

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.  
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

Chimica. — *Amirolis isomeri* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. V. PAOLINI,  
presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Col nome di Amirolo si indica il composto terpenico di natura alcoolica, isolato da Duliere <sup>(2)</sup> dall'olio essenziale dell'*Amyris balsamifera* L., della famiglia delle Rutacee.

Tale olio in commercio viene comunemente ricordato col nome di essenza di Sandalo delle Indie Occidentali, per distinguerlo dall'essenza di Sandalo delle Indie Orientali, proveniente da una vera e propria Santalacea.

La differenza più marcata fra le due essenze risiede nel potere rotatorio; l'essenza di *Amyris* è destrogira, mentre l'essenza di Sandalo è sempre sinistrogira. Soden <sup>(3)</sup> per primo ha dimostrato che l'Amirolo è un miscuglio di due alcoli terpenici, in massima parte liberi, e in minor misura sotto forma di eteri acetici; di questi uno,  $C_{15}H_{25}OH$ , destrogiro, con  $\alpha_D = +36^{\circ},00'$  ha punto di ebollizione  $299^{\circ}$ , l'altro  $C_{15}H_{23}OH$ , non ancora isolato allo stato puro, bolle a temperatura più bassa ed è inattivo rispetto alla luce polarizzata. La separazione di questi due alcoli, come fu ottenuta dal Soden per mezzo di un procedimento assai elementare quale è la distillazione frazionata dell'essenza, previamente saponificata, è pertanto incompleta, e non si può affermare fino a qual punto i due Amirolis siano composti unici, e non piuttosto miscugli di antipodi ottici.

Il metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcoli terpenici, come è noto, è quello che si basa sulla loro eterificazione con anidride ftalica, e che ripetutamente ho applicato nel passato ad altri termini di questa serie. Dagli ftalati acidi, poi, per saponificazione, si ricavano gli alcoli puri.

Intanto riguardo al caso in ispecie, lo stesso Soden ha potuto osservare che gli eteri composti, ftalico ed acetico, dell'Amirolo non si possono ottenere in modo così semplice come quelli di altri alcoli terpenici, cioè per riscaldamento dell'alcool con le anidridi; quando si riscalda a  $100^{\circ}$  l'amirolo con anidride ftalica o con anidride acetica, si verificano reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano la rottura del nucleo terpenico, con eliminazione di acqua e formazione di idrocarburi sesquiterpenici.

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

<sup>(2)</sup> Journ. Pharm. Chim., VI, 7, 533.

<sup>(3)</sup> Pharm. Ztg., 45 (1900), 878.

Tuttavia anche in questo caso io sono riuscito, non senza difficoltà, alla soluzione del problema, traendo profitto dei buoni risultati conseguiti nello studio precedente di altri alcoli terpenici, tanacetilico, linalolico, santalolo, sabinolo, carvomentoli ecc. ecc.

La modificazione introdotta nel metodo (di Haller) consiste nel far reagire a freddo l'anidride ftalica con una soluzione in beuzina (petrolica) del derivato (alcolato) sodico o potassico dell'alcool da eterificare. Escludendo ogni riscaldamento, l'eterificazione procede quantitativamente, ed i prodotti che si ottengono sono privi di sostanze resinose o di idrocarburi, provenienti dai processi di disidratazione ricordati.

Anche questa volta, constatando che lo ftalato acido grezzo è una massa molle, appiccicaticcia, sono ricorso alla formazione di ftalati doppi, scegliendo opportunamente la stricnina o l'argento, per preparare dallo ftalato acido sali ben cristallizzabili, e che si possono facilmente purificare.

La stricnina si presta particolarmente bene, oltre che per le modalità operative, anche perchè, con ciascuno degli stereoisomeri, i quali effettivamente sono contenuti nello ftalato acido grezzo, fornisce (per sdoppiamento del miscuglio) sali di solubilità marcatamente diversa in una mescolanza alcoolica-eterica. Dal sale di stricnina meno solubile, fusibile a 201°, con  $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ 26'$ , per azione dell'acido cloridrico al 20% in presenza di alcool assoluto, misi in libertà lo ftalato acido di amirolo, sempre molle appiccicaticcio, che per saponificazione per potassa alcoolica, fornì un amirolo fortemente destrogiro, con  $[\alpha]_D^{20} = +74^\circ 16'$  (di fronte a  $+36^\circ 00'$  dell'amirolo di partenza), e che possiede i caratteri di una sostanza unica, perchè salificato con anidride ftalica e susseguentemente con stricnina, presenta lo stesso punto di fusione, lo stesso potere rotatorio specifico del prodotto puro sopra descritto.

Il liquido alcoolico eterico, proveniente dalla separazione del superiore sale di stricnina meno solubile, dopo un riposo di 15 giorni, non ne lasciava depositare più cristallo alcuno. Indi per evaporazione del solvente rimase un sale sciropposo derivato da un alcool sinistrogiro. Per isolare quest'ultimo si trasformò tale sale doppio di stricnina, sciropposo, solubile, in sale doppio di argento, insolubile in acqua, e facilmente cristallizzabile dall'alcool.

Dal sale di argento puro, fusibile a 145°, messo in libertà lo ftalato acido, molle, sciropposo, questo in fine per saponificazione con potassa alcoolica, diede amirolo sinistrogiro con  $[\alpha]_D^{20} = -1^\circ 59'$ .

*Materiale di partenza.* — L'amirolo, fornitomi dalla casa Schimmel e C. di Lipsia, presentava i seguenti caratteri: liquido molto denso, oleoso;  $d^{15} = 0,981$ ;  $\alpha_D^{20} = +29^\circ 30'$ ; p. eb. 170° a 16 mm. di pressione.

Fu sottoposto ad una serie sistematica di frazionamenti nel vuoto, e le frazioni con punto di ebollizione più elevato, e più ricche in amirolo de-

strogiro, che mostravano  $\alpha_D = +36^\circ 00'$ , venivano adoperate per la preparazione dello

*Ftalato di Amirolo e stricnina.* — Gr. 10 di amirolo sciolti in 100 cc. di benzina di petrolio (70-80°) si pongono a reagire con un leggero eccesso (gr. 3 invece di 1,75) di *potassio* metallico<sup>(1)</sup>, e si favorisce la reazione riscaldando a 40°-50°. Dopo 5, 6 ore la soluzione limpida del sale potassico dell'amirolo, decantata dall'eccesso di metallo, si fa gocciolare nella quantità teorica di anidride ftalica (gr. 6,66) sospesa in 250-300 cc. di etere di petrolio. Si agita continuamente lasciando il tutto a sé per 7 giorni, dopo di che si depone il composto potassico in un magma. Allora si riprende il prodotto della reazione con 300-400 cc. di acqua leggermente alcalina per idrato potassico, ed in tal modo l'etere ftalico acido passa in soluzione nell'acqua sotto forma di sale potassico. Questo liquido acquoso alcalino viene ora acidificato con acido solforico diluito, con che si separa rapidamente una sostanza oleosa, appiccicosa, gialliccia, che nemmeno dopo prolungato riposo sott'acqua, tende a rapprendersi. Viene dapprima purificata sciogliendola in soluzione diluita di carbonato sodico; tale soluzione viene agitata con etere di petrolio che asporta qualche traccia di alcool inalterato; quindi per aggiunta di acido solforico diluito si torna a precipitare l'etere acido, sempre molle, sciropposo.

Lavato e disseccato nel vuoto, viene disciolto in alcool assoluto, ed alla soluzione alcoolica si aggiunge la quantità equivalente di stricnina finalmente polverizzata, che subito si discioglie. Il sale di stricnina molto solubile in alcool, per aggiunta di un doppio volume di etere etilico, si separa rapidamente in forma di precipitato bianco cristallino, che viene raccolto su filtro e lavato con etere. Questo sale di stricnina meno solubile deriva da uno stereoisomero destrogiro. Purificato per successive cristallizzazioni dall'etere acetico, fonde costantemente a 201°; cristalli aghiformi, incolori.

0,201 gr. sostanza;      0,550 CO<sub>2</sub>;      0,1329 H<sub>2</sub>O

$C_6H_4$	{	COOC <sub>15</sub> H <sub>25</sub>	Calcolato	C 75,00	H 7,38
		COOHC <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Trovato	74,62	" 7,34

Una soluzione contenente gr. 6,3792 di sale in 100 cc. di cloroformio, dà in tubo lungo 2 dem.  $\alpha_D = +2^\circ 20'$  onde  $[\alpha]_D = +18^\circ 26'$ .

*Ftalato acido di d-Amirolo.* — Gr. 40 di sale di stricnina, vengono disciolti in 300-400 cc. di alcool assoluto, ed alla soluzione alcoolica si aggiunge acido cloridrico al 20 % in eccesso, in modo da salificare tutta la stricnina; dopo qualche ora per aggiunta di molta acqua si separa lo ftalato acido molle, sciropposo, che non si riesce in nessun modo ad avere sotto

(1) Il sodio metallico è quasi senza azione, anche all'ebollizione del solvente.

altra forma. Raccolto su filtro e lavato con acqua, viene saponificato a caldo con potassa alcoolica; dopo diluizione con acqua, si estrae con etere. Per distillazione dell'etere rimane indietro il

*d-Amirola*. — Bolle a 302° senza decomposizione. Liquido denso, oleoso, limpido, di odore poco gradevole:

$$d^{15} = 0,982; \alpha_D = + 72^{\circ} 50' \quad (\text{tubo lungo 1 dcm.})$$

onde

$$[\alpha]_D = + 74^{\circ} 16'.$$

Questo potere rotatorio specifico venne controllato anche con dati ottenuti mediante le soluzioni alcooliche.

*Ftalato di l-Amirola e di argento*. — Dal liquido alcoolico-etereo, che dopo lunghissimo riposo non lascia più separare sale cristallizzato di stricnina e d-amirolo, si ricava per evaporazione un residuo denso, sciropposo, dal quale si rimette in libertà uno ftalato acido nel modo detto sopra a proposito del sale di stricnina cristallizzabile. Lo ftalato acido risultante, oleoso, viene disciolto nella quantità calcolata di ammoniaca, ed alla soluzione acquosa del sale ammoniacale si aggiunge lieve eccesso di nitrato di argento: si forma subito un precipitato bianco voluminoso, che lavato con acqua e disseccato accuratamente al buio, viene rieristallizzato dall'alcool assoluto sino a punto di fusione costante.

Fonde allora a 145°.

Gr. 0.502 di sale secco diedero 0,1136 di Ag metallico.

	Trovato	Calcolato
Ag % . . . . .	22,62	22,73

*Ftalato acido di l-Amirola*. — Dal sale di argento puro, per riscaldamento a b. maria con soluzione di cloruro di sodio, si prepara lo ftalato di sodio e di amirolo facilmente solubile nell'acqua, mentre tutto l'argento precipita sotto forma di cloruro insolubile.

Dalla soluzione di ftalato di sodio e di amirolo, per aggiunta di acido solforico diluito, precipita lo ftalato acido, oleoso, che viene saponificato a caldo con potassa alcoolica; dopo diluizione con acqua si separa l'amirolo, che viene estratto con etere e distillato.

*l-Amirola*. — Liquido limpido, molto denso, incolore, di odore poco gradevole: sinistrogiro.

Bolle a 295°:

$$d^{15} = 0,980; \alpha_D = - 1^{\circ} 30' \quad (\text{tubo lungo 1 dcm.})$$

onde

$$[\alpha]_D = - 1^{\circ} 59'.$$