

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

Il diagramma fra il 1909 e 1917 presenta una ondulazione con un massimo nel 1913. Essa però non ha corrispondenza nel diagramma che precede, e pare costituire un fatto isolato.

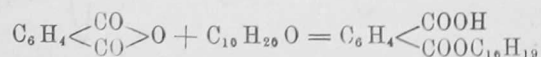
Costruendo una curva che abbia per ordinate le corrispondenti ordinate medie delle singole oscillazioni annue, per il ventennio considerato, si ottiene una curva che presenta solo lievissimi scarti da una linea molto regolare (fig. III), avente il minimo in maggio, il massimo in novembre ed un'ampiezza corrispondente a circa 5 mm. di mercurio.

Escludendo quindi i due anni eccezionali già menzionati, si trova che questo andamento medio corrisponde, con buona approssimazione, all'andamento vero delle singole annate. Nelle previsioni barometriche, basate sulla sintesi delle ondulazioni riconosciute presenti nel periodo che si considera, si possono quindi attribuire all'onda annua i caratteri ora rilevati. La possibilità di casi eccezionali non è esclusa; ma nelle ricerche sulla previsione barometrica tali casi possono venire riconosciuti con evidenza e in tempo utile per tenere conto delle opportune modificazioni.

Chimica. — *Sui carvomentoli isomeri e sulla scissione del carvomentolo inattivo negli antipodi ottici* ⁽¹⁾. Nota del dott. VINCENZO PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER ⁽²⁾.

Gli studi compiuti in questi ultimi anni da Haller e Martine ⁽³⁾, dal Brunel ⁽⁴⁾, e più recentemente da Pikard e Littlebuy ⁽⁵⁾, hanno condotto alla conoscenza completa delle diverse forme isomeriche del mentolo, mentan-ol.

Tale risultato si è conseguito, principalmente, individualizzando e separando le singole modificazioni stereoisomere sotto forma dei loro eteri ftalici acidi, ottenuti per azione diretta dell'anidride ftalica sull'alcool:



Così, ad esempio, il mentolo officinale venne riconosciuto come un corpo omogeneo, costituito unicamente dall'isomero sinistrotiro con $[\alpha]_D = -49^{\circ},44'$.

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

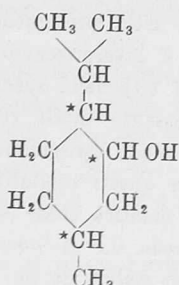
⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1919.

⁽³⁾ Compt. rend., 140 (1905), 1298.

⁽⁴⁾ Bulletin, III, 33 (1905) 269.

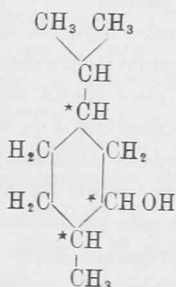
⁽⁵⁾ Journ. chem. Soc., 101 (1912), 109.

Epperò del mentolo, mentan-ol (3), presentando la formula di costitu-



zione 3 atomi di carbonio asimetrici, sono teoricamente prevedibili 8 configurazioni otticamente attive che corrispondono ad altrettanti isomeri, difatti isolati nel modo dianzi detto e quasi tutti bene studiati.

Per quel che riguarda invece il mentan-ol (2) o carvomentolo, a mal-



grado della grande analogia che presenta col mentolo ordinario, quasi nulla può dirsi che sia stato fatto nel senso espresso. Anche la formula del carvomentolo rivela la presenza di 3 atomi di carbonio asimmetrici nella molecola, e quindi la possibilità di esistenza di 8 isomeri otticamente attivi; ma i diversi carvomentoli sino ad oggi preparati da vari prodotti di partenza, mediante processi differenti di riduzione, siano forme racemiche, siano modificazioni attive, non rappresentano corpi omogenei, onde, osserva il Semmler⁽¹⁾, « i rapporti fra i vari carvomentoli non sono bene conosciuti come per il mentolo ordinario ».

In seguito ai buoni risultati che ho conseguito nello studio sugli alcoli terpenici, tanacetilico, linalolico, il sabinolo, ecc. ecc., portando ora il mio esame sul carvomentolo, mi sono anche questa volta avvalso di modificazioni, elaborate caso per caso, che con successo in precedenza avevo approntato al comune metodo di depurazione degli alcoli terpenici.

(¹) Die Aetherischen Oele., Bd. III, pag. 712 (1906).

Questo metodo che, come si è accennato, si basa sull'eterificazione degli alcoli con l'anidride ftalica e sulla susseguente saponificazione degli ftalati acidi del tutto depurati, non è invero scevro di difficoltà. Di sovente gli eteri ftalici acidi degli alcoli terpenici; specie se ottenuti col concorso del calore, si presentano come sostanze molli, resinose, appiccicaticce, di non agevole lavorazione, perchè, essendo estremamente solubili in tutti i solventi organici, ben di rado sono da questi cristallizzabili, depositandosi con lo svaporamento per lo più nell'identico stato pastoso di prima.

Tuttavia, operando in modo da escludere ogni riscaldamento, quando sono ricorso alla formazione di ftalati doppi, preparando cioè dallo ftalato acido sali di metallo che ho opportunamente scelto in ogni singolo caso (come il calcio, lo zinco, il magnesio, ed ora anche l'argento) oppure adoperando nello stesso intento diversi alcaloidi (brucina stricnina, chinina, cinconina), quasi sempre sono riuscito a pervenire a sostanze cristallizzabili, le quali, una volta isolate si prestano a tutte le purificazioni ad oltranza, senza ripassare più allo stato pastoso.

Alcune esperienze preliminari istituite sul carvomentolo inattivo, che, partendo dall'essenza di carvi, preparai per riduzione del carvenone con sodio ed alcool etilico assoluto, mi fecero subito accorgere che l'etere acido, ricavato dalla reazione fra il carvomentolo e la anidride ftalica, da per se solo è del tutto restio ad ogni ulteriore depurazione; il prodotto grezzo è una massa semifluida, appiccicaticcia, solubilissima nella maggior parte dei solventi organici da cui non si riesce ad averlo sotto altra forma.

Dopo vari tentativi per preparare dallo ftalato acido altri sali puri, facilmente cristallizzabili, e adoperando specialmente diversi alcaloidi (quali la stricnina, la brucina, la cinconina) prescelsi la stricnina che si prestava meglio allo scopo, sia per le modalità delle operazioni, sia anche perchè questa base dà, con ciascuno degli stereoisomeri dello ftalato acido da sdoppiare, sali di solubilità marcatamente diverse in alcool-etere.

Dal sale di stricnina meno solubile, per agitazione con acido cloridrico in presenza di alcool, tornai allo ftalato acido di carvomentolo, ormai facilmente cristallizzabile e puro; naturalmente, in questo procedimento di ricristallizzazione mi serviva di criterio non soltanto il punto di fusione dell'etere, ma anche il suo potere rotatorio.

Da questo sale di stricnina meno solubile si perviene ad un etere sinistrogio dal p. f. 125° , che non solo nella sua composizione corrisponde alla formula di un ftalato acido di carvomentolo $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$, ma deve inoltre considerarsi come una sostanza unica, perchè comunque ricristallizzata non muta affatto il suo punto di fusione nè il suo potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = -3^{\circ},80'$.

Per saponificazione di questo etere, si ottiene un carvomentolo liquido, sinistrogio, con $[\alpha]_D = -1^{\circ},82'$, e che possiede i caratteri di una sostanza

unica, perchè, trattato con anidride ftalica, conduce, senza formazione di alcun altro prodotto secondario, direttamente allo ftalato acido descritto, fusibile a 125°.

Le acque madri da cui fu separato il sale di stricnina meno solubile, contengono un composto solubilissimo, derivato da un alcool destrogiro. Però per isolare quest'ultimo è necessario di trasformare il sale solubile, molle sciropposo, e cioè lo ftalato doppio di stricnina e di carvomentolo destrogiro, prima in sale di argento, insolubile in acqua e facilmente cristallizzabile dall'alcool.

Dal sale di argento puro si libera l'etere acido, fusibile costantemente a 109°, con $[\alpha]_D = + 4^{\circ},74'$; ed infine, per saponificazione con potassa alcoolica, si ottiene carvomentolo destrogiro che è l'antipodo prima isolato, avendo $[\alpha]_D = + 1^{\circ},83'$.

Dati i risultati sovraesposti, si intravede la possibilità di giungere all'isolamento anche di altri stereoisomeri del carvomentolo, teoricamente previsti.

Così, ad esempio, servendosi come materiale di partenza non più del carvomentolo dal carvenone, ma dell'esaidrocarvaerolo inattivo ottenuto da Brunel⁽¹⁾ col metodo Sabatier, si potrà tentare lo sdoppiamento di questo in antipodi ottici che pure devono rappresentare dei carvomentoli.

Sarà interessante inoltre studiare dal punto di vista cennato sia altri prodotti idrogenati otticamente attivi del carvaerolo, che si riscontrano nella letteratura, sia i carvomentoli preparati da Wallach partendo dal fellandrene.

Epperò mi propongo di istituire in proposito ulteriori ricerche.

Chimica biologica. — *Pirrolo e melanuria*⁽²⁾. Nota di PIETRO SACCARDI, presentata dal Socio A. ANGELI⁽³⁾.

Continuando gli studi sul comportamento biologico del pirrolo⁽⁴⁾ ho praticato ripetute iniezioni di pirrolo in sospensione acquosa su di un cane del peso di kg. 15 circa, a cui somministrai anche pirrolo per bocca. L'urina del cane, sottoposto a tale trattamento, dette la reazione di Thormählen subito dopo la prima iniezione, ma appena accennato, l'imbrunimento per azione della miscela cromica.

Ho notato che, pur continuando le iniezioni quotidiane a dosi crescenti, l'urina del cane non lascia raccogliere alcun precipitato nè per mezzo della

(1) loc. cit.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica della R. Università di Camerino.

(3) Pervenuta all'Accademia l'11 agosto 1919.

(4) Questi Rendiconti.