

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Da tutte queste esperienze risulta che tanto le relazioni esistenti tra lunghezza d'onda e fototropia ⁽¹⁾, quanto quelle tra velocità di reazione e temperatura riscontrate nella fototropia dei corpi solidi, non sono le stesse che valgono per questo caso di fototropia allo stato liquido ⁽²⁾.

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici* ⁽³⁾. Nota II di L. MASCARELLI e F. NIGRISOLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽⁴⁾.

Come già uno di noi faceva osservare ⁽⁵⁾, non solo i derivati della decaidronaftalina presentano una costituzione, che non permette l'esistenza di tutti gli stereoisomeri prevedibili della teoria, ma molti altri composti dovevan mostrare la stessa particolarità. Se uno dei due atomi di carbonio centrali 9 e 10 (vedi, per le notazioni, loc. cit.) diventa asimmetrico in seguito alla presenza di gruppi sostituenti nei nuclei, anche l'altro diventa asimmetrico e, a causa della esistenza di due nuclei, di cui fanno parte contemporaneamente i due carboni detti, se l'un carbonio assume rotazione positiva, l'altro deve assumerla negativa.

Di conseguenza, le sostanze binucleari, che contengono i due carbonii centrali asimmetrici, possono esistere solo in due forme attive, anzichè in quattro, come vorrebbe la teoria: $2^2 = 4$. E cioè sono capaci di esistenza reale solo gli isomeri A e B; non C e D

	A	B	C	D
C ₉	+	—	+	—
C ₁₀	—	+	+	—

pei quali sarebbe richiesta la formazione di nuclei contorti: ciò che già abbiamo visto (loc. cit.) non potersi ammettere, perchè contrario alla stabilità del complesso ciclico.

La decaidrochinolina è una sostanza binucleare, che soddisfa alla condizione di avere solo i due carbonii centrali asimmetrici. Già in questo stesso laboratorio Veneziani aveva intrapreso ricerche per la scissione di questa

⁽¹⁾ Liebig's Annalen, 359, 1.

⁽²⁾ Queste ricerche saranno estese, in una seconda Nota, anche al caso della difenantrolamina.

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

⁽⁴⁾ Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1914.

⁽⁵⁾ L. Mascarelli. *Sulle due forme del decaidro-β-naftolo*, Rend. Acc. dei Lincei (1911), II, 223; Gazz. ch. it. (1912), II, 12.

base (¹): la piccola quantità di sostanza gli permise di dimostrare, che la base sintetica è scindibile in due antipodi ottici, ma non di stabilirne le costanti fisiche. Noi abbiamo completato le ricerche, perchè costituiscono il complemento di altre, che stiamo compiendo su varie sostanze, che si possono riferire al medesimo tipo di asimmetria molecolare.

Nella serie delle idrochinoline sono già state fatte parecchie scissioni di antipodi ottici, specie da ricercatori inglesi; però non ci è noto che esse riguardino il caso in cui la attività ottica sia prodotta dai due carboni centrali 9 e 10.

Noi ci preparammo gr. 19,3 di decaidrochinolina pura (p. f. 48°5; p. eb. 203-205° a 760^{mm} su potassa fusa); essi vennero neutralizzati con acido cloridrico (p. f. del cloridrato 276-277°) e poi trattati con la quantità stechiometrica di bromocanforsulfonato d'argento. Operando convenientemente (vedi parte sperimentale), potemmo isolare i due antipodi ottici colle seguenti caratteristiche:

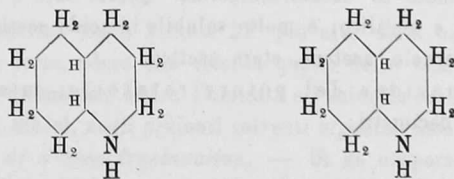
	p. f.	p. eb.	$[\alpha]_D^{25}$	$[\text{M}]_D^{25}$
<i>d</i> -decaidrochinolina	75-76°	200-02° a 760 ^{mm}	+ 4°81	+ 6°69
<i>l</i> -decaidrochinolina	74-75°	200-01° "	- 4°5	- 6°3
cloridrato di destro	302-03°	—	—	—
cloridrato di levo	301-05°	—	—	—

La miscela a parti uguali di base destro e levogira fondeva a 48°5: gli antipodi quindi fondono a circa 27° più alto della base inattiva.

La miscela a parti uguali dei cloridrati degli antipodi fondeva a 274-75°, che è la temperatura di fusione del cloridrato della base sintetica. Anche i cloridrati degli isomeri attivi fondono parecchio più alto del cloridrato inattivo.

La difficoltà di ottenere il *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina puro (vedi parte sperimentale) dipende con ogni verosimiglianza dalla esistenza di forme isomeriche dell'acido *d*-bromocanforsulfonico; ma di ciò diremo in una prossima Nota.

Per conseguenza la decaidrochinolina, è da ritenersi come un prodotto racemico scindibile in due antipodi corrispondenti ai tipi A e B, ai quali spettano le costituzioni:



(¹) Rend. Accad. Lincei (1913), II, 155.

Anche qui, come già abbiám visto a proposito del decaidronaftolo (loc. cit.), gli isomeri prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione: non essendo indifferente se l'idrogeno rompa il legame doppio centrale a destra o a sinistra del piano che, nel primitivo prodotto non saturo, conteneva i due nuclei.

È evidente che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano la decaidroisochinolina ed i suoi derivati, come pure gli indoli completamente idrogenati, giacchè, se le tetraidrochinoline sono gli omologhi nel nucleo (Ringhomologe) dei diidroindoli, le decaidrochinoline lo sono degli ottoidroindoli, ecc.

PARTE SPERIMENTALE.

La decaidrochinolina fu da noi preparata seguendo esattamente le indicazioni di Skita ⁽¹⁾, cioè per riduzione della chinolina con idrogeno in presenza di platino colloidale; metodo che è certamente assai semplice e rapido per ottenere in buona quantità la detta base. Abbiamo avuto occasione di notare come non tutte le operazioni di riduzione riescano quantitative: la riduzione fino a tetraidrochinolina avviene facilmente, ma poi prosegue stentatamente e spesso s'arresta. Immaginando che nel primo periodo di riduzione fino a tetraidroderivato il platino potesse aver perduto la sua attività, abbiamo provato a sottoporre alla riduzione la tetraidrochinolina con platino colloidale preparato al momento, ma non abbiamo avuto risultato migliore. Le cause di questo ancora ci sfuggono [troviamo ora, in un resoconto della Chemiker Zeitung ⁽²⁾ che anche lo Skita ha recentemente osservato lo stesso fatto.

La separazione dei due antipodi si fece salificando la decaidrochinolina con acido *d*-bromocanforsulfonico e separando per cristallizzazione frazionata i due sali.

d-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina. — Dalle prime concentrazioni si ebbero cristalli fondenti a 235-238°; ricristallizzati dall'acqua, si riottennero lunghi aghi translucidi, assai fragili, dal p. f. 239-240°. Cristallizzano anidri, ed hanno la composizione centesimale corrispondente al bromocanforsulfonato di decaidrochinolina. Questo sale è solubile a caldo in alcool etilico e metilico; è molto solubile in acido acetico e cloroformio, pochissimo in benzolo, acetone, etere acetico.

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione acquosa e in tubo di 2 decimetri:

⁽¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3593 (1912).

⁽²⁾ Chemiker Zeitung (1914), 605.

	I	II	III	IV	V
Concentrazione	2.03	1.02	0.82	0.81	0.80
α	+ 2.82	+ 1.46	+ 1.16	+ 1.14	+ 1.16
$[\alpha]_D^{25}$	+ 69.53	+ 71.54	+ 70.98	+ 71.90	+ 72.26
$[M]_D^{25}$	+ 313.1	+ 322.1	+ 319.6	+ 323.8	+ 325.4

per cui, in media,

$$[\alpha]_D^{25} + 71^{\circ}.06 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 320^{\circ}.0.$$

d-decaidrochinolina. — Dal predetto sale venne posta in libertà la base, estraendo con etere il liquido fortemente alcalino per idrato potassico: l'olio incolore ottenuto, subito solidificò in aghi bianchi, lunghi parecchi centimetri. Venne distillato su potassa fusa, e si ebbero gr. 3 di liquido bollente a 200-202° a 760mm, che tosto solidificò in massa bianca compatta, fondente a 75-76° dopo lieve contrazione a 70° (azoto trovato: 9.82 %; calcolato per C₉H₁₇N: 10.09 %).

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione alcoolica (data la poca solubilità in acqua) e in tubo da 2 decimetri:

	I	II	III	IV
Concentrazione	2.84	3.20	3.55	4.00
α	+ 0.26	+ 0.32	+ 0.35	+ 0.38
$[\alpha]_D^{25}$	+ 4.57	+ 5.00	+ 4.92	+ 4.75
$[M]_D^{25}$	+ 6.36	+ 6.95	+ 6.85	+ 6.61

per cui, in media,

$$[\alpha]_D^{25} + 4^{\circ}.81 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 6^{\circ}.69.$$

La *d*-decaidrochinolina fonde a circa 27° più alto della base sintetica. Ha reazione alcalina forte, odore che ricorda quello delle basi grasse e fuggevolmente quello di menta; attira l'umidità e l'anidride carbonica; è solubilissima in etere, alcool, negli ordinari solventi organici, assai poco in acqua.

Cloridrato di d-decaidrochinolina. — Si ha evaporando la soluzione cloridica della base: dall'acqua cristallizza in cristalli compatti, trasparenti, grandi, fondenti a 303-304° con lieve imbrunimento: se non sono perfetta-

mente puri, anneriscono verso i 290° e si trasformano in liquido nero a 302-303°. Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

d-bromocanforsulfonato di l-decaidrochinolina. — Procedendo nella concentrazione delle acque madri, da cui venne separato il *d-bromocanforsulfonato di d-decaidrochinolina*, il liquido si fa sempre più denso: dalla massa gommosa si deposita una polvere bianca cristallina (ultime porzioni del sale precedente); dopo parecchi giorni tutta la massa si rapprende in squame cristalline. Alcune prove ci mostrarono, che per purificare questa parte più solubile, era vantaggioso di rimettere prima in libertà la base e poi di nuovo salificarla con acido bromocanforsulfonico, ciò che venne fatto. Ottenemmo una prima frazione di cristalli compatti, trasparenti, i quali rammollivano a 155°, e fondevano a 165-167°; per ulteriore concentrazione delle acque madri avemmo solo più della polvere microcristallina con punti di fusione non netti. Potemmo avere parecchie frazioni cristalline con punti di fusione non ben definiti, fra 170 e 200° (vedi prossima Nota), sciogliendo il residuo gommoso (che si ebbe eliminando tutta l'acqua a b. m.) nella minor quantità possibile di alcool assoluto, e precipitando frazionatamente con etere ordinario. Una di queste frazioni cristalline, rammollentesi a 175° e fondente a 192°, diede all'analisi i valori richiesti pel bromocanforsulfonato di decaidrochinolina e pel potere rotatorio (in soluzione acquosa, tubo di 2 dm.):

	I	II	III
Concentrazione	3.94	3.71	3.67
α	+ 4.85	+ 4.56	+ 4.48
$[\alpha]_D^{25}$	+ 61.55	+ 61.45	+ 60.96
$[M]_D^{25}$	+ 277.2	+ 276.7	+ 274.5

ed in media:

$$[\alpha]_D^{25} + 61.3 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 276.0.$$

l-decaidrochinolina. — Dal sale precedente venne posta in libertà la base, come è detto a proposito della *d-decaidrochinolina*. Distillando su potassa fusa, si ebbe un liquido incolore, rifrangente, che bolliva a 200-201° e 760^{mm} e che, per raffreddamento, subito si rapprendeva in massa cristallina fondente a 74-75° dopo rammollimento a 70° (azoto trovato: 9.86; calcolato per C₉H₁₇N: 10.09 %).

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione alcoolica e tubo di 2 dm.:

	I	II	III
Concentrazione	7.31	5.51	2.75
α	— 0.67	— 0.50	— 0.24
[α] _D ²⁵	— 4.58	— 4.54	— 4.35
[M] _D ²⁵	— 6.37	— 6.32	— 6.05

Cloridrato di l-decaidrochinolina. — Si ha dall'acqua cloridrica in tabule dure, trasparenti, che anneriscono a 300° e fondono a 305°. Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

In queste ricerche, dopo che sono stati separati i sali predetti ed altre frazioni di cui diremo in una prossima Nota, rimane un residuo gommoso abbondante, che mostra debole tendenza a cristallizzare e che venne per ora trascurato, non essendo noi riusciti a purificarlo.

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei suoi anti-podi ottici.* Nota III di L. MASCARELLI (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Abbiamo fatto osservare, nella Nota II (3), che l'isolare il *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina dalle acque madri, da cui fu già separato il corrispondente sale di destro-decaidrochinolina, offre alcune difficoltà. Infatti le varie frazioni cristalline, che allora si ebbero, presentavano i seguenti caratteri:

	Solvente di cristallizzazione	Punto di fusione	Concentrazione in soluzione	[α] _D ²⁵	[M] _D ²⁵	p. f. del cloridrato	p. f. della miscela col cloridrato di destra
1	alcool + etere	200-205°	3.94 (acquosa)	+ 61.55	+ 277.2	303°	274-75°
2	" "	175-192	3.71 (id.)	+ 61.45	+ 276.7	302	" "
3	" molto etere	175-191	3.67 (id.)	+ 60.96	+ 274.5	303	274-76
4	" poco etere	172-173	1.75 (id.)	+ 67.48	+ 303.9	302	274-77
5	acqua	171-175	4.60 (id.)	+ 67.41	+ 303.5	—	—
6	"	165	1.74 (id.)	+ 68.85	+ 310.1	304	274-80
7	"	172-178	2.06 (id.)	+ 59.04	+ 265.9	(250-270°)	—
8	alcool + etere	170-178	3.77 (alcoool)	+ 74.83	+ 336.9	—	—
	" "	"	2.91 (id.)	+ 74.63	+ 336.0	—	—
	" "	"	1.46 (id.)	+ 78.21	+ 352.2	—	—
9	acqua	171-175	6.28 (id.)	+ 76.62	+ 345.0	—	—
	"	"	4.98 (id.)	+ 77.52	+ 349.1	—	—
10	"	"	5.56 (id.)	+ 73.93	+ 332.9	—	—
	"	"	2.78 (id.)	+ 73.30	+ 330.1	—	—

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1914.

(3) Rendiconti Acc. Lincei, 1914, II, pag. 276.