

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

è 28,56. L'accordo fra la teoria e l'esperienza è sufficiente, dato il genere di misure e gli errori notevoli a cui vanno soggette.

4. Le misure eseguite sul sale di zinco e su quello di magnesio monidrati provarono che, in media, il calore molecolare del primo è 34,73 (a 9°), e quello del secondo è 33,21.

Dunque la legge di Garnier-Kopp si trova, almeno approssimativamente, verificata, quando si consideri il calore specifico di un numero notevole di molecole di acqua. Ciò significa che il valore, eccezionalmente alto, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di zinco, e quello, più basso, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di magnesio trovano un compenso in modo che, in media, il calore molecolare totale dell'acqua di cristallizzazione è, alla temperatura ordinaria, uguale a quello del ghiaccio.

Chimica. — *I componenti dell'essenza di Seseli Bocconi* ⁽¹⁾.
Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO ⁽²⁾.

Lo studio dell'essenza di Seseli Bocconi fu da noi iniziato nel 1911 ⁽³⁾. Furono allora trovati nella essenza due Terpeni: L. α -Pinene, in prevalenza, e D. β -Fellandrene, composti aldeidici ed alcoli. Si constatò l'assenza di Fenoli. Scopo di questa ricerca fu di stabilire le formole dei composti aldeidici ed alcoolici, i loro rapporti, ricercare gli acidi che esistono in piccola quantità allo stato libero, ed in prevalenza combinati cogli alcoli.

Distillammo kgr. 574 di pianta (proveniente dall'isola di S. Pietro, dalla località detta « Tacche Gianche ») che ci diedero gr. 1174 di essenza (resa 2,4 %). Costanti: Nd. 1,4652 ($T = 22^\circ$); $\alpha_d = + 3^\circ,82$; $P_s = 0,8526$; N.° ac. 1, 1; I. s. 56,02; I. Acetil. 77,2. Alcool comb. = 15,40 %; Etere 7,352 %.

L'essenza che colora energicamente il reattivo di Schiff, si sbatte con bisolfito per toglierne i composti carbonilici che danno composti bisolfidici ben cristallizzati. Di questi ci occuperemo più avanti. L'essenza dopo questo trattamento e successiva lavatura con acqua e carbonato sodico, si secca e si distilla frazionatamente nel vuoto sino a raggiungere la temperatura di 96°; facendo 5 frazioni: I (80°), II (86°), III (91°), IV (94°), V (96°) (H = 30 mm.) che costituiscono la parte terpenica della essenza ossia (come risulta dalla Nota precedente) il miscuglio di L. α -Pinene e di D. β -Fellandrene; il primo prevalente nelle prime ed il secondo nelle ultime frazioni.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 luglio 1913.

⁽³⁾ Accad. Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 6°, pag. 249 e fasc. 9°, pag. 481; Gazz. Chim., anno XLIII, parte I, pag. 402.

Il residuo, il quale contiene la maggior parte degli alcoli e degli eteri della essenza, viene saponificato con potassa alcoolica e distillato in corrente di vapore. Nella parte volatile si ricercarono gli alcoli e nelle acque alcaline gli acidi.

Acidi dell'essenza. — Le acque alcaline distillate in corrente di vapore, fino ad esaurimento della parte volatile, si acidificano con acido solforico e si ridistillano in corrente di vapore fino a quando le acque non presentano più la reazione acida. Sulle acque si stratifica un acido grasso oleoso; giallognolo, che ha un odore simile a quello dell'acido valerianico e che viene separato. Le acque madri si alcalinizzano con idrato di Bario, il cui eccesso si elimina trattando con anidride carbonica a caldo. Il liquido filtrato si svapora completamente ed il sale residuo si riprende con acido solforico e si distilla in corrente di vapore. Si ottiene un'altra porzione di liquido oleoso che si unisce alla precedente perchè ne ha tutti i caratteri. L'insieme si sbatte con un poco di acqua contenente un poco di carbonato sodico per eliminare gli acidi di basso peso molecolare e si distilla a pressione ridotta, dopo essiccamento sopra solfato sodico ($H = 55$ mm.). Una piccola parte passa a 80° , poi la temperatura sale a 114° restando fissa per tutta la distillazione. La frazione seconda dà:

Ps (15) 0.94314; Nd 1.4046; $\alpha_d + 14^\circ,48$.

Numero di Bromo. — Saggiato per i doppi legami col bromo si dimostra saturo.

Amide. — Gr. 2 si salificano con $Na^2 CO^3$, si tira a secco in stufa a 100° . Il sale è molle, saponoso, fonde facilmente. Si mescola con eccesso di NH_4Cl , si scalda in tubo chiuso a 230° per 4 ore. La massa si estrae a caldo con alcool, si svapora, si riprende con etere secco e si filtra. Per svaporamento cristallizza l'amide, che fonde a 56° .

Sali. — Gr. 3 di acido si salificano con idrato di bario. Dal sale di Ba si fanno i sali di Pb, Cu, Ag. Il sale di Pb è bianco e solubile in acqua, quello di Cu verde e meno solubile; bianco e meno solubile degli altri quello di Ag. Analizzato, questo dà:

Sost. 0,2315; CO^2 0,2394; $H^2O =$ gr. 0,0895; Ag gr. 0,1204.

Da cui:

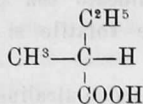
C % = 28,24; H % = 4,29; Ag % = 52,00.

Queste cifre portano ad un acido $C^5H^{10}O^2$, da cui, calcolando, si ha:

C % = 28,70; H % = 4,26; Ag % = 51,67.

Si tratta di un acido valerianico. Le sue costanti fisiche e le sue proprietà

ottiche lo rivelano per l'acido *metiletilacetico*



pel quale si ha:

$$\text{Ps } 0,9410; \quad \alpha_d = + 17^{\circ},85 \text{ (}^1\text{)}.$$

Questo acido fu già rinvenuto allo stato di ester nella radice di *Angelica Arcangelica*, ove si trova pure il β -fellandrene; nel Caffè e nell'essenza di *Camphaca*. Le parti più volatili danno le reazioni dell'acido *formico* e dell'acido *acetico*.

Composto carbonilico. — Il composto bisolfitico che si ottenne dall'essenza viene decomposto con carbonato, e distillato in corrente di vapore; e l'olio che si separa viene purificato di nuovo, facendolo passare per il bisolfito da cui si riprende. Questo composto della cui esistenza abbiamo già parlato nella prima Nota sull'essenza della *Seseli* (²), fu ottenuto nella quantità di gr. 6 circa. Ha le seguenti proprietà: Olio incolore, di odore straordinariamente intenso e caratteristico di citrioli maturi, gradevole a grande diluizione.

$$\begin{array}{l} \text{Ps } 0,9025; \quad \text{Nd } 1,4495; \quad \alpha_d = - 1,419 \\ (\text{Conc. } 21,41 \text{ in alcool; } \text{dev} = - 0^{\circ},304). \end{array}$$

Colora intensamente il reattivo di Schiff; riduce il nitrato di Argento ammoniacale. Reagisce rapidamente col bisolfito sodico dando un prodotto solido, bianco, cristallino un poco solubile in acqua. Con la fenilidrazina e colle idrazine in genere non dà prodotti cristallini. Con la semicarbazide dà un semicarbazone che fonde sempre assai incostantemente. Greggio rammollisce a 36° e va a fondere a 114°. Ricristallizzato anche ripetutamente e frazionatamente; fonde sempre da 140° a 180°. Si altera col tempo, spontaneamente, dando l'odore caratteristico dell'aldeide.

Nè l'analisi del composto, nè quella del semicarbazone ci permisero di fissare la formola grezza. Tentammo allora di ottenere l'ossima, sia partendo dal composto isolato, sia partendo direttamente dall'essenza: scaldando quest'ultima a ricadere, per molto tempo, in soluzione alcoolica al 90 %, in presenza di cloridrato di idrossilammina e di bicarbonato sodico che veniva aggiunto a poco a poco. In entrambi i casi dopo eliminazione dell'alcool e, eventuatmente, del terpene resta un olio giallo di odore acutissimo, caratteristico, dal quale si depongono lentamente dei cristalli. Questi vengono

(¹) Ber. 32, pag. 1089.

(²) Loc. cit., pag. 482.

raccolti e ricristallizzati dall'alcool etilico. Si presentano molli, in masse dal punto di fusione che va da 96° sino a 118° e che ricristallizzando non migliora. I composti colla Benzidrazide e colla M-Nitrobenzidrazide che si preparano agendo sul composto carbonilico sono alterabilissimi e non bene cristallizzati.

Quantunque le analisi, come avemmo ad osservare, non ci abbiano permesso di dedurre una formola grezza per il composto carbonilico; pure siamo portati a ritenere che si tratti prevalentemente di un'aldeide ad alto peso molecolare in miscuglio con un'altra di composizione più semplice ma della medesima natura. Ma alla formola del composto principale venimmo per altra via, come vedremo appresso.

Alcooli. — La parte meno volatile dell'essenza, dopo trattamento con bisolfito, saponificazione e distillazione in soluzione alcalina, consiste di olio di odore gradevole di cui: $N_d = 1,4689$; $\alpha_d = + 17^{\circ},56$.

Gr. 30 di questo olio si mettono con eguale peso di anidride ftalica e si scaldano a bagno maria per 48 ore circa; indi la massa si versa in 400 cmc. di acqua alcalina per CO^3Na^2 ; si estrae la soluzione alcalina ripetutamente con etere indi vi si scioglie, scaldando a bagno maria della soda caustica, sino a che lo strato bruno che si viene separando in questo modo dalla massa, più non aumenti in modo visibile. Questo, separato, saponificato e distillato in corrente di vapore; dà un olio di odore gradevole caratteristico (circa gr. 5) del quale:

$$P_s = 0,8918 (17^{\circ},5); \quad N_d = 1,4559; \quad \alpha_d = - 6^{\circ},85;$$

e l'analisi dà:

$$\text{I sost. gr. } 0,3251: \quad \text{CO}^2 = \text{gr. } 0,8839; \quad \text{H}^2\text{O} = \text{gr. } 0,3624;$$

$$\text{II sost. gr. } 0,2314: \quad \text{CO}^2 = \text{gr. } 0,6262; \quad \text{H}^2\text{O} = \text{gr. } 0,2625.$$

Trovato:

	I	II
C %	74,13	74,58
H %	12,34	12,60

La combinazione si avvicinerrebbe ad un $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$. Calcolato: C% 73,7 H% 12,3, ma con questa formola, solo approssimativa, non si accordano le proprietà fisiche e le costanti calcolate, nè le proprietà chimiche. Difatti, l'alcool assorbe *Bromo*, ma in quantità tale che dobbiamo ritenere che si tratti di un miscuglio di un alcool saturo e di uno non saturo. L'*isocianato di fenile* vi reagisce dando una massa cristallina di urea.

Non essendo possibile di ottenere prodotti cristallini che ci permettesero di separare i due alcoli, nè potendo, per la piccola quantità ricorrere

con probabile successo alla distillazione frazionata, per raggiungere l'intento, ne tentammo l'ossidazione col miscuglio di Beckmann, nella speranza di ottenere dei derivati più accessibili e per vedere almeno la natura di detti alcoli. Con ciò si giunse a risultati insperati.

Gr. 4 di alcool (tutta la quantità disponibile) si fecero gocciolare in una soluzione di gr. 5 di bicromato di potassa, cmc. 4 di acido solforico concentrato e cmc. 25 di acqua. La massa si riscalda vivamente colorandosi in verde cupo. Dopo un'ora si riscaldò a b. m. per decomporre i composti cromatici eventualmente formati, si estrasse con etere replicatamente. L'etere lavato con soluzione di soda, distillato lentamente, lasciò un residuo oleoso che si sbattè con una soluzione di bisolfito sodico al 40 %. Si ottenne così la separazione di un composto cristallino, che lavato con alcool ed etere, alla pompa, si decompose con carbonato sodico distillandolo poi in corrente di vapore. Si ebbe un olio di odore acuto, *assai simile a quello dell'aldeide originale della pianta*, (gr. 0,8) e che, seccato su solfato sodico, presentò caratteri seguenti:

Nd = 1,4586 ($T = 14^\circ$); Ps 0,9169; $\alpha_d = -7^\circ,15$
(conc. 12,28 %; dev = $0^\circ,878$). P. eb. 202° ad H = 755 mm.

Si combina colla semicarbazide, dando un prodotto cristallino bianco che fonde a $164-170^\circ$ grezzo. Ricristallizzato dall'alcool metilico, il punto di fusione si abbassa sino a $148-158^\circ$, nè è possibile per ricristallizzazioni successive ottenere un punto di fusione migliore. Analizzato, dà:

I sost. gr. 0,1886: CO² gr. 0,4368; H₂O gr. 0,1635;

II sost. gr. 0,0839: N cmc. 14,6 ($T = 16^\circ$; H = 752 mm.);

N = gr. 0,01684.

Da cui

C % = 63,13; H % = 9,62; N % = 20,07.

Calcolato per C¹¹H¹³ON³ (corrispondente a C¹⁰H¹⁶O)

C % 63,1; H % 9,1; N % 20,1.

Al polarimetro dà $\alpha_d = -8^\circ,64$ (conc = 2,77 in alcool; dev = $-0^\circ,234$).

Il composto carbonilico assorbe una piccolissima quantità di Bromo. Colora il r.° di Schiff con *grande rapidità*; facendo la prova comparativamente con l'aldeide della pianta e colla diidrocuminica la velocità di colorazione è uguale per le due prime; molto minore per l'ultima. Il composto è quindi una aldeide e le attribuiamo la formola grezza C¹⁰H¹⁶O. *Non avendo doppi legami*, si ha M = 45,31; calc. per C¹⁰H¹⁶O si ha M = 44,11.

La parte che non si combinò col bisolfito e l'etere di lavaggio del composto cristallino estratti con etere, lasciano un olio che venne frazionato nel vuoto. Di esso una parte cristallizza in ciuffi di aghi che spremuti e

lavati alla pompa hanno un forte odore canforico e fondono a 152-153°. Non colorano affatto lo Schiff.

Il risultato di questa esperienza è:

- I) la parte alcoolica della essenza è un miscuglio di due alcoli;
- II) uno dei due alcoli è certamente primario e della formola $C^{10}H^{18}O$ ed è questo che per ossidazione dà l'aldeide che è identica a quella contenuta nella pianta;
- III) l'aldeide che è contenuta nella pianta ha la formola $C^{10}H^{16}O$;
- IV) il secondo alcool è probabilmente secondario e da esso ha origine la sostanza di p. fus. 152-153°, di odore e aspetto canforico.

Riassumendo, nell'essenza di Seseli Bocconi sono contenuti i seguenti componenti:

- 1°) L. α -Pinene;
- 2°) D. β -Fellandrene;
- 3°) Aldeide, dall'odore, caratteristico, satura, della formola $C^{10}H^{16}O$ biciclica (per le sue proprietà fisiche in rapporto alla sua composizione);
- 4°) un secondo composto carbonilico che l'accompagna;
- 5°) un alcool primario $C^{10}H^{18}O$ biciclico saturo;
- 6°) un alcool secondario non saturo;
- 7°) acido D. Metiletilacetico; acidi formico ed acetico.

Sulle formole ammissibili per i composti ossigenati principali torneremo in una apposita Nota.

Chimica. — *Sulla formula del cloridrato di apomorfina* (1).
Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corresp. A. PERATONER (2).

Sulla composizione del cloridrato di apomorfina, e segnatamente sul contenuto d'acqua di cristallizzazione di questo sale, si hanno nella letteratura indicazioni molto discordanti.

Matthiessen e Wright (3) che, come è noto, ottennero per i primi l'apomorfina, affermarono che il cloridrato non contiene acqua di cristallizzazione; è però da notarsi, che le analisi da loro riportate, le quali conducono esattamente alla formula $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$, furono eseguite sopra sostanza dissecata a bagno-maria. Al contrario, secondo analisi, molto più recenti, di E. Schmidt e R. Gaze (4), il cloridrato di apomorfina conterrebbe acqua di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1913.

(3) Ann. d. Chem., Supplem., 7, 172 (1870).

(4) Apoth. Ztg., 23, 657 (1908); Zentralblatt 1908, II, 1187.