

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

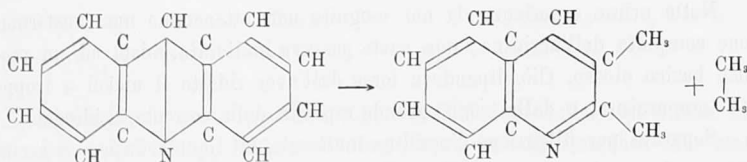
Fisica terrestre. — *Secondo riassunto delle osservazioni meteorologiche eseguite all'Osservatorio su l'Etna dal 1892 al 1906.* Nota dei dott. L. MENDOLA e F. EREDIA, presentata dal Corrispondente A. RICCÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati*⁽¹⁾. Nota di MAURIZIO PADOA e UGO FABRIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione idrogenante del nickel nell'acridina. — Per continuare lo studio delle trasformazioni molecolari provocate dal nickel nei composti eterociclici azotati, dopo aver esaminato il comportamento della piridina, della piperidina⁽²⁾ e della chinolina⁽³⁾, erano da prendere in esame composti polinucleari più complessi. Fra questi abbiamo per ora studiato l'acridina, ed esponiamo qui il risultato di tale ricerca.

Si poteva attendere che la trasformazione verificata per la chinolina (la quale passa a metilchetolo) si ripetesse analogamente per l'acridina; se ciò fosse accaduto, avremmo dunque ottenuto un carbazolo metilato. Senonchè, contrariamente alle previsioni, il nucleo azotato dell'acridina si dimostrò assai resistente, e questa volta fu intaccato uno dei nuclei omociclici. La reazione da noi osservata può essere rappresentata come segue:



Avviene dunque l'apertura di uno dei nuclei omociclici corrispondenti ai doppi legami 1-2 e 3-4⁽⁴⁾, con formazione della α - β -dimetilchinolina e di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ M. Padoa, questi Rendiconti, 1907, I, 818.

⁽³⁾ M. Padoa ed A. Carughi, 1906, II, 113.

⁽⁴⁾ Che la rottura di un anello per mezzo dell'idrogenazione abbia luogo a preferenza in corrispondenza di un doppio legame, si è verificato anche nel caso dell'indolo (v. Carrasco e Padoa, questi Rendiconti 1906, I).

etano o metano. Questa singolare trasformazione dell'acridina in una chinolina, ottenuta per riduzione, trova un riscontro nell'altra trasformazione operata nella medesima sostanza, per mezzo dell'ossidazione. È noto infatti che l'acridina, per azione del permanganato, dà l'acido α - β -chinolindicarbonico⁽¹⁾. Questo fatto venne addotto in sostegno della formula diagonale per la chinolina⁽²⁾. Ora noi vogliamo osservare che, se non bastassero le ragioni che finora si hanno, per respingere la formula diagonale per la chinolina, il nostro risultato ne fornirebbe una di più. Infatti si consideri che il comportamento dell'acridina e della chinolina sono completamente diversi rispetto alla idrogenazione catalitica; nella prima viene distrutto un nucleo omociclico e rimane intatto quello eterociclico; nella seconda viene distrutto, almeno in parte, il nucleo eterociclico. Ciò che sta a dimostrare la diversità di struttura delle due sostanze.

Parte sperimentale. — Guidati dalle esperienze precedenti sulla chinolina, che hanno dimostrato che le trasposizioni molecolari cercate hanno luogo a temperature piuttosto elevate (250°-300°), tenuto conto anche della volatilità non molto grande dell'acridina, abbiamo operato a temperature oscillanti fra i 250° e i 270°. Il catalizzatore era nickel ottenuto per riduzione del carbonato fra 300° e 320°; il tubo che conteneva il nickel era lungo circa 60 cm.; ma successive esperienze hanno dimostrato che la reazione ha luogo completamente, facendo attraversare ai vapori di acridina, una tratta di nickel di lunghezza anche non maggiore di 25 cm. L'acridina si introduceva nel tubo in navicella di porcellana.

La corrente di idrogeno non era molto rapida, ma tale che le bolle gassose nella bottiglia di lavaggio potessero contarsi.

Insistiamo su questi particolari, perchè è necessario operare in tali condizioni per ottenere buoni risultati.

Nelle prime esperienze da noi eseguite non ottenemmo una trasformazione completa dell'acridina; una parte passava inalterata, mista ad un prodotto basico oleoso. Ciò dipendeva forse dall'aver ridotto il nickel a troppo alta temperatura, e dalla troppo grande rapidità della corrente di idrogeno.

Separata per filtrazione l'acridina inalterata dal liquido basico, ci accingemmo ad esaminare quest'ultimo. Salificato il tutto con acido cloridrico, ottenemmo una massa per la più gran parte solubilissima in acqua, ed una piccolissima quantità di un cloridrato, pressochè insolubile in acqua. Di quest'ultimo non ci occupammo più oltre, essendone troppo esiguo il rendimento per poterlo studiare. Il prodotto principale, cioè il cloridrato solubile, venne sottoposto all'azione del nitrito sodico per poter giudicare della natura della base formata. Non essendosi svolto azoto, nè formato alcun nitrosode-

(¹) Graebe, Caro, Berichte XIII, 100.

(²) Riedel, Berichte XVI, 1612.

rivato, giudicammo trattarsi di una base terziaria. Inoltre l'odore della base libera ci ricordava quello della chinolina; e però cercammo subito di preparare qualche composto analizzabile: Trattando il cloridrato con acido picrico in soluzione alcalina ottenemmo un picrato giallo poco solubile in alcool. Dopo parecchie cristallizzazioni esso fondeva a 213°.

L'analisi diede il seguente risultato:

	Calcolato per	Trovato
	$C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$	
C	52,84	53,12
H	3,65	3,76
N	14,55	14,62

Le percentuali corrispondono bene a quelle calcolate per una dimetil chinolina. Era logico ammettere si trattasse della α - β -dimetilchinolina; tuttavia il punto di fusione del picrato, inferiore a quello dato dagli autori (225°), il fatto che la nostra base non si otteneva solida, come è la α - β -dimetilchinolina, ma liquida, e finalmente le piccole differenze di comportamento fra le tre Py-dimetilchinoline, ci lasciavano dubbiosi.

Preparammo perciò un altro sale, il cloroplatinato, che ha proprietà abbastanza caratteristiche. Si presenta in cristalli rosso-chiari, poco solubili in acqua, più solubili in soluzione cloridrica, cristallizza con acqua che perde nel vuoto su acido solforico. Il nostro cloroplatinato fondeva, anidro, a 227° scomponendosi. Questi caratteri corrispondono bene a quelli dati dagli autori pel cloroplatinato della α - β -dimetilchinolina.

Analisi:

	Calcolato per	Trovato
	$(C_{11}H_{11}N)_2 H_2 PtCl_6$	
C	36,48	36,90
H	3,34	3,82

Finalmente ci tolse qualsiasi dubbio sull'identità della nostra base con la α - β -dimetilchinolina, il fatto di averla ottenuta direttamente allo stato solido. Infatti operando nelle precise condizioni descritte in precedenza, ottenemmo la base allo stato di purezza quasi perfetta; i cristalli ottenuti fondevano senza ulteriori purificazioni a 66°; il punto di fusione dato dagli autori per la base pura è 67°,5. Nelle medesime esperienze da noi eseguite, ottenemmo un rendimento di base assai elevato rispetto all'acridina impiegata. Il picrato preparato dalla base solida fondeva a 220° (1).

(1) Rohde (Berichte, XX, 1912), dà come punto di fusione 225°. La differenza, del resto non grande, col punto di fusione da noi trovato, si spiega facilmente quando si consideri che, secondo noi abbiamo osservato, basta una piccolissima impurità per abbassarlo notevolmente.

Questa trasformazione dell'acidina ci ha fatto pensare che anche gli idrocarburi polinucleari potrebbero comportarsi analogamente.

La naftalina (1) e l'antracene (2) vennero già sottoposti alla idrogenazione, ma a temperature relativamente basse; noi stiamo ora sperimentando con queste sostanze a temperature più elevate.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (3). Nota I di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il cicloesano od esaidrobenzolo che fu per lungo tempo una sostanza difficile ad ottenersi in grande quantità, poichè nè il processo di idrogenazione del nucleo benzolico proposto da Baeyer (4), nè la modificazione adottata da Markownikoff (5) eran tali da permettere un buon rendimento, è oggi un corpo facilmente accessibile, tanto che lo si può avere in commercio in quantità considerevoli. Questo in grazia agli studi di Sabatier e Senderens (6), i quali utilizzando, nelle reazioni di idrogenazione, le proprietà catalitiche dei metalli suddivisi e specie del nickel, seppero trarne profitto per idrogenare il benzolo non solo, ma molti suoi omologhi ed altri derivati ancora. Se poi si nota che recentemente Ipatiew (7) nel laboratorio di Artiglieria di Pietroburgo dimostrò che quando si faccia reagire su composti a nucleo benzolico l'idrogeno sotto pressione, alla temperatura di 120° e in presenza di nickel ridotto, si hanno quasi quantitativamente i prodotti esaidrogenati corrispondenti, si capisce come il cicloesano e gli altri prodotti contenenti anelli completamente idrogenati stiano per divenire assai comuni. Per questo ho creduto non privo d'interesse l'intraprendere lo studio di alcune proprietà fisico-chimiche di queste sostanze idrogenate; e per incominciare riferisco qui i primi risultati avuti col cicloesano.

Sebbene da parecchi dati sperimentali finora ottenuti mi risulti che il cicloesano come solvente crioscopico si comporta quasi identicamente al benzolo (sostanza quest'ultima che fu sperimentata crioscopicamente da molti autori, basti citare Raoult, Beckmann, Paternò, Bruni, Auwers, Garelli ecc.), non intendo tuttavia descrivere ora come si comportino le varie classi di sostanze sciolte in cicloesano, perchè mi riservo di far questo quando le ri-

(1) Sabatier e Senderens, Comptes Rend. CXXXII, 1257; H. Leroux, C. R. CXXXIX, 672.

(2) Godchot, C. R. CXXXIX, 604.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(4) Ann. d. Ch. 278, 110.

(5) Journ. russ. chem. Ges. 30, 151.

(6) Compt. Rend. 132. 210. 566.

(7) Berichte d. deut. chem. Ges. 1907, 1281.