

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

nota. Anzitutto essa è sensibilmente diversa da un anione all'altro, in modo che possiamo stabilire la seguente scala:



ma quello che anche è importante, è che l'anione si dirige nel germoglio e lo attraversa tutto fino all'apice, ove esso si concentra, e provoca quindi il graduale estendersi dell'ingiallimento (dovuto alla decolorazione della clorofilla) dall'apice verso il basso, ingiallimento che non è da confondersi con il disseccamento: difatti, in nessuno dei moltissimi controlli fu dato di osservare ciò.

Concludendo: catione e anione esercitano due azioni, non solo chimiche ma anche biologiche, distinte: l'idrogenione esplica la sua attività sulla radice e si localizza in essa, mentre l'anione si localizza prevalentemente nell'apice vegetativo, esplicando così la sua azione sul germoglio.

*Chimica. — Sui Linaloli isomeri, e sulla scissione del linalolo inattivo negli antipodi ottici* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. V. PAOLINI e di LAURA DIVIZIA, presentata dal Corrisp. A. PERATONER <sup>(2)</sup>.

Il Linalolo,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , è un alcool terziario alifatico molto diffuso in natura. Il linalolo destrogiro si riscontra prevalentemente nell'essenza di coriandolo, mentre il linalolo sinistrogiro costituisce il componente principale delle varie essenze di linalolo, dell'essenza di bergamotto, di limetta italiana, di neroli ecc.

Per isolare l'alcool si ricorre alla distillazione frazionata delle essenze previamente saponificate, e le costanti di esso vengono ricavate da prodotti ottenuti esclusivamente a questo modo.

Per purificare ulteriormente l'alcool dai componenti indifferenti di natura terpenica si ricorre al processo di eterificazione con anidride ftalica <sup>(3)</sup>.

Dallo ftalato acido per saponificazione si ricava l'alcool puro.

I prodotti così ottenuti variano leggermente a seconda del metodo di preparazione e a seconda dell'origine: come criterio di purezza si assume un punto di ebollizione che oscilla fra 197° e 200°, un peso specifico che va da 0,8622 a 0,875.

Anche il potere rotatorio è assai variabile; mentre per il linalolo sinistrogiro oscilla da un valore minimo  $[\alpha]_D = -1^{\circ},40'$  ad un valore massimo

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

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 20 agosto 1914.

<sup>(3)</sup> B. B. 31 (1898), 837.

$[\alpha]_D = -20^{\circ},70'$ , il valore massimo osservato per il linalolo destrogiro è solamente

$$[\alpha]_D = +19^{\circ},18'$$

In tutti questi casi e specialmente nelle essenze che hanno un potere rotatorio molto debole, si ha a che fare con una miscela delle due modificazioni attive, cioè con un miscuglio di racemi nel quale predomina l'una o l'altra modificazione.

Linalolo inattivo non si riscontra nei vari olii essenziali. Si prepara invece sinteticamente riscaldando in autoclave a 170° geraniolo con acqua <sup>(1)</sup>, o pure secondo Stephan <sup>(2)</sup> per azione del vapor d'acqua sullo ftalato di sodio e geranile, e finalmente secondo Dupont e Labaune <sup>(3)</sup> per azione di una soluzione alcoolica di nitrato di argento sul cloruro di geranile.

Power e Kleber <sup>(4)</sup> poi pretendono di avere ottenuto linalolo inattivo per idratazione del Mircene col metodo Bertram Walbaum mediante miscuglio di acido acetico e di acido solforico, e successiva saponificazione dell'acetato di linalile formatosi.

Anche per il linalolo sintetico le costanti fisiche variano sensibilmente; il peso specifico oscilla da un valore minimo  $d^{15^{\circ}} = 0,8602$  <sup>(5)</sup> ad un valore massimo  $d^{15^{\circ}} = 0,877$  <sup>(6)</sup>.

Tanto dei linaloli naturali che sintetici non si conoscono derivati solidi di facile preparazione e facilmente cristallizzabili, dai quali si possa ottenere linalolo allo stato puro.

I chimici della Casa Schimmel e C<sup>o</sup>. di Lipsia <sup>(7)</sup> già fin dal 1902 avevano fatta l'importante scoperta che il linalolo, sia sinistrogiro, sia destrogiro, dà coll'isocianato di fenile un composto solido fusibile a 64°, 65°, dal quale per saponificazione con potassa alcoolica si può ottenere in libertà l'alcool.

Recentemente <sup>(8)</sup> essi osservarono che campioni diversi di linalolo puro, di sicura provenienza, accuratamente frazionati, presentavano il peso specifico  $d^{15^{\circ}} = 0,8664$ , notevolmente inferiore a quello riscontrato fino ad oggi. Prepararono la combinazione con l'isocianato di fenile, ma il linalolo ricavato per saponificazione con potassa alcoolica del linalilfeniluretano mostrava gli stessi identici caratteri del linalolo di partenza, cioè conservava immutato

(1) Schimmel, aprile (1898), 25.

(2) J. Pr. II, 60, 344.

(3) Berichte von Roure Bertrand fils, ottobre 1909, 2<sup>a</sup> serie, num. 10, pag. 31.

(4) Pharm. Rundschau, New-Jork (1895), 13.

(5) Berichte von Roure Bertrand fils, ottobre 1909, loc. cit.

(6) Schimmel, aprile 1898, 25.

(7) Schimmel, ottobre 1902, 71.

(8) Schimmel, ottobre 1911, 141.

il peso specifico, il punto di ebollizione, il potere rotatorio. Anche il metodo generalmente adatto per la depurazione degli alcool terpenici e che consiste nella loro eterificazione con anidride ftalica, non può dare linalolo completamente puro. Lo ftalato acido di linalile infatti è un denso sciroppo, solubilissimo in tutti i solventi organici, e non si lascia in nessun modo cristallizzare. Inoltre il metodo già sopra ricordato del Tiemann, e generalmente raccomandato per la preparazione del sale sodico del linalolo è molto laborioso.

Bisogna fare agire a caldo direttamente sul linalolo la quantità calcolata di sodio operando il vuoto per favorire lo sviluppo di idrogeno: la reazione è lenta e mai quantitativa, perchè parte del linalolo rimane inalterata, parte viene ridotta nell'idrocarburo corrispondente.

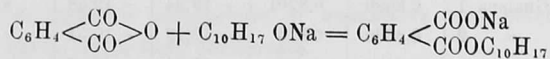
Tentativi ulteriori per la preparazione del puro linalolo non vengono più oltre ricordati, malgrado che si legga nel Semmler (1) « I Chimici dovrebbero studiare un procedimento secondo il quale si possa preparare linalolo puro da un composto ben cristallizzato come si prepara geraniolo puro dalla combinazione di questo col cloruro di calcio ».

L'osservazione già fatta da Paolini qualche anno addietro (2), e cioè la facile tendenza che hanno i ftalati acidi degli alcool terpenici a dare sali facilmente cristallizzabili con i comuni alcaloidi, ci suggerì di studiare il comportamento dello ftalato acido di linalile con le basi attive più comuni.

Dopo avere osservato in piccoli saggi il comportamento dell'etere acido con vari alcaloidi, quali la stricnina, la chinina, la cinconina, ci parve che la stricnina fosse preferibile a tutti gli altri, perchè si avevano con cristallizzazioni frazionate dei sali con proprietà più spiccatamente diverse che con gli altri alcaloidi.

Abbiamo incominciato col preparare l'etere acido del linalolo con un procedimento che offre notevoli vantaggi su quello già ricordato del Tieman.

Consiste nel fare agire il sodio a freddo ed in eccesso sull'alcool sciolto in 2, 3 volumi di benzina di petrolio; la sostituzione dell'idrogeno col sodio segue rapidamente ed in modo quantitativo, e la soluzione del sale sodico dell'alcool rimane completamente limpida. Questa poi con la quantità stechiometrica di anidride ftalica dà lo ftalato di sodio e di linalile che è prontamente solubile in acqua leggermente alcalina;



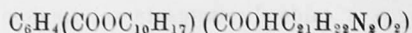
dalla soluzione acquosa alcalina per aggiunta di acido solforico diluito precipita l'etere acido in forma di liquido denso oleoso appena giallognolo e

(1) W. Semmler, *Die Aetherischen Oele*. Vol. I, 514.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, fasc. 16.

che non ha bisogno di ulteriore purificazione. Mescolando una soluzione alcoolica concentrata di etere acido con la quantità stechiometrica di stricnina, si forma il sale prontamente e completamente solubile; dalla soluzione concentrata e limpida si deposita ben presto cristallizzato.

Lo ftalato di linalile e di stricnina è facilmente solubile a caldo nell'etere acetico, nell'alcool e da questi solventi per raffreddamento si deposita prontamente cristallizzato in laminette bianche splendenti: nella sua composizione risponde alla formula



Nel processo di cristallizzazione del sale serviva di criterio, come è naturale, non soltanto il punto di fusione, ma ancora il suo potere rotatorio specifico.

Questo etere si saponifica già a freddo con potassa alcoolica: il linalolo che si ottiene mostra sempre una grande costanza nei dati fisici.

Abbiamo studiato campioni diversi di linalolo sinistrogio, sia del Messico che della Guaiana francese (<sup>1</sup>), linalolo destrogio ricavato dall'essenza di coriandolo per distillazione frazionata, e saponificazione dello ftalato acido; linalolo sintetico preparato dal geraniolo e purificato anche esso attraverso lo ftalato acido: tutti differivano per densità e potere rotatorio specifico.

Tanto il linalolo sinistrogio quanto il linalolo destrogio danno un sale di stricnina che fonde costantemente a 143°, 144°, previo rammollimento.

Per saponificazione del sale di stricnina si ricava sempre linalolo che mostra costante il punto di ebollizione 197°, 198°, il peso specifico 0,869, 0,870 l'indice di rifrazione, anche quando le costanti del linalolo di partenza sono notevolmente inferiori o superiori alla media.

	PESO SPECIFICO A 15°		POTERE ROTATORIO SPECIFICO		p. f.	p. f.
	Prodotto del commercio o dallo ftalato acido	Dal sale di stricnina				
Linalolo del Messico	0,8691	0,8700	- 7,73	- 5,10 + 1,20	197°-198°	197°-198°
" della Guaiana 1	0,8690	0,8701	- 19,34	- 19,58	"	"
" " " 2	0,8699	0,870	- 19,19	- 19,54	"	"
" " " 3	0,8666	0,869	- 17,34	- 19,60	"	"
" destrogio	0,8701	0,8699	+ 10,00	+ 15,22	"	"
" sintetico	0,8767	0,8698	± 0,00	+ 1,70 - 1,60	197°-198°	197°-198°

(<sup>1</sup>) Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C<sup>o</sup>. di Lipsia che mise gentilmente a disposizione del prof. A. Peratoner direttore dell'Istituto, il materiale di studio.

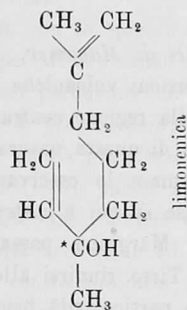
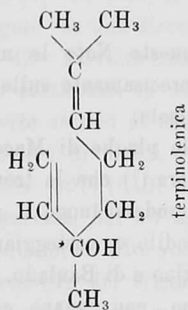
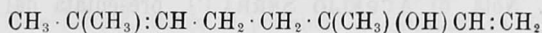


La preparazione di questi sali di stricnina non solo si presta per ottenere linalolo allo stato puro, ma dimostra che il linalolo naturale è sempre più o meno racemizzato, perchè se si saponifica il sale di stricnina che man mano si lascia indietro nella depurazione del prodotto grezzo, si ricava sempre un alcool il cui potere rotatorio specifico è costantemente più basso di quello posseduto del linalolo di partenza: anzi in qualche caso si è arrivato addirittura ad un alcool avendo segno contrario di quello di partenza.

Nel caso del linalolo sintetico preparato dal geraniolo e che ci risultava praticamente inattivo, seguendo lo stesso procedimento di eterificazione e di cristallizzazione frazionata del sale di stricnina, siamo arrivati alla scissione del racemo negli antipodi ottici.

Il sale di stricnina meno solubile fusibile a 155°, 156°, per saponificazione con potassa alcoolica diede linalolo destrogiro con  $[\alpha]_D = +1^{\circ},70'$ , mentre il prodotto residuale ricavato dalle ultime acque madri fornì l'individuo sinistrogiro  $[\alpha]_D = 1^{\circ},60'$ .

Questo fatto ci sembra tanto più importante inquantochè la dimostrazione della presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico nella molecola del linalolo



stabilisce definitivamente la formola di costituzione di questo alcool, dedotta dal Tiemann e dal Semmler studiando i prodotti dell'ossidazione permanganica (1).

La formola del Tiemann è quella generalmente accettata: la presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico si ammetteva solo perchè il linalolo naturale è attivo sulla luce polarizzata.

Anzi a questo proposito ricordiamo che Barbier (2) aveva messo in dubbio l'attività ottica del linalolo naturale, e per conseguenza la formola

(1) B. B. 28 (1895), 2181.

(2) Bl. III, 25 (1901), 828.

del Tiemann. Seminando culture di *penicillium glaucum* nel succinato di sodio e di linalile non aveva ottenuto linalolo attivo.

Il così detto mircenolo ottenuto da Power e Kleber, e da essi considerato identico al linalolo, si lascia anch'esso eterificare con anidride ftalica: però l'etere acido con la stricnina dà un sale solubilissimo in tutti i solventi e che non si presta in nessun modo alla cristallizzazione.

Questo comportamento del mircenolo diverso, sia dal linalolo naturale, sia dal linalolo sintetico preparato dal geraniolo, conferma l'affermazione del Semmler, il quale considera il mircenolo di Power e Kleber come un miscuglio del linalolo e di terpineolo.

Inoltre la combinazione del mircenolo con l'isocianato di fenile fonde a 68°, mentre il linalilfeniluretano fonde a 65°: anche l'odore del mircenolo, del resto molto gradevole, è diverso da quello del linalolo; il peso specifico è più elevato  $d^{15} = 0,9009$ .

**Petrografia.** — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale.* Nota di AURELIO SERRA <sup>(1)</sup>, presentata dal Corrispondente F. MILLOSEVICH <sup>(2)</sup>.

*Basalti di Macomer.* — Continuo con queste Note le mie ricerche sulle formazioni vulcaniche della Sardegna, e precisamente sulle rocce basaltiche nella regione centrale-occidentale dell'isola.

Rocce di questa natura si riscontrano nelle plaghe di Macomer ove è dato confermare le osservazioni del La Marmora <sup>(3)</sup> che le trovò a costituire la base su cui è costruito il villaggio, estendersi lungo il piede della catena del Marghine, passare per Dualchi, Sedilo e, costeggiando la riva destra del Tirso, riunirsi alle colate di Paulilatino e di Bauladu. Per quanto riguarda le particolarità fisiografiche del terreno, non rimane che riferirsi alla carta topografica pubblicata a cura dell'Istituto geografico militare.

Dall'aspetto esterno si possono distinguere due varietà di roccia: una color nero, l'altra di color grigio-chiaro. La prima venne da me raccolta di là dal villaggio nelle adiacenze di s. Pantaleo; la seconda a sinistra della stazione, proseguendo verso Borore, lungo il tracciato ferroviario.

La roccia nera mostra struttura afanitica: al microscopio, la massa fondamentale si rivela microlitica con segregazioni intratelluriche di *olivina*, di *plagioclasio* e di *augite*. La massa fondamentale, in gran parte, si mostra opaca poichè in essa vi è abbondantemente diffusa la *magnetite*. *L'olivina*

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Sassari.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.

<sup>(3)</sup> La Marmora, *Voyage en Sardaigne*. Description géologique. Turin, 1857.