

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

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 <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Nel corso di una serie di ricerche sperimentali sul decaidro- $\beta$ -naftolo intraprese coll'intenzione di separare le forme otticamente attive previste dalla teoria <sup>(3)</sup> — 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

<sup>(1)</sup> Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1913.

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

antipodi (e questo perchè la decaidrochinolina avuta a mia disposizione era in quantità esigua), tuttavia mi son deciso a pubblicare questa Nota preliminare, perchè parecchi studiosi stanno compiendo ricerche simili su sostanze affini e perchè i risultati ottenuti permettono di asserire che la decaidrochinolina sintetica è realmente un composto racemico.

I valori che per ora ho potuto avere, in soluzione eterea, sono i seguenti:

<i>d</i> -decaidrochinolina . . .	$[\alpha]_D = + 1.28$
<i>l</i> - " " " " " "	" " " " " " = - 1.02

PARTE SPERIMENTALE.

La decaidrochinolina fu ottenuta riducendo con acido iodidrico e fosforo la chinolina in tubi chiusi, secondo il metodo di Bamberger e Williamson (<sup>1</sup>). Potei disporre di soli 15 grammi di cloridrato di decaidrochinolina. La soluzione acquosa del cloridrato fu trattata colla quantità equimolecolare di *d*-bromocanforsulfonato d'argento; dopo filtrazione, venne concentrato a b. m. il liquido limpido.

La soluzione, che può rimanere soprasatura a lungo, deposita numerosi cristalli aghiformi, lunghi fino a 6 mm. (frazione A). Per ulteriore concentrazione dell'acqua madre si ottengono sferette, che risultano dal raggruppamento di cristalli esilissimi (frazione B). Infine rimane un olio, che non potei far cristallizzare (frazione C).

La frazione A venne ricristallizzata due volte dall'acqua; ebbi cristalli prismatici, fondenti a 220° circa, i quali alla lettura polarimetrica diedero i valori seguenti:

	I	II
concentrazione . . . . .	1.115	1.117
lunghezza del tubo dm. . . . .	2	2
$\alpha$ . . . . .	+ 1.38	+ 1.43
$[\alpha]_D^{27}$ . . . . .	+ 61.89	+ 64.01

Dalla ricristallizzazione della frazione B si ebbero cristalli fondenti a 165°; ma la quantità era troppo esigua per poter fare misure attendibili.

Dall'olio della frazione C, che presumibilmente doveva contenere il sale della *l*-decaidrochinolina, venne posta in libertà la base alcalinizzando con idrato potassico ed asportandola con corrente di vapor d'acqua. Il distillato fu estratto con etere; l'etere seccato con idrato potassico, e indi sottoposto, in soluzione eterea ed in tubo di 2 dm. di lunghezza, alla misura polarimetrica. Siccome mi era noto il volume del tubo polarimetrico (cc. 15.7), e

(<sup>1</sup>) Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 1465.

siccome potei titolare la base contenutavi mediante acido solforico normaldecimo, così ebbi tutti i dati necessari per calcolare il potere rotatorio specifico.

In modo del tutto simile venne spostata la base dal sale della frazione A.

Ecco i risultati avuti colla luce gialla del sodio e per la temperatura di 27°:

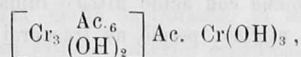
	frazione A	frazione C
concentrazione . . . . .	4.013	14.11
$\alpha$ . . . . .	+ 0.103	— 0.287
$[\alpha]_D^{27}$ . . . . .	+ 1.28	— 1.02

Siccome la frazione avuta da A è quella che presenta il maggior grado di purezza, così il valore ottenuto per questa è da ritenersi più attendibile.

Ripeto che, sebbene debba fare alcune riserve sui valori avuti, i quali hanno bisogno di essere ricontrollati con maggior quantità di sostanza, essi sono tali che permettono di asserire che la decaidrochinolina sintetica è un racemo che per tale via può essere scisso nei suoi due antipodi ottici prevedibili dalla teoria.

**Chimica.** — *Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* (1). Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ (2).

Nel primo lavoro (3) esposi lo scopo di questi studi e i risultati di alcune esperienze, che mi condussero ad ammettere che, nella dissoluzione di  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  negli acidi glicolico e lattico, si forma un sale complesso basico, del tipo



in cui  $\text{Ac} =$  radicale acido. Dimostrai inoltre che questi sali si scindono, in soluzione acquosa, in due ioni, e che il radicale acido ionico era sostituibile da radicali acidi inorganici.

Nel presente lavoro espongo risultati di esperienze identiche fatte con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e gli acidi glicolico e lattico, e con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e gli acidi benzoico e salicilico; i risultati per i primi due acidi confermano pienamente l'esistenza di sali di Fe del tipo suindicato.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Asti.

(2) Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1913.

(3) Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 2º sem., pag. 333.