

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

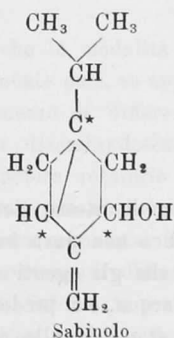
1916

Chimica. — *Sabinoli isomeri* (1). Nota del dott. VINCENZO PAOLINI e di GIOVANNI REBORA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Col nome di Sabinolo si indica l'alcool secondario non saturo, $C_{10}H_{16}O$, dell'essenza di Sabina, la quale si ricava con la distillazione al vapor d'acqua delle foglie e dei giovani rami della Sabina officinalis Garcke (*Juniperus Sabina* L). Il Sabinolo si trova nell'essenza sia allo stato libero (10 %), sia combinato con l'acido acetico (40 %); dall'essenza saponificata, mediante ripetute distillazioni frazionate, si ricava l'alcool privo di Terpeni e di Sesquiterpeni.

I numeri ricordati dai diversi autori per le costanti fisiche del Sabinolo non sono concordanti; così per esempio oscilla il punto di ebollizione fra 208° e 213° e la densità a 20° fra 0,9432 e 0,950.

Una discrepanza maggiore si osserva per la deviazione ottica, avendosi per il potere rotatorio del Sabinolo valori oscillanti da un minimo (2) $[\alpha]_D = +6^{\circ}.0'0$ ad un massimo (3) $[\alpha]_D = +17^{\circ}.04'$. Ora poichè il Sabinolo contiene ben tre atomi di carbonio asimmetrici, la teoria lascia prevedere l'esistenza di otto modificazioni attive isomere. Tuttavia nella letteratura del Sabinolo non si trova riportato alcun tentativo diretto alla separazione



dei diversi stereoisomeri, e la ragione di ciò va ricercata nel fatto che per il Sabinolo mancano derivati solidi facilmente cristallizzabili, dai quali, dopo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Roma.

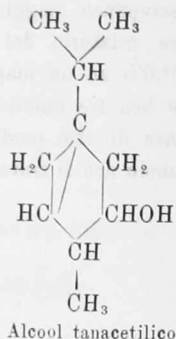
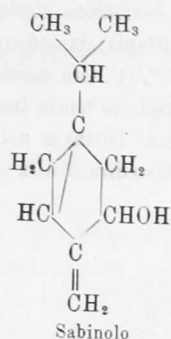
(2) F. Elze, *Chemiker Zeitung*, 34, 1910, pag. 767.

(3) Agnewe e R. Croad, *Schimmel, Bulletin*, octobre 1912, pag. 105.

opportuni frazionamenti, si possa rimettere in libertà l'alcool allo stato puro.

Come è noto dalle esperienze di Arth ⁽¹⁾ col Mentolo e da quelle di Stephan ⁽²⁾ col Geraniolo, un metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcool terpenici, è quello che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica; dai ftalati acidi, per saponificazione, si ricavano gli alcool puri. Ora malgrado si legga nel trattato del Semmler ⁽³⁾ che gli eteri composti del Sabinolo sono sconosciuti, e che per conseguenza si imporrebbe la necessità di andare in cerca di un derivato solido, dal quale ottenere l'alcool puro, esperienze dirette a questo scopo mancarono fino ad oggi.

La costituzione del Sabinolo fu stabilita dal Fromm e dal Semmler, studiandone i prodotti di ossidazione e di riduzione ⁽⁴⁾. Per riduzione con sodio ed alcool amilico il Sabinolo dà alcool tanacetilico, mentre all'ossidazione permanganica fornisce acido tanacetone-dicarbonico, fusibile a 142°. Queste reazioni, che servono a caratterizzare il Sabinolo, mostrano la stretta relazione fra Sabinolo ed alcool tanacetilico.



Già per l'alcool tanacetilico lo stesso Semmler aveva osservato che il riscaldamento con anidride ftalica non dava buoni risultati; si verificano qui reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano rottura del nucleo con facile eliminazione di acqua, e il prodotto della reazione è una massa fluida, appiccicaticcia che non si presta alla cristallizzazione ⁽⁵⁾.

Lo stesso inconveniente abbiamo potuto verificare nel riscaldamento del Sabinolo con anidride ftalica. Ma l'osservazione già fatta da Paolini in pre-

(¹) Ann. Ch. Phys. VI, 7, 483.

(²) Journ. f. prakt. Ch. II, 60, 248.

(³) W. Semmler, Die Aetherischen Oele. Band. III, pag. 207.

(⁴) Berichte 31, 2025 (1898).

(⁵) Die Aetherischen Oele, Bd. III, pp. 134-137.

cedenti ricerche ⁽¹⁾ « Sopra gli alcool tanacetilici isomeri » e la modalità di esperienza ivi adottata, che consiste nel far reagire a freddo una soluzione (in benzina petrolica) del sale sodico dell'alcool, da purificare, con anidride ftalica, ci ha condotti anche nel caso del Sabinolo, e senza troppe difficoltà, alla preparazione di un etere ftalico acido, ben cristallizzato, fusibile a 95°, con $[\alpha]_D = -14^{\circ},63'$ che nella sua composizione risponde alla formula $\text{COOH} \cdot \text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{15}$.

E questo etere deve considerarsi come una sostanza unica, giacchè comunque ricristallizzato non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione dell'etere acido con potassa alcoolica abbiamo ricavato un Sabinolo con $\alpha_D = +7^{\circ},20'$ e che possiede i caratteri d'una sostanza chimica unica: da esso difatti, per trattamento con anidride ftalica, si perviene, senza formazione di prodotti secondari, direttamente allo ftalato acido suddetto fusibile a 95° con $[\alpha]_D = -14^{\circ}63'$.

Questo procedimento da noi seguito, si presta assai bene non solo per isolare Sabinolo puro, ma ci ha permesso di stabilire che nell'essenza di Sabina non esistono altri Sabinoli isomeri. Difatti eliminando tutto il solvente delle acque madri di cristallizzazione, riunite, dello ftalato acido suddetto, abbiamo ottenuto uno sciroppo non più cristallizzabile, ma che si lascia facilmente salificare con stricnina. Dal sale di stricnina purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool, si perviene, per trattamento con acido cloridrico diluito e freddo, unicamente ad uno ftalato acido che presenta tutti i caratteri di quello sopra descritto, lo stesso punto di fusione, lo stesso potere rotatorio specifico.

Aggiungiamo finalmente che le modalità del metodo descritte, le quali conducono a prodotti perfettamente puri, se applicate ad essenze di altra provenienza, potranno fornire il mezzo di differenziare il Sabinolo studiato da eventuali isomeri, che pur non discostandosene nelle altre costanti fisiche, dovrebbero però mostrare un potere rotatorio notevolmente diverso. Ed a questo proposito conviene rilevare che anche in altre Conifere, ad es. nel *Cupressus Sempervirens* ⁽²⁾, è stata segnalata, ma come dubbia, la presenza del Sabinolo, quistione questa che senza difficoltà potrà essere risolta.

Esperienze. — L'essenza di Sabina ⁽³⁾ veniva saponificata (indice di saponificazione) con potassa alcoolica, quindi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Dopo accurato disseccamento con carbonato potassico, si distillava frazionatamente, raccogliendo a parte le frazioni che bollivano

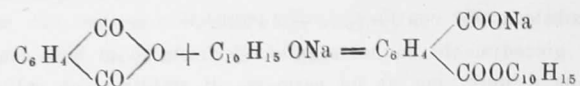
⁽¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5^a, fasc. 10, 1911.

⁽²⁾ Gildemeister e Hoffmann, Die Aeterischen Oele, II, Auflage von E. Gildemeister Band. II, pag. 162.

⁽³⁾ Della Casa Schimmel e C., Leipzig.

fra 200° e 215°, molto ricche in alcool e che venivano adoperate per la preparazione dello ftalato acido del Sabinolo.

Ftalato acido di Sabinolo. — Gr. 25 di essenza sciolti in 60-70 cc. di etere di petrolio (p. eb. 60°-70°) si lasciano reagire alla temperatura ambiente per 6-8 ore con un eccesso di sodio metallico in nastri; dopo questo tempo la soluzione limpida del sale sodico dell'alcool, decantata dall'eccesso di metallo, si fa gocciolare sulla quantità di anidride ftalica corrispondente al sodio consumato, e sospesa in 200-300 cc. di etere di petrolio. Si agita continuamente finchè l'aggiunta è completa, e si lascia quindi in riposo. Dopo 40 ore si tratta il prodotto della reazione con 300-400 cc. di acqua alcalina per idrato sodico, con che passa in soluzione nell'acqua, sotto forma di sale sodico, la massima parte dell'etere ftalico acido, mentre le piccole quantità di terpeni rimangono disciolte nell'etere di petrolio.



Il liquido alcalino si lava pertanto da prima agitando con nuovo etere di petrolio, e successivamente si acidifica con acido solforico diluito. Ben presto si separa una sostanza oleosa giallognola che dopo riposo sott'acqua indurisce senza solidificare. Per la purificazione viene disciolta in una soluzione diluita di carbonato sodico, e dalla soluzione alcalina limpida, si precipita di nuovo l'etere acido per aggiunta di acido solforico diluito. Ripetendo due o tre volte questo trattamento si arriva ad un prodotto che indurisce rapidamente, e che, dopo disseccamento completo sull'acido solforico, si lascia cristallizzare con facilità dalla benzina di petrolio (70°-80°) all'ebollizione. Lo ftalato acido del Sabinolo cristallizza dalla benzina in aghi bianchi setacei, riuniti a ciuffetti che fondono costantemente a 94°-95°. La sua purezza fu dimostrata con l'analisi:

gr. 0,800 di sostanza consumano CC. 25,5 di Na OH $\frac{N}{10}$ mentre un acido mo-

nobasico $C_8H_4COOHCOOC_{10}H_{15}$ richiede cc. 25,6 di alcali $\frac{N}{10}$.

Una soluzione contenente gr. 7,382 di etere acido in cc. 100 di alcool metilico, diede in tubo lungo 20 cm.

$$\alpha_D = -2^{\circ},10' \text{ onde } [\alpha]_D = -14^{\circ},63'$$

Sabinolo. — Gr. 20 di puro ftalato acido fusibile a 95°, vengono disciolti in 70 cc. di potassa alcoolica doppio normale, e riscaldati per 20 minuti a bagno maria. Il prodotto della reazione, diluito con acqua, viene distillato in corrente di vapore; lo strato galleggiante di Sabinolo viene di-

sciolto in etere, e questa soluzione disseccata con carbonato potassico: per evaporazione del solvente rimane il Sabinolo che bolle a 208°.

Il Sabinolo è un liquido incolore, denso, di odore debolmente aromatico, gradevole, che ricorda più quello dell'alcool tanacetilico anzichè quello penetrante disgustoso del tanacetone (1); è destrogiro.

$$D^{15^{\circ}} = 0,9518$$

$$N_D^{18^{\circ}} = 1,4895$$

$$\alpha_D \text{ (in tubo da 1 dm.)} = + 7^{\circ}.20' \text{ onde } [\alpha]_D = + 7^{\circ}.56'$$

Combustione:

$$C_{10}H_{16}O = 152 \left\{ \begin{array}{l} \text{trovato } C = 78,68 \text{ H} = 10,75 \\ \text{calcolato } \text{ " } = 78,94 \text{ " } = 10,52 . \end{array} \right.$$

Confrontando queste costanti fisiche con quelle dell'alcool tanacetilico, studiato dal Paolini, si ha:

Sabinolo $C_{10}H_{16}O$	Alcool tanacetilico $C_{10}H_{16}O$
p. eb. 208°	210°
$D^{15^{\circ}}$ 0,9518	0,925
$N_D^{18^{\circ}}$ 1,4895	1,4635
$[\alpha]_D = + 7^{\circ}.56'$	+ 115°,00

Ftalato di Sabinolo e stricnina. — La benzina, dalla quale fu separato l'etere ftalico acido fusibile a 95°, non dà ulteriore prodotto cristallino, ma lascia per evaporazione un residuo ormai incristallizzabile, del quale non è più possibile spingere oltre il frazionamento.

Pur nondimeno è possibile di ricavare da questo denso sciroppo ancora lo stesso etere ftalico fusibile a 95°, qualora si passi per il sale di stricnina. Infatti mescolando una soluzione alcoolica concentrata del residuo sciropposo, con la quantità equivalente di stricnina finamente polverizzata, la stricnina si scioglie, prontamente e a freddo, nel liquido acido, e per evaporazione del solvente rimane una massa bianca cristallina che viene purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico. Lo ftalato di Sabinolo e stricnina cristallizzata in aghi bianchi splendenti, fusibili a 200°-201°, poco solubili in alcool freddo.

Analisi:

$$C_{39}H_{46}N_2O_6 = 634 \left\{ \begin{array}{l} \text{trovato } C = 73,70 \text{ H} = 6,52 \\ \text{calcolato } \text{ " } = 73,81 \text{ " } = 6,62 . \end{array} \right.$$

Una soluzione alcoolica del sale, satura a freddo, viene trattata con la quantità necessaria di acido cloridrico diluito per trasformare tutta la stricnina in cloridrato; per aggiunta successiva di molta acqua precipita lo ftalato acido di Sabinolo che raccolto su filtro, lavato con acqua e disseccato, viene ricristallizzato dalla benzina di petrolio, dopo che fonde a 95°.

(1) Die Aetherischen Oele, Bd. III, pag. 205.