

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

Tipo del campione	As trovato	As %		Differenza
		trovato	nominale	
Acciaio basico	0.0140	0.140	0.140	
" "	0.0143	0.143	0.140	+ 0.003
Ghisa ematite	0.0051	0.051	0.042	+ 0.009
" "	0.0050	0.050	0.042	+ 0.008
" "	0.0050	0.050	0.042	+ 0.008
Acciaio a 0,10 di C.	0.0090	0.090	Titolazione Ledebur 0.093	
" " "	0.0095	0.095		
" " "	0.0096	0.096		
" " "	0.0094	0.094		

Come si vede i risultati non potrebbero essere più concordanti e noi crediamo perciò di poter proporre l'uso del nostro metodo accanto, e in molti casi a preferenza, di quello di Ledebur.

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

L' α -fellandrene ⁽³⁾, che servi da materiale di partenza per le mie ricerche, aveva le seguenti costanti:

$$p. \text{ eb. } 75^\circ \text{ a } 15 \text{ mm}; d_{15^\circ} = 0,848; n_{D_{20}} = 1,4769; \alpha_D = -81^\circ 30'$$

vale a dire presentava tutti i caratteri del fellandrene che si ricava per distillazione frazionata dell'olio di *Eucalyptus amygdalina* ⁽⁴⁾.

Nitrosito di α -fellandrene. — Gr. 100 di fellandrene disciolti in 550 cc. di ligroino si versano in un vaso di vetro sottile sopra una soluzione di 37 gr. di acido solforico in 150 cc. di acqua, e si raffredda molto bene. Mentre si mantiene il contenuto del vaso in leggiera agitazione, si fanno arrivare al fondo, molto lentamente, gr. 230 di una soluzione di nitrito sodico al 44 %.

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

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

⁽³⁾ Colgo l'occasione per ringraziare sentitamente la Casa Schimmel e C. di Lipsia che disinteressatamente mise a mia disposizione una notevole quantità di materiale di ricerca.

⁽⁴⁾ Die ätherischen Oele - II Auflage von E. Gildemeister, pag. 340.

L'operazione dura circa un'ora ed un quarto. Il precipitato voluminoso viene raccolto, ben lavato, e purificato col metodo descritto dal Wallach (1), per precipitazione con alcool metilico da una soluzione molto concentrata in cloroformio. Si presenta in cristalli aghiformi, completamente bianchi, fusibili a 105°, dotati di tutti gli altri caratteri fisici del nitrosito del α -fellandrene.

Nitro- α .fellandrene (2). — Gr. 10 di nitrosito di fellandrene vengono introdotti poco a poco in una soluzione ben raffreddata di potassa alcoolica, fatta con gr. 10 di idrato potassico, gr. 10 di acqua, cc. 90 di alcool assoluto. Dopo qualche ora al liquido limpido aggiungendo acido solforico diluito, precipita il nitrofellandrene come olio giallo, di odore di chinone, irritante gli occhi. Distillato in corrente di vapore ed estratto con etere, viene distillato nel vuoto; bolle a 134-138°, sotto 12 mm. di pressione.

Riduzione del nitro- α .fellandrene. — In una soluzione di gr. 20 di nitrofellandrene in cc. 800 di alcool assoluto si introducono gr. 70 di sodio tanto rapidamente, da mantenere uno sviluppo vivace di idrogeno. A reazione finita si diluisce con acqua e si distilla con vapore. Il distillato risulta da un miscuglio di chetone $C_{10}H_{18}O$, tetraidrocarvone, dell'alcool corrispondente, e di fellandrenammina, sostanze che si separano facilmente raccogliendo il distillato in una soluzione di acido ossalico. Agitando con etere passa nel solvente il miscuglio di chetone e di alcool, mentre la base resta salificata. Per evaporazione dell'etere rimane un olio che presenta l'odore caratteristico del carvomentolo; viene purificato assoggettandolo ad una nuova riduzione con sodio ed alcool etilico.

Il carvomentolo così ottenuto presenta i seguenti caratteri:

$$p. \text{ eb. } 218^{\circ} \text{ (corr) ; } \delta_{15^{\circ}} = 0.9073 \text{ ; } n_{D15} = 1.463 \\ \alpha_D = - 9^{\circ}, 50' \text{ (tubo lungo 1 dm) onde } [\alpha]_D = - 10^{\circ}, 88'.$$

Ftalato acido di l- α .carvomentolo. — Gr. 10 di carvomentolo di riduzione, disciolti in 40-50 cc. di benzina di petrolio (60-70°), si fanno reagire con un eccesso di sodio metallico (gr. 3 invece di 1,5) per 10-12 ore, e dopo questo tempo la soluzione del sale sodico, decantata dall'eccesso del metallo, si fa gocciolare nella quantità teorica di anidride ftalica (gr. 9,5), sospesa in 300-400 cc. di etere di petrolio. Dopo riposo di 48 ore, al prodotto della reazione si aggiungono 300-400 cc. di acqua lievemente alcalina per idrato sodico; in tale modo si asporta in forma di sale sodico quasi tutto l'etere ftalico acido. Il liquido alcalino, lavato con etere di petrolio, si acidifica con acido solforico diluito; separasi rapidamente l'etere acido in forma di sostanza oleosa, giallognola, che per soggiorno sott'acqua alle temperature invernali di 8-15° poco a poco indurisce.

(1) Annalen, 287, pag. 373.

(2) Annalen 336, pag. 31.

Questo derivato ftalico è un miscuglio di diversi eteri; sottoponendolo, infatti, ad una serie di precipitazioni frazionate mediante ligroina dalla sua soluzione benzolica, il punto di fusione si eleva notevolmente, e da ultimo per cristallizzazione dall'etere di petrolio bollente si ricava una bella sostanza in ciuffetti di aghi bianchi, il cui punto di fusione 89° ed il cui potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = -45^{\circ},04'$ non si alterano per cristallizzazione ulteriore dalla benzina, o pure dall'alcool.

All'analisi: gr. 0.401 di sostanza consumarono cc. 13,15 di $\text{NaOH} \frac{N}{10}$, mentre un acido monobasico $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ richiede cc. 13,17 di alcali.

Rotazione: sostanza gr. 13,319: alcool assoluto 100 cc. $\alpha_D = -12^{\circ},00'$ (tubo lungo 2 dm) onde $[\alpha]_D = -45^{\circ},04'$.

l- α . *Carvomentolo*. — Gr. 15 del puro ftalato acido precedente furono disciolti in 60-70 cc. di potassa alcoolica doppio normale, e la soluzione venne riscaldata per $\frac{1}{2}$ ora a bagno maria. Dopo diluizione con acqua si distillò in corrente di vapore. Lo strato galleggiante di carvomentolo venne disciolto in etere, la soluzione eterea disseccata con carbonato potassico; per evaporazione del solvente rimase il carvomentolo bollente tutto a 218° (corr.).

Liquido denso, incolore, di odore aromatico gradevole; sinistrogiro:

$$\delta_{15^{\circ}} = 0,9074 ; n_{D15^{\circ}} = 1,463 ; \alpha_D = -18^{\circ},30' \text{ (tubo lungo 1 dm)}$$
$$\text{onde } [\alpha]_D = -20^{\circ},38'.$$

l- β . *Carvomentolo e suoi ftalati*. — Le acque madri riunite di cristallizzazione dello ftalato acido sopra descritto, lasciano depositare un secondo ftalato, molle sciropposo, restio ad ogni solidificazione. Si presta però alla preparazione di un sale doppio con l'argento, cristallino, che si ottiene precipitando con nitrato argentario la soluzione dell'etere acido in acqua aggiunta della quantità strettamente calcolata di ammoniaca. Lo ftalato doppio argentario è insolubile in acqua, solubile in cloroformio, facilmente cristallizzabile dall'alcool. Fonde a $175-176^{\circ}$.

Rimettendone in libertà l'etere acido, permanentemente molle resinoso, e saponificato questo con potassa alcoolica, si ricava per distillazione col vapore un carvomentolo sinistrogiro, dalle seguenti costanti:

$$p. \text{ eb. } 218^{\circ} \text{ (corr)} ; \delta_{15^{\circ}} = 0,9071 ; n_{D15^{\circ}} = 1,463$$
$$\alpha_D = -7^{\circ},50' \text{ (tubo lungo 1 dm)} ; \text{onde } [\alpha]_D = -8^{\circ},63'.$$