

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. — *Il Critmene. Sua formola di costituzione* ⁽¹⁾.
Nota III di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO; presentata dal
Corrisp. BALBIANO.

Nell'essenza di Crithmum, di Sardegna, a differenza di quella di C. M. della Charente inf. studiata da F. Borde e Délépine, si contengono due terpeni tetraivalenti: il β -Fellandrene ed un altro, *inattivo*, le cui costanti sono:

(I) P. e. 178°-80°, (H = 759 mm.) ; Nd. I,4806, P. s. (T = 12°) 0,8679.

Detto terpene, cui abbiamo assegnato il nome di *Critmene*, dà una serie molto ricca di derivati.

Nitrosocloro α pf. 101°-2° ; β pf. 104°.

Nitrolpiperide α 138° ; β 138°.

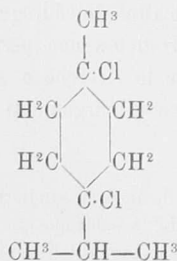
Nitrolbenzilammina pf. 104°.

Nitrosato pf. 104°.

Nitrosito pf. 89°.

Dal nitrosocloruro per azione di KOH alcoolica si ottengono due sostanze: bianca pf. 131° e una gialla pf. 53°-54°.

Il tetrabromuro è oleoso. Per azione di HCl umido origina il dicloridrato del *terpinene* pf. 52°



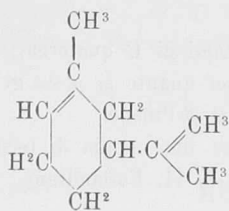
Con acido solforico, sulla sua soluzione acetica, dà una colorazione *rosso-vinosa*.

L'insieme dei caratteri del terpene e dei suoi derivati ne esclude la identità con altri terpeni inattivi e coi racemi delle forme attive sinora conosciute.

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

Possiamo dimostrarlo facilmente passando in rassegna i vari terpeni naturali e sintetici che si conoscono, il che varrà anche per una indagine sulla formola di struttura di questo terpene.

Escludiamo senz'altro i terpeni bivalenti, tipo α - β -pinene, canfene, fenchene, tujene e sabinene, dai quali esso differisce per l'elevato punto di ebullizione, indice di rifrazione molecolare e soprattutto perchè assorbe quattro atomi di bromo; ed escludiamo pure fra i tetravalenti il silvestrene naturale

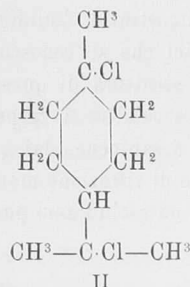
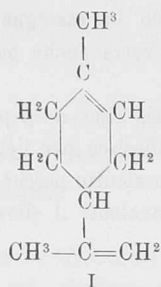


unico derivato del metacimene (nelle Pinacee di Svezia e di Finlandia) il quale, oltre che essere attivo, ha il nitroso cloruro fusibile a $106^{\circ}-07^{\circ}$, la di cui benzilamina fonde a $71^{\circ}-72^{\circ}$; ed il bicloridrato caratteristico fusibile a 72° . Nè potrebbe essere il silvestrene racemico oltrechè per la reazione cromatica rosea, invece che azzurra, principalmente perchè da un terpene di detta formola non potrebbe mai derivare il dicloridrato del terpinene.

Prima di passare alle serie di terpeni conosciuti, esaminiamo in blocco le altre formole disponibili, per il Critmene, come derivato del paracimene. Le formole $\Delta 2-4$ $\Delta 2-5$; $\Delta(1-7) 8-9$; $\Delta 2-4-8$; $\Delta 3-8-9$, sono da escludersi, perchè da nessuna nelle condizioni sperimentali del Critmene, potrebbe derivare il cloridrato del Terpinene.

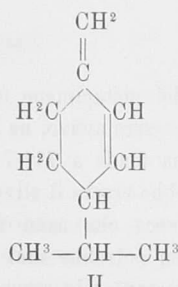
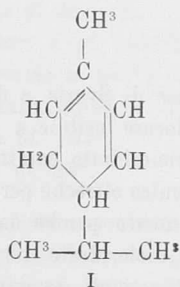
E venendo ora agli altri derivati del P. cimene, alla cui classe è da ascriversi il Critmene per il fatto importante suaccennato, incominciamo dal più diffuso, il Limonene o Carvene, I. Questo nelle due forme D e L otticamente attive, è naturalmente da escludersi per l'attività ottica e perchè dà una serie di derivati assai diversa dal Critmene (Nitrosocloruro α e β fus. $103^{\circ}-106^{\circ}$; Piperidi α e β fus. $93^{\circ}-110^{\circ}$; Benzilamina fus. 93° ; Ossima 72° ; Nitrosato liquido, tetrabromuro cristallino fus. $104^{\circ}-105^{\circ}$).

Passando poi al Dipentene, inattivo racemico, pure diffuso e che presenta qualche somiglianza col Critmene, anch'esso dà una serie pure diversa di derivati (Nitrosocloruro α . $78^{\circ}-104^{\circ}$; Piperide α . β . $151^{\circ}-152^{\circ}$; benzilamina 110° ; Nitrosato 84° ; Tetrabromuro 124° , non dà Nitrosito). È quindi da escludersi, oltrechè per il fatto che tanto esso come le sue forme attive per azione dell' HCl, danno il dicloridrato, diverso da quello del Critmene, fus. a $49^{\circ}-50^{\circ}$, della formola (II)



cioè con gli alogeni agli atomi di C quaternari, e che va sotto il nome di cloridrato del Dipentene; per quanto si possa generarlo anche da altri terpeni anche bivalenti come il β -Pinene.

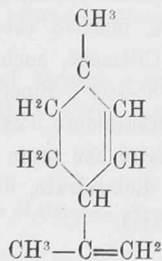
Prendendo ora in esame una coppia di terpeni pure assai diffusi, cioè l' α (Δ 2-6) I, ed il β (Δ 2-1-7) II, Fellandreni



è facile dimostrarne la diversità del Critmene.

Le forme attive, conosciute e studiate, naturalmente differiscono per il potere rotatorio, oltrechè per i punti di ebullizione più bassi del Critmene. Nè potrebbero sospettarsi le relative forme racemiche, le quali, come è noto, darebbero serie di derivati poco differenti dalle forme attive, perchè non dovrebbero dare nitrosocloruri nelle condizioni in cui si forma quello del Critmene e d'altronde questi, come quello del β -Fellandrene attivo, avrebbero proprietà assai diverse, decomponendosi questo facilmente e dando colle basi organiche prodotti oleosi. Avrebbero d'altra parte cloridrati e bromuri oleosi, nitrosati oleosi e solo nitrositi cristallini.

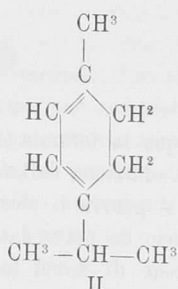
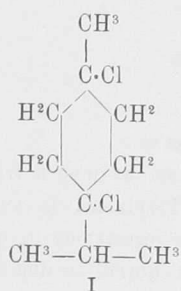
L' Isolimonene Δ (2-8.9)



sintetico (dallo xantogenato del diidrocarveol), non ancora trovato in natura, si esclude per la grande differenza del punto di ebullizione, perchè non dà nitroso cloruro, nè ha serie caratteristica di derivati ed ancora perchè con idracido dà i derivati del Dipentene e non potrebbe dare quelli del Terpinene.

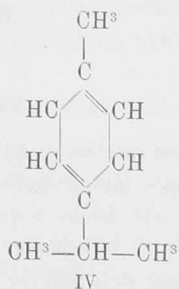
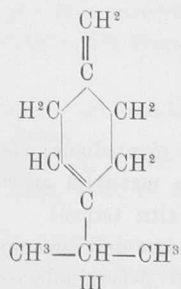
Esaminiamo ora i terpeni conosciuti, che per addizione di due molecole di acido cloridrico originano il dicloridrato del Terpinene I. cioè α - β - γ -Terpineni e il Terpinolene, escludendo, per le anzidette ragioni, i bivalenti, Sabinene, Tujene, che danno il medesimo cloridrato.

Primo fra tutti l' α -Terpinene II, le di cui costanti: P. s. 0,8460, P. e. 179°-81°, Nd. 1,4789 lo avvicinano al Critmene.



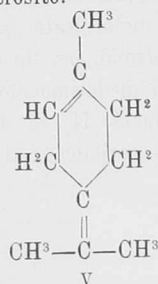
Però ne lo differenziano assai la mancanza dei suoi derivati per addizione di cloruro di nitrosile, del nitrosato ed il punto di fusione del nitrosito (155°).

Il β -Terpinene III sinora sintetico, ha invece assai più basso il punto di ebullizione, ha il tetrabromuro cristallino fus. a 154°; manca del nitroso-cloruro e del nitrosato e dà il nitrosito, sebbene con scarsa resa, fus. a 155°.



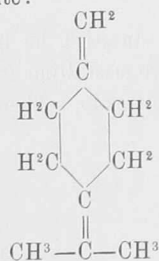
Il γ -Terpinene IV, poco conosciuto e raro in natura (Citron, Coriandoli) ottenuto sinteticamente e che si avvicina al Critmene per il punto di ebullizione e l'indice di rifrazione, ne differisce perchè manca del tutto di una serie di derivati che è invece così ricca nel Critmene.

Finalmente l' α -Terpinolene V, anello di passaggio fra i terpineni ed i limoneni, dà un miscuglio di cloridrati del dipentene e del limonene, e d'altra parte ha un punto di ebullizione più elevato del Critmene, un tetrabromuro cristallino fus. a 116° - 18° ; non dà prodotti cristallini con cloruro di nitrosile, nè nitrosato o nitrosito.



Quale sarà dunque la formula del Critmene?

Dato che l'addizione dell'acido cloridrico avviene a freddo con blanda reazione e che si genera il cloridrato del Terpinene, la sua molecola sarà costituita in modo da poter dar luogo alla formazione di questo composto, senza trasposizione di doppi legami. Avrà quindi i due doppi legami in posizione tale da interessare gli atomi di carbonio 1 e 4. Dimostrato che il Critmene è un para mentadiene; escluse le formule attribuite ai terpeni già citati della serie terpinenica e terpinolenica, non resta che una sola formula possibile, cioè la seguente:



Sicchè il Critmene sarebbe il Δ 1.7-4.8 para mentadiene; ossia il β -Terpinolene. A confermare tale formola sta la sua inattività ottica ed il rapporto tra le sue proprietà fisiche e quelle degli altri terpeni.

Infatti come il β -Terpinene bolle più basso dell'isomero α ed il β -Fellandrene più basso dell'isomero α , anche il β -Terpinolene ha un punto di ebullizione più basso dell'isomero α .

Rileviamo l'importanza di questo terpene, del quale ci riserbiamo lo studio, perchè viene ad arricchire di un rappresentante la non ricca schiera dei terpeni tetravalenti naturali, P. mentadieni finora conosciuti e che risultava sinora dei due α e β -Fellandreni, α - γ -Terpineni, Limonene, α -Terpinolene avvicinandola al numero completo 14, di isomeri strutturali, prevedibile.