

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

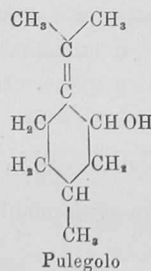
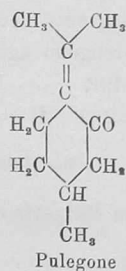
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Chimica. — *Sui prodotti di riduzione del pulegone: il pulegolo* ⁽¹⁾. Nota I del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER ⁽²⁾.

Il pulegone, o *A* 4-8 mentenone, costituente principale dell'essenza di *mentha pulegium*, fornisce prodotti di riduzione differenti a seconda del metodo che per questa riduzione si adopera. Bekmann e Pleissener ⁽³⁾, riducendo il pulegone con sodio in presenza di etere privo di alcool e di acqua, ottennero in gran parte il mentolo naturale $C_{10}H_{20}O$ sinistrogiro. Haller e Martine ⁽⁴⁾ applicando invece la riduzione al nichel col metodo Sabatier, ricavarono, a seconda della temperatura a cui operavano, un miscuglio di mentoli, isomeri ottici.

Nella riduzione mediante amalgama di alluminio ⁽⁵⁾ il pulegone si trasforma integralmente in un prodotto bimolecolare $C_{20}H_{34}O_2$, nel quale sembra sussistere ancora la presenza del carbonilo chetonico. Infine la riduzione del pulegone al corrispondente alcool secondario non saturo $C_{10}H_{18}O$, così detto pulegolo, fu studiata da Thiemann e Schmidt ⁽⁶⁾ i quali adoperarono la quantità calcolata di sodio in presenza di alcool assoluto per limitare la riduzione al solo gruppo chetonico. Però, a dire degli stessi autori, malgrado queste precauzioni, non potè aversi puro, perchè mescolato sempre ad un po' di mentolo.



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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 settembre.

⁽³⁾ Ann. de Chem., 262, 30.

⁽⁴⁾ Compt. rend., 140 (1905), 1298.

⁽⁵⁾ Berichte, 32, 3367.

⁽⁶⁾ Berichte, 28, 914.

E questo liquido, miscuglio di mentolo e pulegolo, restò fin dal 1896 nella letteratura col nome di pulegolo senza che i chimici cercassero un metodo per isolare il pulegolo allo stato puro. Anzi il Semler⁽¹⁾, a proposito del pulegolo, così si esprime: « non sappiamo quale quantità di mentolo sia contenuta nel pulegolo del Thiemann, e nuovi studi occorrono per arrivare a conoscere le proprietà del pulegolo puro ». Il metodo generalmente adoperato per la depurazione degli alcool terpenici, e che consiste nella loro eterificazione con anidride ftalica e successiva saponificazione degli ftalati acidi, opportunamente purificati, non viene ricordato a proposito degli eteri del pulegolo, del quale non si trova descritto alcun etere composto. D'altronde la risoluzione del problema per questa via sembrava di non potersi effettuare tenendo presenti gli studi di Arth⁽²⁾, secondo cui l'etere ftalico acido del mentolo è una sostanza solubilissima in tutti i solventi organici, dai quali non si riesce in alcun modo a separarlo cristallizzato.

Secondo quanto poi io stesso potei osservare, queste difficoltà della separazione degli ftalati acidi da un miscuglio che per lo meno doveva contenerne due, derivati da un mentolo e da un pulegolo, in realtà si accrescevano per la presenza di altri prodotti provenienti dalla riduzione del pulegone. Tuttavia, previe alcune ricerche preliminari di orientamento, sono riuscito a superare i diversi ostacoli cennati, giungendo all'isolamento delle varie sostanze, fra cui gli eteri ftalici in stato di purezza tale da potersi ben cristallizzare. Infatti, il miscuglio grezzo dei prodotti di riduzione del pulegone mediante sodio, oltre a composti di natura alcoolica, contiene anche, ed in proporzione non lieve (30 %), un prodotto resinoso, la cui formazione pare sia sfuggita a Thiemann e Schmidt, da cui fin da principio devono essere eliminati gli alcool, senza di che tutte le ulteriori operazioni resterebbero intralciate. La distillazione del miscuglio grezzo in corrente di vapore separa facilmente i prodotti alcoolici volatili, i quali rappresentano a loro volta una mescolanza di almeno tre sostanze, cioè due mentoli saturi ed un pulegolo non saturo. Ora la resina gialla dell'aspetto della colofonia è, secondo una determinazione crioscopica in benzolo, un prodotto bimolecolare $C_{20}H_{34}O_2$ che per i suoi caratteri fisici e chimici sembra identica al bis-pulegone ottenuto da Harries e Roeder⁽³⁾ riducendo il pulegone con amalgama di alluminio.

La costituzione è ancora incerta; ma trattasi evidentemente anche qui di un miscuglio di isomeri ottici, forse di natura chetonica (pinacone).

La frazione alcoolica separata per distillazione in corrente di vapore, e convenientemente disseccata, si eterifica a freddo con anidride ftalica se-

(1) Die ätherischen Oel III, Bl. 667.

(2) Ann. Ch. Phys., IV, 7, 483.

(3) Berichte, 32, 3367.

guendo la tecnica da me già usata per « gli alcool tanacetili » (1). Il miscuglio grezzo degli ftalati, molle, sciropposo, viene sottoposto ad una serie sistematica di frazionamenti e di successive ricristallizzazioni dall'etere di petrolio, arrivandosi così ad un etere acido ben cristallizzato, incolore, fortemente sinistrogiro, con $[\alpha]_D = -107^{\circ},50'$ fusibile a 107° - 108° .

Tale prodotto devesi considerare come sostanza unica perchè, comunque ricristallizzata, non muta affatto il suo punto di fusione nè il suo potere rotatorio specifico, ricavandosene per saponificazione con potassa alcoolica un alcool solido, fusibile a 44° , dotato di forte odore di mentolo, di $[\alpha]_D = -49^{\circ},70'$, e di punto di ebollizione 214° , nonchè di tutte le altre proprietà del mentolo naturale: viene perciò caratterizzato per *l* mentolo dell'essenza di menta piperita.

Le acque madri di etere di petrolio usato per frazionamento, contengono gli altri ftalati acidi che però si ricavano come un denso sciroppo ormai incristallizzabile; questo in soluzione alcoolica si lascia facilmente salificare con stricnina. Da questa soluzione alcoolica, l'etere etilico, aggiunto, separa rapidamente un sale di stricnina, bianco, ben cristallizzato in aghi, che fonde costantemente a 206° , con $[\alpha]_D = -11^{\circ},7'$.

Lo ftalato acido puro che se ne ottiene, e che fonde pure a 107° , fornisce però, per saponificazione con potassa alcoolica, un mentolo destrogiro solido, inodoro, con $[\alpha]_D = +22^{\circ},00$.

Il sale di stricnina rimasto in soluzione nel miscuglio alcoolico eterico, e che deriva dal terzo alcool, il pulegolo, è sciropposo ed incristallizzabile, onde è necessario di eliminare la stricnina e ripassare nuovamente allo ftalato acido. A tale scopo lo sciroppo sciolto in alcool viene aggiunto di acido cloridrico diluito per salificare tutta la stricnina; per aggiunta ulteriore di acqua, poi, si separa lo ftalato acido di pulegolo, dapprima molle ma che a mano a mano indurisce, e cristallizza dall'etere di petrolio in aghi soffici, setacei, fusibili a 112° , con $[\alpha]_D = -86^{\circ},84'$; per saponificazione con potassa alcoolica dà *l*-pulegolo dal p. f. 46° - 47° , p. eb. 209° - 210° , con $[\alpha]_D = -54^{\circ},05'$.

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