

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

nisce dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un isomero della idrossilaminossima.

gr. 0,1529 di sost. fornirono gr. 0,4048 di CO_2 e gr. 0,0865 di H_2O
gr. 0,1390 di sost. fornirono $12,4 \text{ cm}^3$ di N (a 25° e 761 mm.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14} = \text{NOH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ Calc. C : 72,34 ; H : 6,37 ; N : 9,92.
Trov. C : 72,20 ; H : 6,32 ; N : 9,90.

Questa β -idrossilaminossima fonde a 196° ; è poco solubile in alcool anche a caldo, e cristallizza sotto forma di piccole squamette bianche. Si scioglie nella potassa e negli acidi, cui sia stato aggiunto dell'alcool, riduce fortemente a caldo il liquore di Fehling e la soluzione di nitrato di argento ammoniacale.

Dal liquido saturato con anidride carbonica, per aggiunta di acido cloridrico non si separa sostanza cristallina, nè in altro modo siamo riusciti ad ottenere altri prodotti.

L'uroroseina fu ottenuta bollendo con carbone animale l'urina dei conigli, cui era stata somministrata l' α -ossima. In questa maniera l'uroroseina rimane per la massima parte nel carbone animale, dal quale si può estrarre con alcool o con etere.

La soluzione alcoolica, fortemente colorata in rosso rubino, dà allo spettroscopio la stria caratteristica della uroroseina, già fissata da Garrod e Hopkiens in 551 (1).

I particolari delle esperienze eseguite sugli animali, sia con l' α -ossima, sia con la benzaldossima, piperonalossima, cinnamaldossima, acetofenonossima, verranno pubblicati altrove.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* (2). Nota di M. PADOA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel sulla tetraidrochinolina. — Nello studio dei prodotti di idrogenazione della chinolina, uno di noi con A. Carughi (3) osservò la trasformazione di questo corpo in metilchetolo. La interpretazione, a nostro parere più plausibile, di questa trasformazione nucleare venne già data in quella occasione; tuttavia ritenemmo utile, per chiarire maggiormente l'andamento della reazione, di esaminare l'azione del nickel sulla tetraidrochi-

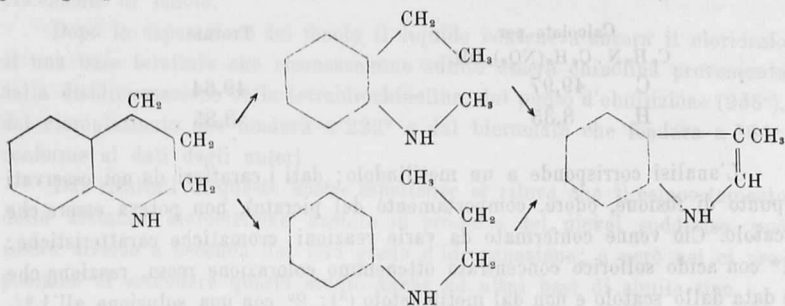
(1) I. of Physiolog. 20, 112; vedi anche Rosin, Deutsche medic. Wochenschrift 19, 51; Nencki e Sieber I. f. pract. Chemie 134, 333.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(3) M. Padoa e A. Carughi. Questi Rendiconti, 1906, II, 113.

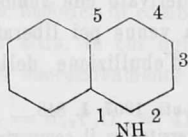
nolina. Si ammise infatti che nell'idrogenazione della chinolina si rompa uno dei due doppi legami del nucleo azotato, e successivamente si richiuda l'anello, con formazione di metilchetolo; ora noi abbiamo pensato che sarebbe stato interessante vedere quale azione avrebbe manifestata il catalizzatore quando quei doppi legami fossero già colmati.

Ed infatti la tetraidrochinolina ci fornì un notevole risultato che viene a completare quello già dato dalla chinolina; si tratta di una reazione in parte già preveduta nella Nota citata:



E cioè la tetraidrochinolina si trasforma in scatolo; si può ammettere che come passaggio intermedio, si formi della metil-o-etilanilina, oppure anche della propilanilina⁽¹⁾. L'idrogeno necessario alla temporanea apertura del nucleo è fornito da una parte della tetraidrochinolina che si disidrogena per passare a chinolina.

Evidentemente in questo caso i punti più deboli dall'anello sono i legami 3° o 5°:



mentre che nella chinolina la minore resistenza era presentata dai doppi legami.

Iniziammo le nostre esperienze sulla tetraidrochinolina, facendola passare in un tubo aperto con nickel ridotto, in presenza d'idrogeno, a 300°. Il prodotto, acidificato con acido cloridrico, diede, per distillazione in corrente di vapore, una piccola quantità di sostanze indoliche; poichè la quantità di queste era troppo esigua, pensammo di tentare la reazione in tubi chiusi.

(1) Noi abbiamo tentato di ottenere per sintesi lo scatolo, partendo dalla propilanilina e facendovi agire il nickel ridotto a 300°; ma non ottenemmo che tracce assolutamente minime di prodotti indolici. Perciò pensiamo che sia più probabile la formazione della metil o-etilanilina, come prodotto intermedio.

Preparammo un tubo, contenente nickel e tetraidrochinolina, nel modo indicato da uno di noi in altra occasione (1), e lo riscaldammo per 12 ore a 275-280°; in questo modo il rendimento del prodotto indolico risultò migliore (2). Ci accorgemmo subito che non si trattava di metilchetolo; infatti l'indolo greggio fondeva già a 85°, mentre il metilchetolo fonde a 59°. Trattando la sospensione acquosa del prodotto indolico, ottenuta per distillazione in corrente di vapore, con acido picrico, si formò un bel picrato rosso scuro che venne cristallizzato a due riprese dall'acqua e alcool. Analisi:

	Calcolato per	Trovato
	$C_8H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$	
C	49,97	49,64
H	3,35	3,35

L'analisi corrisponde a un metilindolo; dati i caratteri da noi osservati (punto di fusione, odore, comportamento del picrato), non poteva essere che scatolo. Ciò venne confermato da varie reazioni cromatiche caratteristiche: 1° con acido solforico concentrato ottenemmo colorazione rossa, reazione che è data dallo scatolo e non dal metilchetolo (3); 2° con una soluzione all'1% di benzaldeide in alcool e con soluzione acquosa di solfato ferrico e acido solforico si ebbe una colorazione bleu-violetta (il metilchetolo dà una colorazione rosso-ciliegia) (4); 3° con cloranile in soluzione eterea si ebbe una colorazione di un rosa sporco (il metilchetolo nelle stesse condizioni dà colorazione violetta (5)).

Nella soluzione dei cloridrati, rimasta dopo la separazione dello scatolo, ricercammo i prodotti basici; dopo aver diazotato estraemmo con etere: passò in soluzione eterea un nitrosoderivato che venne scomposto con zinco e acido cloridrico; la base secondaria venne poi liberata con potassa e distillata in corrente di vapore. Il punto d'ebullizione della base (245°) ed i punti di

(1) M. Padoa, *Questi Rendiconti*, 1907, I, 818.

(2) È degna di rilievo la diversità fra il comportamento della chinolina e della tetraidrochinolina, trattate coi metodi suesposti, e quello che tali sostanze manifestano nella idrogenazione a grandi pressioni. Ipatiew (*Berichte* 1908, 991), ottiene infatti dalla chinolina, a 240°, in presenza di ossido di nickel e idrogeno compresso a 110 atmosfere, soltanto della tetra- e della decaidrochinolina. Ciò farebbe pensare che in quelle condizioni dovrebbe essere più stabile il nucleo azotato esatomico del pentatomico; e forse si potrebbe ottenere dai metilindoli la chinolina. È noto che, per via progenica, A. Pictet ottenne chinolina dal metilchetolo; noi abbiamo tentato di realizzare la medesima reazione operando a temperature più basse (350°) in presenza di nickel: ottenemmo infatti piccole tracce di chinolina. In un'altra esperienza da noi fatta con tetraidrochinolina in tubo chiuso, a 330°, ottenemmo soltanto piccole tracce di scatolo. Sembra dunque che, nelle nostre condizioni d'esperienza, il punto d'inversione della reazione si trovi fra 330° e 350°.

(3) Ciamician e Magnanini, *Questi Rendiconti*, 1888, I, 744.

(4) Reichl, *Monatshefte*, 11, 156.

(5) Questa reazione ci venne suggerita dal dott. Ciusa, che ne è l'autore.

fusione del cloroplatinato (200°) e dell'urea (145°) ci fecero riconoscere che si trattava unicamente di tetraidrochinolina inalterata.

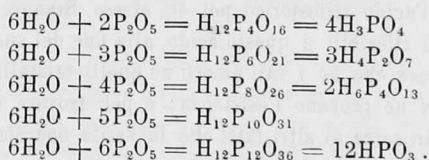
La soluzione acquosa riscaldata svolse piccole quantità di azoto proveniente da una base primaria; la distillazione in corrente di vapore ci fornì tracce di un fenolo che non potemmo identificare per l'esigua quantità; tuttavia ne preparammo un bromoderivato che, purificato per quanto fu possibile, fuse a 85°. Il tribromofenolo fonde a 92°, perciò potrebbe trattarsi semplicemente di fenolo.

Dopo la separazione del fenolo il liquido conteneva ancora il cloridrato di una base terziaria che riconoscemmo subito essere chinolina proveniente dalla disidrogenazione della tetraidrochinolina, dal punto d'ebullizione (235°), dal cloroplatinato che fondeva a 222° e dal bicromato che fondeva a 164°, conforme ai dati degli autori.

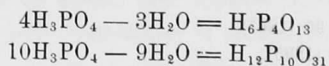
Dai risultati di queste nostre esperienze si rileva che il comportamento delle sostanze eterocicliche azotate in presenza del nickel suddiviso, può essere diverso a seconda del loro grado d'idrogenazione; e però noi ci proponiamo di estendere questo studio anche ad altre basi di simile tipo.

Chimica. — *I Polifosfati.* Nota di N. PARRAVANO e G. CALCAGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Fleitmann e Henneberg (1) nel 1848, proseguendo gli studi di Graham sugli acidi del fosforo, allo schema ben noto dato da questi per rappresentare la proprietà dell'anidride fosforica di combinarsi con l'acqua in diverse proporzioni, ne sostituirono un altro, in cui figurano sei molecole di acqua che si combinano con quantità successivamente crescenti di anidride:



Essi interposero perciò fra l'acido pirofosforico e il metafosforico due nuovi acidi, uno a quattro e uno a dieci atomi di fosforo nella molecola, i quali si possono considerare derivanti, come il pirofosforico, da più molecole di acido fosforico per eliminazione di acqua:



(1) Lieb. Ann., 65, 324.