

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



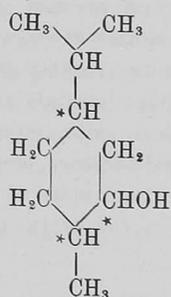
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Chimica. — *Carvomentoli levogiri dal fellandrene* ⁽¹⁾. Nota I del dott. VINCENZO PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER ⁽²⁾.

Qualche anno fa ho pubblicato alcune Note sul Carvomentolo ⁽³⁾ dal carvenone, l'alcool terpenico secondario $C_{10}H_{20}O$, indicato anche come tetraidrocarveolo, esaidrocarvacrolo, *p*-mentan-ol [2], di cui sono riuscito ad individuare due antipodi ottici. Per queste mie indagini, dirette all'isolamento di modificazioni stereoisomere, un particolare interesse presentava il carvomentolo otticamente attivo, che Wallach ed Herbig ⁽⁴⁾ avevano ottenuto dal nitro-fellandrene mediante riduzione con alcool e sodio. Ed invero, data la formula di costituzione del carvomentolo



ne deriva la possibilità di esistenza di 8 stereoisomeri attivi per la presenza dei 3 atomi di carbonio asimmetrici, laddove i diversi carvomentoli finora preparati con differenti mezzi e da vari materiali di partenza, ma sempre per riduzione di sostanze non sature, o non godono dell'attività rispetto alla luce polarizzata (racemi), o se pure la presentano, per molte ragioni non possono neppur essi considerarsi come sostanze uniche ed omogenee, per le quali, a detto del Semmler altra volta da me riferito, si rende necessario lo studio dei rapporti reciproci dei prodotti formanti mescolanze.

Ed è tanto vero ciò, che precisamente a proposito del Carvomentolo attivo, ottenuto nella riduzione del nitro-fellandrene, di cui ora appunto

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1921.

⁽³⁾ R. Accad. dei Lincei, vol. XXVIII, 2° sem., pp. 82 e 134.

⁽⁴⁾ Annalen, 287, pag. 371 (1895).

tratterò, Wallach si limita a parlare di un alcool levogiro, facilmente riconoscibile per l'odore caratteristico e per la ossidabilità a chetone corrispondente, ma evita di fornire alcun dato che riguardi la deviazione ottica. Onde è giustificato di ritenere un tale prodotto, che pure risponde esattamente alla formula $C_{10}H_{20}O$, come non puro; ed è sommamente probabile che l'impurezza sia rappresentata da un (o da più di un) alcool isomero, anche esso otticamente attivo.

Non mi indugerò qui sul metodo di cui mi sono avvalso per risolvere il presente problema. Esso non è stato dissimile da quello che ho a mano a mano elaborato per l'isolamento di altri alcoli terpenici, descritto in precedenti Memorie e anche riassunto nelle ricerche sui Carvomentoli dal Carvenone; consiste in una particolare preparazione ed in speciali depurazioni degli ftalati acidi degli alcoli, effettuate con esclusione di ogni riscaldamento, in modo da giungere, senza alterazione alcuna delle sostanze così ottenute, molli e resinose, a prodotti cristallini ben definiti, ricorrendo anche, secondo la bisogna, a trasformazioni in ftalati doppi dell'alcool e di un alcaloide, oppure dell'alcool e di un metallo.

Dirò solamente che nel caso presente dei carvomentoli dal fellandrene, il lavoro venne reso meno faticoso che in casi precedenti dalla natura degli ftalati acidi, che più facilmente, e ancora grezzi, passano allo stato solido, a differenza di quanto avevo sperimentato sui carvomentoli dal carvenone, i cui ftalati acidi, in condizioni simili, restano molli e resinosi.

La riduzione del nitrofellandrene, preparato esattamente secondo le norme date dal Wallach mediante sodio ed alcool, mi fornì un alcool di partenza, carvomentolo levogiro, che aveva in tubo da 100 mm. la rotazione ottica

$$-9^{\circ}, 50' \text{ donde } [\alpha]_D = -10^{\circ} 83'.$$

Questo prodotto diede nella eterificazione a freddo con anidride ftalica un etere acido che si presentava dapprima come massa semifluida, appiccaticcia, la quale alle temperature invernali induriva gradatamente sotto acqua e si lasciava depurare a mezzo di una serie sistematica di frazionamenti per precipitazioni dalla soluzione benzolica mediante ligroina. Quando il prodotto era diventato meno impuro, era possibile di depurarlo ad oltranza addirittura per cristallizzazioni reiterate dalla benzina di petrolio (70-80°).

Io sono giunto così ad un etere sinistrogio, dal p. f. 89°, con $[\alpha]_D = -45^{\circ}, 04'$, che non solo nella sua composizione corrisponde alla formula di uno ftalato acido di carvomentolo $HOOC.C_6H_4.COOC_{10}H_{19}$, ma che deve inoltre considerarsi come sostanza unica, giacchè comunque ricristallizzata non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione di questo etere ho ottenuto un l-carvomentolo puro, che si differenzia subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato, essendo in tubo da 100 m/m = $-18^{\circ}, 30'$, donde $[\alpha]_D = -20^{\circ}, 38'$. Questo possiede anch'esso i caratteri di una sostanza unica, perchè per trattamento con anidride ftalica fornisce quantitativamente, e senza formazione di prodotti secondarii, subito lo ftalato suddetto, fusibile ad 89° .

Che l'alcool isolato è veramente un puro carvomentolo levogiro, viene confermato inoltre dal fatto che lo ftalato acido grezzo, molle, di partenza contiene l'etere di un secondo alcool, isomero al precedente e dotato di potere rotatorio più basso non solo, ma più basso altresì di quello del carvomentolo di origine con $[\alpha]_D = -10^{\circ}, 83'$.

Infatti questo ftalato acido, più solubile di quello fusibile a 89° , viene lasciato mano mano indietro nelle acque madri di depurazione di quest'ultimo. Da esso infine si giunge al Carvomentolo libero, pure sinistrogiro con $[\alpha]_D = -8^{\circ}, 63'$, mediante saponificazione opportuna.

Faccio in ultimo rilevare che la fellandren-ammina $C_{10}H_{19}NH_2$, la quale insieme al carvomentolo prende origine nel processo di riduzione del nitro-fellandrene, rappresenta con verosimiglianza anch'essa un miscuglio di ammine isomere. Opportunamente diazotata, fornisce successivamente un alcool con $\alpha_D = -9^{\circ}, 50'$ cioè perfettamente identico a quello che si origina direttamente nel processo di riduzione, e che rappresenta una mescolanza di prodotti levogiri a potere rotatorio differente.

Per la nomenclatura degli alcoli carvomentolici finora isolati propongo le seguenti indicazioni:

Prodotto dall' α -fellandrene con	$[\alpha]_D = -20^{\circ}, 38'$	l- α . Carvomentolo
" " "	" = $-8^{\circ}, 63'$	l- β . Carvomentolo
" dal Carvenone	" = $+1^{\circ}, 82'$	d- γ . Carvomentolo
" " "	" = $-1^{\circ}, 83'$	l- γ . Carvomentolo

Chimica. — *Azossiammidi e pirroli* (1). Nota di ANTONIO PIERONI, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

I derivati pirrolici sono molto diffusi negli organismi ed anche molto interessanti dal punto di vista biochimico, ma per la mancanza di reazioni nette, atte a riconoscerli ed a isolarli poco si sa di essi ed il loro significato biologico ci sfugge completamente. Ho creduto quindi opportuno intraprendere le qui descritte ricerche allo scopo di rendere facile il riconosci-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) Pervenuta all'Accademia il 24 settembre 1921.