti di fusione che differenziano i derivati del Crithmum di Sardegna da quello francese e dal dipentene.

	Nitrosocloruro		Piperide		Benzilammina	Nitrosato	Ossima	Dicloridrato	Tetra bromuro
	α	β	α	β					
Dipentene	78°-104°	—	154°	152°	110°	84°	92°	49°	104°
Terp. Crithm.	101°-2°	104°	138°	138°	104°	104°	131°	52°	oleoso
Terp. franc.	integr.	105°	integr.	152°	105°	?	?	49°	?

Come vedesi, il terpene del Crithmum di Sardegna è diverso dal terpene che trovasi nel Crithmum francese, e, quindi, dal dipentene. Ad esso diamo il nome di *Critmene*, e ne dimostremo la formola nella Nota successiva.

Ricerchammo inoltre nell'essenza del Crithmum di Sardegna il *paracimene* segnalato dal Délépine, operando sulla frazione 3^a delle foglie e trattandola come per ottenere l'eritrite del dipentene (ossidazione con $KMnO_4$).

Si ottiene come residuo inalterato un olio dal p. eb. 175°; $Nd = I, 4875$: ossia coi caratteri del P-cimene.

Fra i prodotti dell'ossidazione, non si rinvenne, invece, l'eritrite del dipentene.

Come già si disse, fra i componenti dell'essenza vi è una sostanza bianca, cristallizzante in laminette, che si separa, per congelamento o per diluizione con alcool, dalla parte più fissa dell'essenza. Ricristallizzata dall'alcool, fonde a 63°, e le proprietà fisiche e la composizione la dimostrano una paraffina.

Riassumendo, dal confronto dei costituenti principali delle due essenze, come da quanto segue:

Essenza Francese	Essenza di Cagliari
d-pinene	d-fellandrene
dipentene	critmene
paracimene	paracimene
dillapiolo	dillapiolo
timato di metile	—
—	paraffina

risulta fra di esse una notevole differenza. L'unico costituente importante comune alle due essenze è il dillapiolo. Il d-pinene trovato dal Délépine è sostituito nella nostra dal β -fellandrene; ed il dipentene è sostituito dal critmene.