

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

	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 antipodi 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.

Tutte queste frazioni avevano la composizione corrispondente a quella del bromocanforsulfonato di decaidrochinolina, ciò che fu accertato raccogliendo in acido cloridrico titolato la base distillante col vapor d'acqua del prodotto alcalinizzato con idrato di bario. Tutte le porzioni, di cui si poté determinare il potere rotatorio della base liberata, mostrarono che questa era levogira.

Consultando i valori riportati nella tavola, si nota essenzialmente che i punti di fusione non sono ben netti, e che non tutte le frazioni, aventi punti di fusione quasi uguali, posseggono lo stesso potere rotatorio.

Noi abbiamo ritenuto (loc. cit.) come carattere proprio del *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina il p. f. 175°;

$$[\alpha]_D^{25} + 61^{\circ},3 ; [M]_D^{25} + 276^{\circ},0$$

e questo, non solo perchè il sale permette di isolare la base levogira con tutti i caratteri che si addicono all'antipodo sinistro, ma anche perchè è la frazione principale e perchè i valori trovati stanno in buon accordo con la regola trovata da Pope e Read (1) a proposito dell'acido bromocanforsulfonico, cioè che, mentre il potere rotatorio molecolare (in soluzioni acquose) dei sali *l*-base + *d*-acido può essere calcolato con grande approssimazione dai poteri noti dei loro ioni, altrettanto non si può fare coi sali in cui gli ioni sono dello stesso segno.

Nel caso nostro si calcola pel *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina:

$[M]_D^{25}$ dello ione acido	+ 279°0
" della levo-base (media)	— 6°5
" del sale	+ 272°5

valore che concorda abbastanza bene con quello trovato sperimentalmente, + 276,0, ancor che, per la poca solubilità della base in acqua, il valore surriportato si riferisca alla soluzione alcoolica.

Simile buona corrispondenza non si ha invece pel *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina, poichè abbiamo:

$[M]_D^{25}$ dello ione acido	+ 279°0
" della destro-base	+ 6°5
" del sale	+ 285°5

mentre sperimentalmente si trovò + 320°0.

L'esistenza di varie frazioni cristalline con potere rotatorio diverso e punti di fusione non netti fa pensare ad una possibile formazione di cristalli

(1) Soc., 101, 760, 775 (1912).

misti, dovuti a soluzioni solide fra il sale della base destra e quello della base sinistra. Senonchè, ora che le proprietà dell'acido bromocanforsulfonato sono state ben studiate, un'altra interpretazione si offre più verosimile: quella della esistenza di due forme dell'acido stesso. Al riguardo ricordiamo che Kipping e Pope (1) attribuirono all'acido, in soluzione acquosa, il valore medio $+278^{\circ},25$ e che Walden (2) ebbe valori variabili tra $+287^{\circ}$ e 269° ; più tardi Kipping (3) ammise, nelle sue conclusioni, che detto acido può esistere in combinazione in due forme stereoisomere, aventi rispettivamente i valori $+280^{\circ}$ e $+177^{\circ}$. Lowry e Magson (4) attribuirono alla presenza di isomeri dinamici il fatto che l'aggiunta di alcali fa variare considerevolmente la solubilità e il potere rotatorio del suo sale di potassio. Di poi Pope e Read (5) trovarono per lo ione acido il valore medio $+278^{\circ},69$ (praticamente 279°). Finalmente gli stessi autori, in un recente studio molto accurato (6) su vari sali di questo acido destro, concludono che i suoi sali possono avere un potere rotatorio variabile a seconda del modo di cristallizzazione: la qual cosa ritengono sia una nuova conferma che i sali dell'acido destro esistono in due isomeri dinamici. Sembra anche a noi assai probabile che quanto fu osservato per la decaidrochinolina dipenda dall'acido bromocanforsulfonico.

I valori abbastanza piccoli trovati per i due antipodi della decaidrochinolina, $[M]_D^{25} \pm 6^{\circ},5$, sono certamente dovuti alla assai debole differenza tra le masse dei quattro gruppi sostituenti, che producono la asimmetria: i due carboni centrali 9 e 10 (ved. Nota II) sono fra loro differentemente asimmetrici solo per la sostituzione di un gruppo NH (del peso 15) ad un gruppo CH_2 (del peso 14). Sebbene l'ipotesi di Guye sia stata dimostrata non valida in molti casi, tuttavia è fuori dubbio, che la massa dei quattro gruppi sostituenti ha una certa influenza sul valore del potere rotatorio.

Confrontando i punti di fusione delle due forme attive (75°) con quello della decaidrochinolina inattiva ($48^{\circ},5$), si può prevedere, fino ad un certo punto, quale sarà la forma della curva rappresentante l'andamento dei punti di solidificazione di miscele delle due forme attive. L'andamento di questa curva potrà dimostrarci con sicurezza se la decaidrochinolina sintetica è un vero composto racemico, o un conglomerato inattivo, oppure se risulta da cristalli misti pseudoracemici.

Degli antipodi ottici abbiamo poi ancora ottenuto vari sali e alcuni derivati, che descriveremo quando lo studio sarà completo.

(1) Soc., 63, 589, (1893).

(2) Zeit. f. Phys. Ch., 15, 205 (1894).

(3) Soc., 37, 628, (1905).

(4) Soc. 89, 1042 (1906).

(5) Soc., 97, 2201 (1910).

(6) Soc., 105, 800 (1914).