

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 II del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrispondente P. PERATONER ⁽²⁾.

Materiale di partenza. — Dall'olio di menta pulegio fu isolato per mezzo del composto bisolfidico il puro pulegone bollente a 221°-222°, destrogiro, con $[\alpha]_D = +22^{\circ},85'$.

Riduzione. Gr. 50 di pulegone vengono disciolti in 200 cc. di alcool etilico assoluto, e nella soluzione si introducono a poco a poco gr. 15,15 di sodio in pezzi: verso la fine dell'operazione si aggiunge ancora un po' di alcool sino a scomparsa del sodio. Il liquido, da principio appena giallognolo, si colora fortemente in bruno verso la fine della reazione; si riprende con acqua, e si estrae con etere. Si lava l'etere per togliere l'alcalinità, e, dopo distillazione del solvente, si sottopone il residuo oleoso, bruno, alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua distilla la frazione alcoolica (70 %) che resta facilmente separata dal prodotto resinoso. Dissecato accuratamente con carbonato potassico fuso, bolle fra 210 e 215°; nel vuoto bolle a 104°-105°, H = 16 mm. Possiede odore penetrante di menta, è sinistrogiro: $\alpha_D = -9^{\circ}30'$ (tubo da 1 dcm.).

Presenta insomma tutti i caratteri del così detto pulegolo del Thiemann.

Ftalati acidi. — Gr. 25 di frazione alcoolica ben secca vengono disciolti in 70-80 cc. di benzina di petrolio, ed aggiunti in due riprese di un leggiero eccesso di sodio metallico (gr. 5 invece di 3,5).

Dopo 4-5 ore si decanta la soluzione del sale sodico dall'eccesso di metallo, e si fa gocciolare sulla quantità teorica di anidride ftalica (gr. 24,00) sospesa in 300-400 cc. di benzina di petrolio.

Si agita continuamente finchè l'aggiunta sia completa, e si lascia in riposo.

Dopo 40 ore il prodotto della reazione si tratta con 400-500 cc. di acqua alcalina per idrato sodico, con che passano in soluzione, sotto forma di sale sodico, gli eteri ftalici acidi, mentre nella benzina di petrolio rimane una traccia trascurabile di alcool.

Ftalato di l-mentolo. — Il liquido acquoso alcalino, separato dalla benzina, viene acidificato con acido solforico diluito; si separa ben presto una

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 settembre 1919.

massa molle appiccicaticcia, che non indurisce nemmeno col tempo. Solubilissimo in tutti i comuni solventi organici, si riesce tuttavia facilmente ad effettuare una prima depurazione sciogliendo lo sciroppo nella quantità strettamente necessaria di benzina (70°-80°), ed abbandonando la soluzione alla evaporazione spontanea. Ben tosto si separa una notevole quantità di aghi, soffici, bianchi, riuniti a ciuffetto, che ricristallizzati dall'etere di petrolio bollente, o dall'acido acetico al 90 %, mantengono costante il punto di fusione 107°-108°, ed il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = -107^{\circ}50'$.

L'analisi fornisce numeri teoretici per un ftalato acido di mentolo.

Gr. 0,500, sciolti in 10-15 cc. di alcool, consumano per la neutralizzazione cc. 16,30 di NaOH $\frac{n}{10}$, mentre un acido monobasico $C_6H_4 \begin{matrix} < COOH \\ < COOC_{10}H_{19} \end{matrix}$ richiede cc. 16,35 di alcali $\frac{n}{10}$.

Gr. 6,1208 di sostanza, sciolti in 100 cc. di benzolo, danno, in tubo lungo 2 dm., $\alpha_D = -13^{\circ}10'$; onde $[\alpha]_D = -107^{\circ}50'$.

l-Mentolo. Gr. 20 di puro ftalato acido, fusibile a 108°, vengono disciolti in 70 cc. di potassa alcoolica normale; si riscalda per mezz'ora, e, dopo diluizione con acqua, si distilla in corrente di vapore. Dopo poco tempo lo straterello oleoso distillato, limpido, di odore spiccato di menta, ancora in contatto con l'acqua che lo aveva trasportato, si rapprende completamente in solido, cristallino.

Costanti osservate: p. f. 44°; p. eb. 214° (corr.); sinistrogiro.

Gr. 4,850 di mentolo, sciolti in 100 cc. di alcool etilico assoluto danno in tubo lungo 20 cm., $\alpha_D = -4^{\circ}50'$; onde $[\alpha]_D = -49^{\circ}70'$.

Ftalato di l-mentolo e stricnina. — Si prepara da quantità equivalenti di etere ftalico acido puro e stricnina, in presenza di alcool; dalla soluzione alcoolica, per aggiunta di etere, precipita il sale ben cristallizzato in aghetti bianchi, soffici, fusibili a 157°-158°.

Gr. 0,2268 danno 0,6018 CO₂ e 0,1454 H₂O.

$C_6H_4 \begin{matrix} < COOC_{10}H_{19} \\ < COOHC_{21}H_{22}N_2O_2 \end{matrix}$	Calcolato	C	73,35	H	7,21
	Trovato	"	73,2	"	7,2

Una soluzione contenente gr. 5,2104 di sale in 100 cc. di alcool metilico dà $\alpha_D = -4^{\circ}38'$; onde $[\alpha]_D = -44^{\circ}46'$.

Ftalato acido di d-mentolo e stricnina. — Le acque madri dell'etere di petrolio, da cui spontaneamente erasi depresso lo ftalato di *l*-mentolo, si evaporano a b. maria, sino ad allontanare le ultime tracce di benzina; il residuo sciropposo si discioglie in poco alcool assoluto, ed alla soluzione alcoolica si aggiunge la quantità equivalente di stricnina.

Il sale di stricnina, facilmente solubile in alcool, precipita però per aggiunta di etere solforico. Cristallizzato ripetutamente dall'etere acetico alla

ebollizione, mantiene costante il suo punto di fusione 207°-208° ed il suo potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = -11^{\circ}.70'$.

Gr. 2,8469 di sale, sciolti in 25 cc. di alcool metilico, danno in tubo lungo 20 cm., $\alpha_D = -2^{\circ}.41'$; onde $[\alpha]_D = -11^{\circ}.70'$.

Ftalato acido di d-mentolo. — La soluzione alcoolica del sale di stricnina, per aggiunta di acido cloridrico diluito e successiva aggiunta di acqua, lascia precipitare lo ftalato acido solido che, ricristallizzato dall'alcool diluito, fonde costantemente a 107°-108°, e mantiene costante il suo potere rotatorio specifico.

Gr. 1,331 di ftalato acido fusibile a 107°-108°, sciolti in 25 cc. di alcool etilico assoluto, danno in tubo lungo 20 cm. $\alpha_D = +2^{\circ}.58'$, onde $[\alpha]_D = +18^{\circ}.40'$.

d-Mentolo. — Per saponificazione dello ftalato acido con potassa alcoolica all'ebollizione, e distillazione in corrente di vapore d'acqua, si ricava l'alcool solido che fonde a 88-89°, e bolle a 214°.

Una soluzione contenente gr. 0,4974 in 25 cc. di alcool etilico assoluto, dà in tubo lungo 20 cm., $\alpha_D = +0,52$, onde $[\alpha]_D = +21^{\circ}.8'$.

0,1801 sostanza		0,507 CO ²	e	0,206 H ₂ O
	Calcolato	C 76,92		H 12,82
C ₁₀ H ₂₀ O	Trovato	" 76,77		" 12,58

Il composto è saturo, dappoichè non addiziona bromo nè decolora il permanganato nella prova di Bayer. Esso va quindi indicato quale mentolo destrogiro. Questo mentolo forse non è diverso dall' α -pulegomentolo che Haller e Martine (1) hanno ottenuto riducendo il pulegone col metodo Sabatier.

Ftalato acido di pulegolo. — Le acque madri alcoolico-eteree, dalle quali si è separato il sale di stricnina del mentolo destrogiro, vengono evaporate a secchezza; il residuo si discioglie in alcool; da questa soluzione alcoolica, per trattamento con acido cloridrico diluito e successiva aggiunta di acqua, si separa l'etere ftalico acido del pulegolo che da prima è molle, poi indurisce rapidamente e può cristallizzarsi senza inconvenienti dall'etere di petrolio.

Si presenta come massa bianca costituita di aghi soffici, fusibili a 212°.

Gr. 2,638 di ftalato acido, sciolti in 25 cc. di alcool etilico assoluto, danno in tubo lungo 2 cm., $\alpha_D = -18^{\circ}.10'$; onde $[\alpha]_D = -86^{\circ}.8'$.

0,169 gr.		0,4801 CO ₂	e	0,181 H ₂ O
	Calcolato	C 77,92		H 11,68
C ₁₀ H ₁₈ O	Trovato	" 77,47		" 11,11

(1) Loco citato.

l-Pulegolo. — Per saponificazione con potassa alcoolica dello ftalato precedente, e distillazione in corrente di vapore, si ottiene un olio che col raffreddamento si rapprende in aghi bianchi, soffici, fusibili a 46°-47°, con debole odore di mentolo. È sinistrogiro.

Gr. 1,2353 di pulegolo, sciolti in 25 cc. di alcool etilico assoluto danno, in tubo lungo 2 dcm., $\alpha_D = -5^{\circ}24'$; onde $[\alpha]_D = -54^{\circ}6'$.

La sua natura di composto non saturo è rivelata dalla prova positiva al permanganato secondo Bayer e dall'assorbimento di bromo, decolorandone la soluzione.

Infatti, una soluzione in alcol assoluto (1:10) decolora in meno di un minuto 3 gocce di una soluzione di permanganato 1 ‰.

Una soluzione in benzina di petrolio assorbe rapidamente bromo, decolorandone la soluzione; ma il prodotto bromurato incolore, liquido denso oleoso, sottoposto a distillazione, imbrunì lievemente, e fornì alla determinazione di bromo numeri un poco inferiori a quelli richiesti per la formula $C_{10}H_{16}OBr^2$.

Data l'esiguità della sostanza rimastami, non sono in grado di precisare se tale deficienza fosse dovuta a lievi impurezze rimaste nel prodotto, o, come ritengo più verosimile, a parziale decomposizione avvenuta durante la distillazione.

Chimica-fisica. — *Calori di fusione, velocità di cristallizzazione ed affinità chimica nei cristalli.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

Richiamo brevemente i risultati esposti in due Note precedenti (2).

Paragonando le velocità lineari di cristallizzazione di corpi notoriamente isomorfi, e però di uguale struttura molecolare (almeno allo stato solido), ho fatto rilevare che quelli che contengono doppi legami sono dotati di velocità di gran lunga superiori ai corpi saturi corrispondenti; da questo ho presunto che l'affinità chimica (che nei corpi non saturi si presenta più intensa sotto forma di valenze residuali) estenda la sua azione anche nel processo di formazione dei cristalli. Una conferma di questo modo di vedere ho poi trovato dimostrando con calcoli ed esperienze termochimiche che il valore termochimico (quantitativamente equivalente all'affinità) dei legami fra atomi di carbonio in composti organici corrisponde al valore dei legami fra gli atomi di carbonio della grafite. Sviluppando il concetto ora esposto, si viene alla conclusione che il processo della cristallizzazione è un caso particolare

(1) Pervenuta all'Accademia il 30 ottobre 1919.

(2) Questi Rendiconti, 1918, II, pag. 59 e 327.