

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914



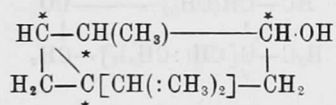
Infatti da ricerche recenti del Wallach <sup>(1)</sup> risulta che in realtà esistono almeno due Tujoni fisicamente isomeri, un  $\alpha$  Tujone levogiro, ed un  $\beta$  Tujone destrogiro; entrambi questi isomeri si accompagnano nell'olio di tanaceto, nell'*artemisia absintium*, nell'olio di salvia e nell'olio di Tuja; con la sola differenza che nei primi tre prevale il  $\beta$  chetone destrogiro, nell'ultimo l' $\alpha$  chetone sinistrogio; l'uno e l'altro chetone si lascia nettamente caratterizzare dai rispettivi semicarbazoni ed in parte sono anche reciprocamente trasformabili.

Tutti questi chetoni per riduzione danno l'alcool secondario corrispondente, l'alcool tujlico o tanacetilico; vicino all'alcool tanacetilico di riduzione va ricordato l'alcool tanacetilico scoperto nei diversi olii eterei, sia allo stato libero, sia sottoforma di eteri composti (acetico, isovalerianico e palmitico) <sup>(2)</sup>.

E se si considera la grande diffusione del composto chetonico, il Tujone o Tanacetone, lo stato naturale dell'alcool tanacetilico è fuori discussione, perchè tale alcool nell'attività fisiologica delle piante è semplicemente un precursore del tanacetone.

Da numerose osservazioni dovute specialmente a Charabot <sup>(3)</sup> risulta che nell'attività fisiologica delle piante i naturali precursori dei chetoni sono appunto gli alcool secondari essendo questi destinati ad ossidarsi allorchè in un secondo periodo dell'attività vitale, i processi respiratori prendono il sopravvento sui processi di assimilazione. Avuto riguardo a queste considerazioni è logico anche pensare che ognuno dei due Tujoni ricavati dai diversi olii essenziali, possa avere in natura come progenitore un alcool tujlico diverso da quello che si può ottenere in laboratorio con i diversi processi di riduzione.

In conseguenza di ciò appare chiaro che un alcool tanacetilico, il quale provenga indifferentemente della riduzione dell' $\alpha$ , o  $\beta$  Tujone, sia almeno una miscela di due alcool tujlici, uno levogiro, l'altro destrogiro, senza tener conto che nella riduzione si viene a formare ancora un altro atomo di carbonio asimmetrico



e per conseguenza, per gli alcool tujlici la teoria fa prevedere un numero di isomeri superiore a quello dei chetoni. Già un semplice sguardo ai carat-

<sup>(1)</sup> Annalen. 336-247 (1904).

<sup>(2)</sup> Schimmel. aprile 1897, 51.

<sup>(3)</sup> Compt. Rend. 130, pag. 923. Bl. III 23, pag. 474 (1900).

teri fisici dell'alcool tanacetilico di varia provenienza suggerisce l'idea di una miscela di almeno 2 isomeri.

Così, ad es., i diversi Autori non danno numeri coincidenti per la densità, e per il punto di ebollizione, e la discrepanza è specialmente notevole per ciò che riguarda la deviazione ottica, avendosi infatti per il potere rotatorio dell'alcool tanacetilico valori discordi oscillanti da un minimo

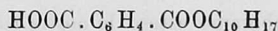
$$[\alpha]_D = + 45^{\circ},47'$$

ad un massimo

$$[\alpha]_D = + 69^{\circ},49'$$

Già Semmler <sup>(1)</sup> anteriormente alle ricerche del Wallach aveva osservato che il prodotto di riduzione del tanacetone fosse un miscuglio di alcoli tanacetilici isomeri. L'ipotesi del Semmler trovò la conferma sperimentale nelle ricerche di Tschugaeff sui Tujeni <sup>(2)</sup>.

Facendo agire sul sale sodico dell'alcool tanacetilico (dal tanacetone) solfuro di carbonio e ioduro di metile Tschugaeff ottenne un derivato xantogenico un po' colorato in azzurro che non si può avere allo stato cristallizzato, ma che deve però costituire un miscuglio di due xantogenati, perchè nella distillazione secca prendono origine due diversi idrocarburi terpenici, un tanacetene levogiro  $\alpha$ , ed un tanacetene isomero destrogiro  $\beta$ . Tuttavia nelle letterature dell'alcool tujlico non era menzionato alcun tentativo diretto alla separazione dei due alcool isomeri. Solo recentemente Paolini <sup>(3)</sup> studiando il prodotto di reazione dell'alcool tanacetilico (di riduzione) con l'anidride ftalica, e che per ragioni di analogia doveva costituire un miscuglio di almeno due ftalati, mediante un procedimento di precipitazioni frazionate, e più tardi di cristallizzazioni frazionate, arrivava ad isolare un etere ftalico destrogiro dal p. f. 120°, della composizione rispondente alla formula di uno ftalato acido di tujle



e che doveva considerarsi come sostanza unica, perchè comunque ricristallizzato non mutava affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione di questo etere ricavò un alcool destro tanacetilico puro che si differenziava subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato,

$$[\alpha]_D = + 114^{\circ},67'$$

che aveva tutti i caratteri di sostanza unica, di un puro isomero ottico.

<sup>(1)</sup> BB. 34, pag. 708 (1901).

<sup>(2)</sup> BB. 33. 318; 34. 2276; 37. 1481.

<sup>(3)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, 1° sem., fasc. 10°.

Questo alcool fu chiamato alcool  $\beta$  tujlico, corrispondente al  $\beta$  tujone. Nelle acque madri risultanti dal procedimento di isolamento dell'alcool  $\beta$  tujlico si accumulava mano mano tutto l'etere ftalico corrispondente ad un alcool tujlico meno fortemente destrogiro, se non addirittura levogiro.

Difatti poco dopo Tschugaeff <sup>(1)</sup> isolava l'alcool levogiro, solido, con  $\alpha_D = -9^\circ,12'$  l'alcool  $\alpha$  tujlico. Questa osservazione la quale dimostra che gli alcool tanacetilici di riduzione costituiscono una miscela di almeno due individui chimici, doveva lasciare concepire un sospetto simile anche per l'alcool dell'assenzio, malgrado che esso costituisca un prodotto naturale. Infatti dalle frazioni bollenti a  $208^\circ, 210^\circ$ , con  $[\alpha] = +22^\circ, 20'$  Paolini <sup>(2)</sup> potè isolare un alcool tujlico destrogiro diverso dal  $\beta$  tujlico di riduzione, i cui caratteri non lasciavano dubbio sulla natura di individuo chimico. Il procedimento era sostanzialmente identico a quello descritto per l'alcool  $\beta$  tujlico. Il prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, dava uno ftalato acido puro con  $[\alpha]_D = +2^\circ, 28'$  p. f.  $95^\circ, 96^\circ$  invariabile per ulteriori cristallizzazioni. L'etere acido per saponificazione dette l'alcool con  $[\alpha]_D = +50^\circ, 01'$  e che fu chiamato  $\delta$  tujlico.

La variabilità notevole dei valori di  $[\alpha]_D$  riguarda evidentemente una variabilità di composizione derivante da miscele di parecchi individui chimici; qualcuno di questi può prendere più o meno sviluppo, in relazione con le condizioni di clima e di suolo, e col grado di maturità della pianta, influendo così notevolmente sulla composizione della miscela.

Mettendo in relazione i risultati ottenuti studiando da una parte gli alcool tanacetilici di riduzione provenienti dal tanacetone dell'olio di tanacetone o di tuja, e dall'altra gli alcool tanacetilici naturali dell'assenzio francese con le osservazioni dello Charabot, riguardanti nell'attività fisiologica delle piante i diversi processi di formazione di alcool terpenici, di terpeni, di aldeidi, e di chetoni, abbiamo esteso le nostre ricerche all'olio essenziale di assenzio italiano <sup>(3)</sup>.

L'erba fresca venne raccolta nella località denominata Torre Marancio nelle vicinanze di Roma dove cresce coltivata per usi commerciali.

Alla distillazione in corrente di vapor d'acqua fornisce  $0,46\%$  di olio di colore bruno verdognolo facilmente scorrevole, di odore non sgradevole, solubile in alcool a  $80^\circ$ , non completamente solubile nella benzina di petrolio.

L'indice di acidità è praticamente nullo. La determinazione del rapporto fra alcool tujlico ed acetato di tuje fu dedotta dalla saponificazione dell'essenza tanto primitiva che acetilata.

<sup>(1)</sup> BB. 45. 1 (1293) 1912.

<sup>(2)</sup> Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. XXI. 1° sem., fasc. 90

<sup>(3)</sup> Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C<sup>o</sup>. di Lipsia che gentilmente, per invito del prof. A. Peratoner direttore dell'Istituto, eseguì la distillazione dell'essenza.

Da numerose analisi si calcola in media il 21% di acetato corrispondente a 16, 5% di alcool, ed un totale di 48% di alcool libero ed eterificato.

Nelle diverse qualità di assenzio del commercio che abbiamo studiato di confronto, la quantità di alcool tujlico oscilla attorno al 25%; ad ogni modo mai superiore al 30%; numeri che si accordano molto bene con quelli dati da altri ricercatori (1).

In tutte queste determinazioni ci servivamo molto vantaggiosamente come indicatore dell'azzurro alcalino (4,5 cm.) che in ambiente acido è azzurro, in ambiente alcalino rosso cipolla (2). Nelle frazioni di essenza bollenti attorno a 200 abbiamo isolato il tujone allo stato di semicarbazone. Confrontando la quantità di alcool tujlico dedotta dalla saponificazione quantitativa, sia dell'essenza acetilata che primitiva, con la quantità di tujone che si può calcolare dal rispettivo semicarbazone, siamo arrivati alla conclusione che nell'assenzio italiano, mentre si arricchisce notevolmente la frazione alcoolica, la frazione chetonica diminuisce, vale a dire nell'attività vitale della pianta i processi di assimilazione prevalgono sui processi respiratori.

Risultati identici abbiamo ottenuto studiando l'olio essenziale ricavato dalla distillazione dell'*artemisia absinthium* coltivata nelle vicinanze di Perugia.

L'essenza saponificata (indice di saponificazione) fu distillata frazionatamente nel vuoto e poscia a pressione ordinaria.

Si ebbero così quattro frazioni distinte: quelle bollenti fra 160° e 170° di natura terpenica: una frazione superiore bollente a 200° di natura chetonica: una terza che passa fra 210° e 215° di natura alcoolica; finalmente le frazioni che bollono fra 206° e 280° di colore azzurro.

*Tujone.* — Fu isolato allo stato di semicarbazone. Gm. 10 di essenza bollente a 200° veniva sciolta in 50 c. c. di alcool, ed alla soluzione alcoolica si aggiungeva una soluzione acquosa di gm. 10 di cloridrato di semicarbazide e gm. 10 di acetato sodico sciolti rispettivamente in 20 c. c. di acqua. Anche dopo lungo riposo il liquido rimane limpido: per aggiunta di acqua si separa un magma molle che viene assoggettato alla distillazione col vapor d'acqua, per allontanare l'essenza di natura indifferente.

Il residuo della distillazione dopo raffreddamento si rapprende in una massa solida compatta.

Dopo ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool metilico si ottiene ben cristallizzato il semicarbazone fusibile a 176°, con  $[\alpha]_D = +220,00'$ , cioè il puro semicarbazone del  $\beta$  tujone. Nelle acque madri rimane un miscuglio che contiene ancora il semicarbazone del  $\beta$  tujone mescolato però

(1) Schimmel. aprile 1897, 51; Charabot, A. ch. VII; 212 61 (1900).

(2) Guareschi, Enciclopedia di chimica G. K. pag. 621.

col semicarbazone dell'  $\alpha$  tujone, come si rileva dal punto di fusione e dal potere rotatorio specifico delle diverse frazioni.

Rendimento massimo 10 %. L'assenzio francese contiene secondo Charabot <sup>(1)</sup> 35,40 % di tujone.

*Alcool tujlico.* — Dalle frazioni bollenti fra 210°, e 215°, con  $[\alpha]_D = +17^{\circ},00'$  abbiamo isolato un alcool tujlico destrogiro identico all'alcool  $\delta$  tujlico isolato già da Paolini nell'assenzio francese. Il procedimento è quello già descritto per l'alcool  $\beta$  tujlico. Dal prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica (che appena preparato è molle, e si consolida solo dopo lungo essiccamento nel vuoto) dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, abbiamo ottenuto lo ftalato con acido puro  $[\alpha]_D = +2^{\circ},28'$  e p. f. 95°, 96°, invariabile per ulteriore cristallizzazione. L'etere acido per saponificazione dà l'alcool con  $[\alpha]_D = +50^{\circ},01'$  l'alcool  $\delta$  tujlico ricavato già da Paolini dall'assenzio francese.

Dalle acque madri riunite provenienti dalla lavorazione dello ftalato acido suddetto, dopo eliminazione del solvente, per saponificazione del prodotto residuale ormai incristallizzabile si ricava un liquido bollente a 209°, 210°, con  $[\alpha]_D = +25^{\circ},00'$  diverso da quello di partenza e più basso di quello posseduto dal puro alcool  $\delta$  tujlico.

Questo alcool con  $[\alpha]_D = +25^{\circ},00'$  venne di nuovo eterificato, e l'etere acido molle sciropposo fu convertito nel sale di stricnina. Dal sale ripetutamente cristallizzato con etere acetico, p. f. 205°, 206°, per saponificazione con potassa alcoolica si ricavò un alcool meno fortemente destrogiro, senza con ciò volere escludere la presenza di piccole quantità di un alcool isomero sinistrogiro.

Nelle frazioni terpeniche bollenti fra 160°, 170°, abbiamo dimostrato la presenza del Fellandrene preparando il caratteristico nitroso derivato p. f. 105°, mentre dalle frazioni che bollono fra 260°, 280°, abbiamo isolato il Cadinene preparando il caratteristico dicloridrato fusibile a 117°, a 118°.

*Ricerca degli acidi.* — Le acque alcaline, rimaste indietro nella distillazione in corrente di vapore, contengono l'acido palmitico, acetico, isovalerianico, sotto forma di saponi di sodio. Dopo avere scacciato completamente l'alcool, rimane indietro un residuo abbondante, che si scioglie solo parzialmente nell'etere; la parte insolubile nel solvente è il sale sodico dell'acido palmitico che fu caratterizzato sia dal punto di fusione, sia dal sale di argento.

La soluzione acquosa dei sali separata dal residuo, fu neutralizzata ed evaporata a secchezza. Dalla massa disseccata furono estratti con alcool assoluto i sali sodici degli acidi acetico ed isovalerianico.

<sup>(1)</sup> Annales de Chemie et Phys., 7<sup>e</sup> série, 21, pag. 264.

Dopo distillato il solvente, la soluzione acquosa del residuo viene resa nettamente acida con  $H_2SO_4$  diluito, e distillato in corrente di vapore.

Si hanno così due strati: quello che galleggia, insolubile, di odore sgradevole, di acido isovalerianico, caratterizzato dal punto di ebollizione del suo etere etilico p. b.  $135^\circ$ , e lo strato inferiore acquoso che contiene acido acetico. La soluzione acida fu neutralizzata con soda, e l'acetato di soda trasformato in sale di argento. La determinazione dell'argento fornisce dei numeri in accordo con la formula  $CH_3.COO Ag$ .

*Conclusione.* — L'essenza di assenzio italiano contiene;

1° Tujone, circa 10 %, miscuglio dell'isomero  $\beta$ -destrogiro, e dell'isomero  $\alpha$ ;

2° Alcool tujlico (circa 48 %), allo stato libero ed allo stato di etere acetico, isovalerianico, palmitico, miscuglio di almeno due individui chimici nel quale predomina l'alcool  $\delta$  tujlico destrogiro;

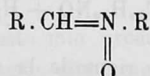
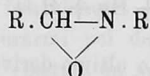
3° Fellandrene;

4° Cadinene;

5° Un olio bleu di composizione non definita.

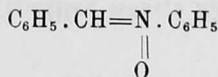
*Chimica.* — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* <sup>(1)</sup>. Nota I del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

Nella Nota pubblicata nel 1911 sotto il titolo *Ricerche sopra gli eteri N-fenilici delle ossime* <sup>(3)</sup> vennero comunicate alcune considerazioni ed esperienze dirette a stabilire la struttura da assegnarsi agli eteri N-alchilici delle ossime, e venne dimostrato come, delle due formule strutturali per essi proposte,



quest'ultima solamente spiega tutte le reazioni loro già conosciute ed il comportamento di essi col reattivo di Barbier-Grignard, che forma appunto l'argomento della Nota stessa.

Le esperienze vennero allora eseguite sopra l'etere N-fenilico della benzaldossima



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Presentata all'Accademia il 23 luglio 1914.

<sup>(3)</sup> A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, questi Rendiconti, vol. XX, 1° sem., pag. 546.