

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

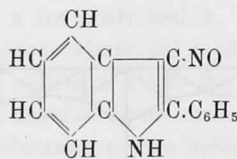
1913

Ma si noti bene che la teoria dei sistemi reticolari dotati di tre vincoli sovrabbondanti, quale così ci si presenta, è qualche cosa di più generale della classica teoria degli archi reticolari incastrati agli estremi: in essa risultano invero inclusi, come semplici casi particolari, certi tipi di travature (e la nostra fig. 3 ne è un esempio) le cui soluzioni, che difficilmente potrebbero trovar posto nelle ordinarie trattazioni, vennero in passato isolatamente indicate da H. Müller-Breslau (¹).

Dal quadro delle nostre considerazioni, un solo tipo di sistemi triplamente iperstatici resterebbe, a questo punto, escluso: quello in cui riuscisse inevitabile, o quanto meno fosse per qualsiasi ragione opportuno, assumere come incognite le tensioni di tre aste concorrenti in un medesimo punto. Caratteristico, in questo senso, si presenta l'esempio della trave continua a 5 appoggi. Mi si consenta pertanto di terminare questi brevi cenni indicando, schematicamente rappresentato nella fig. 4, uno dei modi con cui si può eliminare l'apparente eccezione, sostituendo, agli effetti delle nostre considerazioni, allo sforzo che per l'equilibrio si deve supporre agente secondo una delle tre aste rese libere dal solito taglio ideale, quello che, in sua vece, potrebbe immaginarsi applicato ad un'asta rigida ausiliaria D'' D''', disposta in posizione generica, e collegata alla prima con l'intermediario di un sistema rigido FD' D''' dotato di un sol grado di libertà.

Chimica. — *La struttura del 3.nitroso.2.fenilindolo* (²). Nota I del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI (³).

Già dal 1899 Angeli (⁴), considerando le proprietà ed il comportamento del 3.nitroso.2.fenilindolo, ammise che a questo composto, cui veniva allora attribuita la struttura



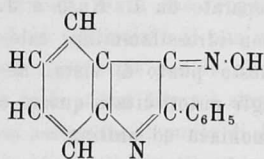
(¹) H. Müller-Breslau, *Die graphische Statik der Baukonstruktionen*. (Stuttgart 1907), zweiter Band, 1 Abteilung.

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

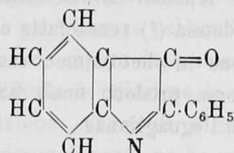
(³) Pervenuta all'Accademia il 31 luglio 1913.

(⁴) A. Angeli e M. Spica, *Gazz. chim. it.*, vol. XXIX (1899), parte I, pag. 500.

deve essere assegnata invece la costituzione dell'ossima



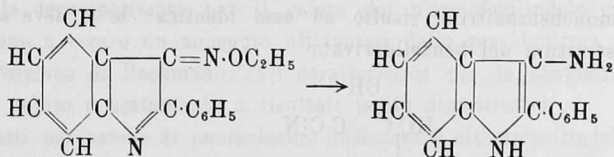
corrispondente al chetone



Fra gli argomenti addotti in seguito da Angeli in appoggio a questa asserzione, ha gran valore quello derivante dal fatto posto da lui in evidenza ⁽¹⁾, che il nitrosofenilindolo sotto forma di sale sodico od argentico, per azione dell'ioduro di etile, fornisce uno stesso e identico etere etilico, che fonde a 45°, il quale a sua volta per blanda riduzione (con zinco ed acido acetico in soluzione alcoolica) dà facilmente l'amminofenilindolo di Emilio Fischer.

Siccome però un etere etilico del nitrosofenilindolo era già stato descritto ⁽²⁾ e, sebbene preparato nello stesso modo, veniva ad esso assegnato il p. f. 91°, risultandone una divergenza tale da creare dei dubbi sopra il valore stesso della conferma sperimentale, ho voluto ripetere le esperienze relative.

I risultati, che ottenni, concordano bene con quelli di Angeli: l'etere etilico da me analizzato, che preparai con lo stesso metodo partendo sia dal sale sodico, sia dal sale argentico del nitrosofenilindolo, fondeva a 42°. Con la riduzione accennata esso dà origine all'amminofenilindolo, che pure analizzai: ciò che non si può spiegare altrimenti che assegnando all'etere etilico la struttura di O. etere dell'ossima sopra segnata



Manca però fino ad ora la conferma diretta di queste vedute, giacchè nè il nitrosofenilindolo bollito e neppure scaldato in tubo chiuso con acidi

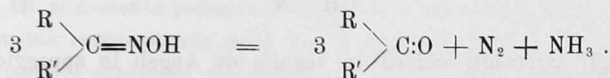
⁽¹⁾ A. Angeli e Morelli, questi Rendiconti, XVII (1908), 1° sem., pag. 697.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XIV (1905), 2° sem., pag. 145.

dà idrossilammina ed il chetone corrispondente, nè quest'ultimo, il 2.fenilindolone recentemente preparato da L. Kalb e J. Bayer ⁽¹⁾, che io sappia, è stato messo a reagire con idrossilammina: tale sintesi sarebbe anzi assai interessante anche da questo punto di vista, nè è improbabile riesca dal momento che, a detta degli autori citati, questo chetone dà prodotti di addizione con bisolfito, ammoniaca ed anilina.

Io pertanto ho diretto le mie ricerche ad accertare se il nitrosofenilindolo presentasse altre delle reazioni caratteristiche per le ossime.

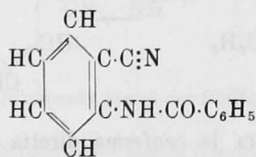
Recentemente all'Accademia ⁽²⁾ venne fatta comunicazione di una nuova decomposizione che subiscono le chetossime: essa si compie riscaldando la sostanza da per sè e dà come prodotti finali azoto, ammoniaca ed il chetone corrispondente secondo l'eguaglianza



In seguito venne comunicato ⁽³⁾ che tale scissione si verifica, oltre che per la benzofenossima, nella quale per la prima volta era stata osservata, anche per molte e svariate chetossime: in certi casi però, essendo la temperatura di decomposizione superiore a quella d'ebollizione, essa può essere constatata solo con opportuni artifici.

Ora il nitrosofenilindolo, come è noto, fonde appunto con decomposizione e sviluppo gassoso a 258° ca., e poichè questo suo comportamento al calore richiamava assai quello di alcune delle ossime esaminate, ho cominciato a studiarlo per stabilire se in realtà vi fosse stata una analogia e quindi una conferma delle vedute enunciate.

Ma nel caso del nitrosofenilindolo la decomposizione si compie in modo assai più complicato che non quella accennata delle chetossime: tanto è vero che non ho potuto isolare dai prodotti solidi d'essa il 2.fenilindolone menzionato, almeno per ora ma solo, ed in piccola quantità, una sostanza cristallina, alla quale secondo l'analisi spetta una formula isomera a quella dei nitrosofenilindolo di partenza, e cioè $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Essa fonde a 156° e confrontata col prodotto, che si ottiene per azione del cloruro di benzoile sopra l'o.aminobenzonitrile, risultò ad esso identica: le si deve attribuire perciò la struttura del benzoilderivato



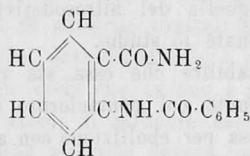
⁽¹⁾ Berl. Ber. 45 (1912), pag. 2150.

⁽²⁾ A. Angeli, questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 83.

⁽³⁾ A. Angeli e L. Alessandri, questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 735.

Come si vede, questa trasformazione nuova ed interessante, che si compie con apertura del nucleo pirrolico, senza che venga alterata la composizione del prodotto di partenza ed in particolare il suo contenuto d'azoto, è assai diversa dalle scissioni finora riscontrate per le altre chetossime.

Un derivato benzoilico della stessa forma è stato preparato da J. Pinnow e C. Sämman (¹), che ad esso assegnano il punto di fusione 216°: essi l'ottennero del pari per azione del cloruro di benzoile sul medesimo o.aminobenzonitrile. Poichè io avevo impiegato quest'ultimo prodotto puro e seguito il loro stesso metodo di preparazione per ottenere per confronto la sostanza p. f. 156°, e questa pure ho analizzata, non sapevo dapprima spiegarmi la diversità dei risultati. Non mi è stato difficile di chiarirne la ragione quando ho trovato che pochi minuti di ebollizione con acidi diluiti trasformano il prodotto p. f. 156° in un altro, che, ricristallizzato poche volte con alcool, fuse proprio a 216°. Questo però, a differenza di quanto risultò agli autori nominati, all'analisi mi dette numeri concordanti solo con la formula C₁₄H₁₂N₂O₂, cioè contiene una molecola d'acqua in più del prodotto di partenza: questo risultato si può spiegar solo ammettendo che per una parziale idratazione del residuo cianico del composto primitivo si arrivi alla sostanza, che possiede in realtà una tale composizione, della struttura



Infatti il mio prodotto p. f. 216° coincide assai bene, per i suoi caratteri, col derivato benzoilico della costituzione soprassegnata, già preparato (²) e descritto con un punto di fusione appena di pochi gradi superiore (218-219°).

La formazione di tale derivato dalla sostanza p. f. 156° da me ottenuta, fornisce della struttura di questa la riprova, che non può aversi direttamente pel suo comportamento speciale rispetto agli acidi.

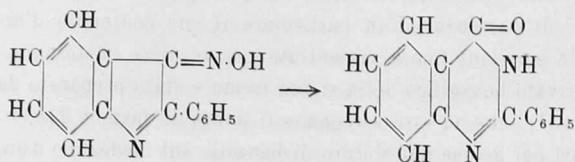
Se la decomposizione per il calore del nitrosifenilindolo pare non si presti bene a recare un appoggio all'ipotesi della sua struttura di ossima, la trasposizione di Beckmann, così caratteristica per le chetossime, mi ha condotto subito e nettamente a risultati molto dimostrativi.

Infatti per azione di pentacloruro di fosforo il nitrosifenilindolo, sospeso in etere, si trasforma a temperatura ordinaria e con buon rendimento in un prodotto, la costituzione del quale è accertata per le numerose sintesi con

(¹) Berl. Ber., 29. (1896), pag. 623.

(²) A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.

le quali può esser preparato ⁽¹⁾ e che è precisamente la 4-ossi-2-fenil-diidrochinazolina (1.3.benzodiazina)



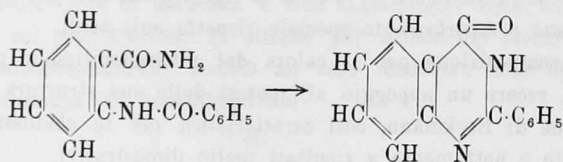
Per meglio caratterizzare il prodotto da me ottenuto ne preparai l'etere metilico pure già conosciuto ⁽²⁾ e che risultò, per le proprietà e l'analisi, identico a quello descritto.

Questa trasformazione del nitrosofenilindolo è notevole anche come esempio d'una trasposizione di Beckmann contemporanea alla chiusura di un anello, che si verifica con straordinaria facilità in una sostanza la quale si dimostra stabilissima rispetto alla maggior parte dei reattivi anche più energici.

Il riscaldamento del nitrosofenilindolo con cloruro di zinco non opera altrettanto nettamente questa trasposizione: insieme con prodotti diversi non ancora studiati ottenni con discreto rendimento una sostanza, che fonde a 228°ca., all'analisi dà numeri che stanno assai bene in accordo con una formula ancora isomera a quella del nitrosoderivato di partenza, ma della quale non ho ancora terminato lo studio.

Però ho già potuto stabilire che essa sta in stretta relazione con il derivato chinazolinico ottenuto col pentacloruro di fosforo, giacchè questo si ottiene facilmente da essa per ebollizione con acidi ed alcali diluiti, insieme con un altro prodotto più azotato. Probabilmente un ulteriore studio di quest'ultimo mi darà il mezzo di determinare la struttura della sostanza p. f. 228°ca.

Ricordando infine come anche dal prodotto p. f. 216°, per semplice riscaldamento in seguito ad eliminazione d'acqua, si perviene al medesimo derivato chinazolinico ⁽³⁾



⁽¹⁾ Cfr. A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] 36 (1887), pag. 141; H. Körner, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 157; Aug. Bischler e M. Lang, Berl. Ber., 28 (1895), pag. 279; R. von Walter, Journ. f. prakt. Chem. [2], 67 (1903), pag. 457; B. Pawlewski, Berl. Ber., 36 (1903), pag. 2384; H. Finger ed L. Schupp, Journ. f. prakt. Chem. [2], 74 (1906), pag. 154, ed ibidem, 76 (1907), pag. 97.

⁽²⁾ A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.

⁽³⁾ A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2], 36 (1887), pag. 141.

è da notarsi come intorno a questo interessante composto si raggruppino questi prodotti di trasformazione del nitrosofenilindolo: ciò che non è senza importanza anche per la questione della struttura del nitrosoderivato del fenilindolo, che del resto, per tutto quanto precede, mi sembra definitivamente stabilita.

Le esperienze, alle quali si riferisce la presente comunicazione preliminare, sono descritte in una nota successiva comunicata a questa Accademia, ed in corso di pubblicazione.

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei due antipodi ottici.* Nota preliminare di BRUNO VENEZIANI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nel corso di una serie di ricerche sperimentali sul decaidro- β -naftolo intraprese coll'intenzione di separare le forme otticamente attive previste dalla teoria ⁽³⁾ — esperienze alle quali il prof. Mascarelli gentilmente volle farmi prender parte, ma che per varie ragioni non poterono ancora essere condotte a termine — ebbi occasione di notare che la formula di struttura della decaidrochinolina presentava notevoli analogie con quella del decaidro-naftolo. Infatti i due atomi di carbonio centrali della decaidrochinolina corrispondono ai due centrali del decaidronaftolo, e, come questi, sono entrambi asimmetrici e concatenati in modo che, se uno è positivo, l'altro deve essere negativo. Siccome poi tali atomi di carbonio sono disugualmente asimmetrici, così la decaidrochinolina sintetica doveva considerarsi come un racemo.

La natura fortemente basica della sostanza permetteva una facile separazione degli antipodi ottici, poichè bastava salificare la decaidrochinolina con un acido attivo e poi compiere la cristallizzazione frazionata dei due sali. Preparai quindi una certa quantità di decaidrochinolina, indi la trattai colla quantità stechiometrica di acido *d*-bromocanforsulfonico, che, come è noto, si presta assai bene allo scopo.

Ebbi infatti nella cristallizzazione frazionata dall'acqua due porzioni: una meno solubile, cristallina, che mostrò essere costituita dal *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina; l'altra molto solubile in acqua, tanto che per ora l'ottenni solo sotto forma di olio. Questa è costituita dal *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina.

Sebbene i risultati finora ottenuti non possano ancora ritenersi sicuri perciò che riguarda il valore definitivo del potere rotatorio specifico dei due

⁽¹⁾ Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1913.

⁽³⁾ L. Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei (1911), 20, II, 223; e Gazz. Chim. ital. (1912), 42, II, 12.