

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

TITANIO.

	Dato	Trovato	Differenze
1	0,0079	0,0077	— 0,2 mgr.
2	0,0198	0,0202	+ 0,4 "
3	0,0396	0,0401	+ 0,5 "
4	0,1284	0,1279	— 0,5 "

Come vedesi, i risultati sono molto buoni. Abbiamo già compiuto dosaggi di titanio in presenza di quantità variabili di alluminio, ottenendo ottimi risultati, e ci ripromettiamo di tornare presto a comunicare dettagliatamente intorno a questa separazione che si compie con rapidità incomparabilmente maggiore di quella che si raggiunge usando i metodi finora conosciuti.

Chimica. — *Bupleurol.* L'alcool dell'essenza di *bupleurum fruticosum*. Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Scopo della presente ricerca fu di estrarre ed identificare l'alcool e gli altri componenti che accompagnano il β -fellandrene, costituente principale dell'essenza di *Bupleurum fruticosum*. L'estrazione dell'alcool fu dapprima eseguita su l'essenza dei fiori, perchè più ricchi in detto componente; poi sull'essenza di tutta la pianta.

Essenza dei fiori. — L'essenza ottenuta per distillazione in corrente di vapore presentava le costanti:

Ps (13°) = 0,8593; α d (16°) = + 32,09; Nd (16°) = 1,4806.

Is 8,81; I. ac. 22,90; acidità 2,96; alcool libero 2,45; etere 3,10; alcool totale 6,44 %.

Distillata frazionatamente nel vuoto, diede una frazione finale (Ps=0,9376; α d = + 1,77; Nd = 1,4840), dalla quale, saponificando e distillando in corrente di vapore, si ebbe un residuo (polimero del β -fellandrene) e le frazioni:

	Ps	Nd	α d
I	?	1,4780	?
II	0,8983	1,4789	+ 9,774
III	0,9155	1,4789	+ 8,362
IV	0,0994	1,4796	+ 5,160

Per la composizione, le due ultime si avvicinano agli alcoli $C_{10}H_{20}O$, ma non fu possibile nei primi tentativi isolarne composti definiti. Perciò, esaurito il materiale proveniente dai fiori, si ricorse alla

Essenza della pianta integrale. — Distillammo frazionatamente nel vuoto kg. 5 di essenza proveniente dalla pianta integrale, foglie, fiori e rami.

Il residuo, cmc. 430, saponificato e distillato frazionatamente in corrente di vapore, diede un residuo semisolido e le seguenti frazioni:

	cmc	$\alpha.d$	Nd
I	40	+ 12,50	1,4782
II	50	+ 12,00	1,4810
III	45	+ 7 ?	1,4802
IV	35	+ 8,60	1,4791
V	35	+ 8,30	1,4791
VI	25	+ 4,80	1,4770

Le proprietà fisiche, variando irregolarmente, indicano la presenza di parecchi componenti.

I primi tentativi per isolarne composti definiti si fecero coll'*isocianato di fenile*; ma da nessuna frazione si ottenne prodotto cristallino, oltre l'urea.

Coll'*anidride ftalica* non si potè ottenere lo ftalato acido dell'alcool operando sull'alcoolato sodico in soluzione eterea. Migliori risultati diedero i seguenti metodi:

I. Gr 5 della terza frazione si riscaldarono per mezza ora all'ebollizione, con grammi 4 di anidride ftalica. Dopo raffreddata, la massa si sbattè con soluzione diluita di carbonato sodico; si estrasse con etere la soluzione alcalina, che trattata con idrato sodico concentrato a caldo, diede un olio rosastro galleggiante sul liquido.

L'olio, raccolto e saponificato, dopo trattamento in corrente di vapore d'acqua, aveva un gradevole, ma tenue, odore di rose.

L'etere invece estraeva un olio di odore pungente: $Ps = 0,8944$; $\alpha.d = + 13^{\circ},00$; $Nd = 1,4802$.

Ripetendo l'operazione su cc. 20 in bagno di lega a 170° gradi, si ha, dal composto ftalico, l'alcool, coi caratteri seguenti: $Nd = 1,4443$; $\alpha.d = + 1^{\circ},29$.

La parte che si estrae con etere dà invece: $Nd = 1,4883$; $\alpha.d = + 4^{\circ},40$.

È notevole la diminuzione dell'attività ottica di questa frazione, attività dovuta, è evidente, all'alta temperatura cui l'essenza fu sottoposta; d'altra parte le analisi dell'alcool non furono tali da permetterci di ricavarne una formola.

II. Un più blando metodo di estrazione (separazione degli alcoli tana-cetilici) ⁽¹⁾ ci dette migliori risultati.

⁽¹⁾ Paolini, Gazzetta Chimica Ital., 1912, pag. 41.

Agimmo comparativamente sopra le frazioni estreme, I e VI.

Gr. 10 della prima frazione, sciolti in gr. 50 di etere di petrolio leggero, si fecero reagire con gr. 2 di sodio in fili, a freddo, per 24 ore.

La reazione poi completammo con leggero riscaldamento della massa per 12 ore.

Dopo altre 12 ore, il tutto si versò in 250 cmc. di etere di petrolio con sospesi gr. 9,5 di anidride ftalica polverizzata e distillata di recente. La massa si riscalda e diventa gelatinosa. Dopo 50 ore si sbatte con 350 cmc. di acqua alcalina per KOH, che porta in soluzione l'etere acido ftalico; e la soluzione alcalina viene liberata dalla parte che non ha reagito, estraendola ripetutamente con etere di petrolio.

La soluzione alcalina acidificata dà una massa oleosa rossastra, meno densa dell'acqua, costituita dall'etere ftalico, il quale non cristallizza neppure dopo lunghissimo tempo. Saponificata, dà un olio, che distillato in corrente di vapore, si presenta quasi incolore, di gradevole odore di rose: Ps = 0,8585; Nd = 1,4499.

È inattivo alla luce polarizzata!

L'analisi diede:

Sost.: gr. 0,3048; CO₂ gr. 0,8529; H₂O gr. 0,3523.

Trovato C % 76,31; H % 12,84.

Questa composizione parla per la formola C¹⁰H⁸O (C % 76,9; H % 12,8), in base alla quale si ha Mr = 48,81.

La stessa operazione si ripeté su la VI frazione, e si ebbe analogo risultato; solo, essa diede la resa del 40 %, assai maggiore della prima, indicando che l'alcool dall'odore di rose, inattivo, si accumula nelle frazioni ad ebullizione più elevata.

Distillando l'etere di petrolio, col quale si era estratta la soluzione alcalina dello ftalato, si ottenne un olio, che, frazionato, diede:

	P. eb. (H=764)	Nd (14)	Deviaz.
I	203°	1,4768	+ 18°,56
II	225°	1,4832	+ 15°,56

III. Per evitare l'azione del sodio sul composto che accompagna l'alcool (interessante ad isolare per conoscere i rapporti reciproci), fatto che rende questi dati poco attendibili e per abbreviare il tempo di estrazione dell'alcool, seguimmo un altro metodo ancora più blando, che ci diede i migliori risultati:

Gr. 30 di un miscuglio di V e VI frazione, si scaldarono a b. m., per 12 ore, con gr. 28 di anidride ftalica.

La massa, semisolidificata, si versò poi in cmc. 350 di acqua, alcalina per KOH per sciogliere l'etere acido.

La soluzione alcalina si estrasse ripetutamente con etere; si eliminò con leggero riscaldamento l'etere sciolto; indi si alcalinizzò con NaOH per diminuire la solubilità dell'etere ftalico sciolto, e la massa si scaldò leggermente a b. m. fino a che lo strato oleoso rossastro più non aumentava di spessore.

In gran parte lo strato si compone del sale sodico dell'etere ftalico e dell'alcool libero; separato e saponificato, diede a sua volta l'alcool, che, distillato in corrente di vapore, presentava i caratteri:

Odore leggero di rose; Ps (17) = 0,8697; $\alpha. d = + 2^{\circ}, 25$; Nd = 1,4589.

L'attività ottica e l'indice di R^e. alquanto elevato ci determinarono a ripetere sull'alcool il trattamento coll'anidride ftalica, dopo il quale l'alcool si ebbe più puro. I caratteri di questo alcool, che, per l'origine, noi chiameremo *Bupleurol* sono:

Odore gradevole e tenue di rose; Ps = 0,8490 (17°); $\alpha. d = 0,00$; Nd = 1,4508;

Dai quali si deduce M. r. = (C¹⁰H²⁰O) = 49,48; calcolato = 49,27.

Il punto di ebullizione, a 762 mm., è 209°-210°.

L'etere usato per estrarre la soluzione alcalina dà a sua volta un olio (Ps = 0,9393; Nd = 1,4894; $\alpha. d = + 17^{\circ}, 35$).

Purificato, ripetendovi il trattamento con anidride ftalica dà infine: Ps = 0,9264; Nd = 1,4909; $\alpha. d = + 14^{\circ}, 93$.

Analisi: Sost. gr. 0,3154; CO² gr. 0,9585; H²O gr. 0,3154.

Da cui: Trovato C % 78,52; H % 10,52. Calcolato per C¹⁰H¹⁶O: C % 79,00; H % 10,40.

Si tratta evidentemente di un C¹⁰H¹⁶O. Esso è il *portatore dell'odore* caratteristico acre e pungente che si sente nell'odore dell'essenza del B. fr. mischiato al suo gradevole profumo.

Colora vivamente il reattivo di Schiff, e riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Ha in complesso i caratteri di un composto carbonilico; ma nei molti tentativi fatti con idrossilammina e semicarbazide ecc., non si poté ottenere finora un composto cristallizzato. Di questo componente dell'essenza, importantissimo per le sue relazioni coll'alcool, si continuerà lo studio.

COMPORAMENTO CHIMICO DEL « BUPLEUROL ».

Numero di bromo. — Il Bupleurol somma facilmente bromo. Da una esperienza eseguita sulla sua soluzione cloroformica, si ha la conferma di ciò che apparve per le sue proprietà fisiche; della presenza, cioè, di un solo

doppio legame. Il Bupleurol è quindi un alcool olefinico, come erasi previsto. Il composto bibromurato è oleoso.

Sale argentario dell'etere acido. — Si ottenne dall'etere ftalico sciolto nella quantità calcolata di ammoniaca, trattando con nitrato di Ag. È un precipitato voluminoso, fioccoso. Si purifica sciogliendo in benzolo e precipitandolo da questo con alcool metilico. Ricristallizzato due volte, fonde, decomponendosi, a 135°. La sua composizione corrisponde a $C^{18}H^{23}O^4 Ag$.

Isocianato. — L'alcool reagisce energicamente coll'isocianato di fenile. Eseguendo l'operazione con grammi 2 di alcool ed 1,5 di isocianato, si ha una reazione assai energica, e dalla massa si separano cristalli di urea.

Come prodotto della reazione si ha un olio denso, di odore assai dissimile da quello dell'olio originale, e del quale $Nd = 1.5108$. Esso non cristallizza da alcuno dei solventi, neppure dopo lunghissimo tempo.

Ripetendo invece l'operazione su grammi 0,5 di alcool con la quantità calcolata di isocianato si ha pure una azione energica, con sviluppo di calore. Il prodotto della reazione, lavato con poco etere per liberarlo dall'eccesso di reattivo, indi sciolto in alcool e riprecipitato con acqua, si estrae da questo con etere di petrolio, dal quale cristallizza in aghetti lucenti fusibili a 45°: è l'uretano del bupleurol.

Ossidazione dell'alcool. — L'ossidazione venne eseguita nelle identiche condizioni nelle quali Tiemann e Schmidt (Ber. XXX, 54) ossidano il citronellol.

Gr. 5 dell'alcool si versano a poco a poco nella calcolata quantità di miscuglio Beckmann (gr. 6 di bicromato di K; cmc. 5 di H_2SO_4 concentrato e cmc. 30 di acqua). La massa si scalda vivamente e si colora in verde cupo, poi si separa una parte solida, nera, costituita da un composto cromatico. A reazione finita, si scalda ancora un poco la massa, per decomporre il composto solido: indi si lascia raffreddare e si estrae, dopo un'ora, con etere.

L'etere si separa colorato in verde, mentre la soda si colora in bruno. Per distillazione lenta dell'etere, si ha un residuo oleoso che si sottopone a distillazione in corrente di vapore. Si ottengono così due frazioni: una, *A*, volatile, di gradevolissimo odore citrigno, cmc. 3; l'altra, *B*, non volatile in tali condizioni. La fraz. *A* a sua volta viene sbattuta con una soluzione al 30% di bisolfito sodico, da cui l'anidride solforosa libera fu espulsa con una corrente di aria (Ber. XXXI, 3295).

Dopo alcune ore, si separa una piccola quantità di composto bisolfitico in cristallini, che raccolti alla pompa e lavati con alcool ed etere, danno, per trattamento con cloridrato di semicarbazide e carbonato sodico, un semicarbazone cristallino, fusibile a 135°. Poiché le acque madri colorano rapidamente ed intensamente il reattivo di Schiff, questo prodotto di ossidazione è una aldeide.

Le acque madri del bisolfito si estraggono con etere. Dopo l'estrazione, trattate alla loro volta con carbonato sodico e cloridrato di semicarbazide, danno invece un semicarbazone cristallino fusibile a 97°, anch'esso corrispondente ad un composto aldedico.

L'etere col quale si estrassero le acque bisolfitiche, dà, per distillazione lenta, un olio giallognolo, di odore gradevole, il quale *non* colora il reattivo di Schiff; cmc. 2,5. Di esso Nd a 25° = 1,4419; P. eb. 217°, ed evidentemente è un chetone, perchè, trattato colla semicarbazide, dà un semicarbazone cristallino che fonde a 189°-190° e si presenta in sottilissime lamine argentee.

La frazione non volatile, residuo della distillazione in corrente di vapore, del prodotto integrale della ossidazione, è un olio rosso che bolle a 207°; Nd = 1,4521. Evidentemente è l'etere dell'alcool originario coll'acido, che si forma per ossidazione spinta di questo; analogamente a quanto avviene per il Citronellol, il quale dà appunto il Citronellato di Citronellile. L'etere ha un gradevole odore citrigno.

Infine la soluzione alcalina colla quale si è scolorato l'etere che estrasse il prodotto dell'ossidazione dal miscuglio ossidante, acidificata e distillata in corrente di vapore, dà un olio giallo, di odore simile a quello degli acidi grassi superiori, a reazione fortemente acida (Nd = 1,4370). Questo è l'acido corrispondente all'alcool originario, come il Citronellico corrisponde al Citronellol.

Come vedesi, in questo modo abbiamo ottenuto tutta la serie dei composti corrispondenti a quelli che derivano dal Citronellol e che ci permette di trarre le seguenti conseguenze circa la natura dell'alcool:

I. Per le sue proprietà fisiche (basso Ps e Nd), è un alcool olefinico.

II. Per la sua inattività ottica, inattività che si riscontra anche nella parte volatile del prodotto di ossidazione, in esso probabilmente non esistono atomi di carbonio asimmetrico.

III. Per la sua attitudine a reagire, anche allo stato libero, coll'anidride ftalica: per la sua ossidabilità a composti aldeidici: per il suo punto di ebullizione elevato in confronto dell'*Androl*, suo isomero terziario: per il suo odore di rose, comune a tutti gli alcoli olefinici primari, è da ritenersi alcool primario.

IV. Il numero di bromo indica la presenza di un solo doppio legame.

V. Il Bupleurol è diverso dagli alcoli isomeri olefinici sinora conosciuti.

Invero, se qualche proprietà chimica e fisica di questo alcool farebbe pensare al Citronellol racemico — dal quale non varrebbe a distinguerlo la differenza nel punto di fusione dell'etere ftalico argenteo, riferendosi l'uno al composto attivo, l'altro all'inattivo e se a rafforzare il dubbio sta il fatto che per ossidazione del Bupleurol si ha un'aldeide il di cui semicarbazone fonde a 97° (molto vicino cioè a quello del Citronellol racemico), ed un'altra

