

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« L'idrazone adunque, come il derivato benzoilico, condurrebbe piuttosto a  $C_{11}H_{10}O_3$  che a  $C_{18}H_{16}O_5$ .

« Ammettendo la formula  $C_{11}H_{10}O_3$ , per il derivato diacetilico di A. G. e W. H. Perkin e per il mio derivato dibenzoilico si deve anche ammettere che due atomi di ossigeno nella molecola della rottlerina siano idrossilici; e siccome essa reagisce colla fenilidrazina, formando il corrispondente idrazone, così il terzo atomo di ossigeno sarà probabilmente sotto forma chetonica.

« Io mi riservo l'ulteriore studio analitico della rottlerina, e se altri risultati, che potrò ottenere, mi condurranno anch'essi ad ammettere la formula  $C_{11}H_{10}O_3$ , e sarà quindi esclusa la possibilità di un'ampiezza molecolare maggiore, in tal caso la funzione dell'ossigeno nella molecola della rottlerina potrà dirsi sicuramente determinata ».

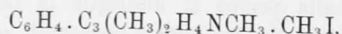
### Chimica. — *Sopra la trasformazione degli indoli in chinoline* (1).

Nota di ADOLFO FERRATINI, presentata a nome del corrisp. CIAMICIAN.

« È noto che Fischer e Steche (2) studiando l'azione del joduro di metile sopra l' $\alpha$ -metilindolo, ottennero una base da essi descritta come una diidrochinolina dimetilata. Io e Zatti (3) ottenemmo lo stesso prodotto per azione di joduro di metile sopra l'indolo, e fu da noi riconosciuto che esso conteneva un metile di più. Fischer e Meyer (4) arrivarono quasi contemporaneamente allo stesso risultato, e provarono che partendo sia dall'indolo, che dall' $\alpha$ -metilindolo,  $\beta$ -metilindolo, ed  $\alpha\beta$ -dimetilindolo, si arriva costantemente ad uno stesso prodotto la così detta trimatildiidrochinolina



« Quando però questi autori cercarono di stabilire in modo definitivo la costituzione chimica di questo corpo, non riuscirono nel loro intento, perchè trovarono che il jodometilato della base derivante dagli indoli dopo essere stata sottoposta a riduzione,



si volatilizza senza fondere a  $250^\circ$ - $251^\circ$ , e non coincide col punto di fusione dei composti ammoniacali su dell' $\alpha\gamma$ -dimetiltetraidrochinolina di Beyer, nè della  $\beta\gamma$ -dimetiltetraidrochinolina di Knorr. Questi due ultimi prodotti fondono rispettivamente a  $215^\circ$  e a  $205^\circ$ .

« Rimaneva a considerarsi il terzo caso ritenuto dallo stesso Fischer

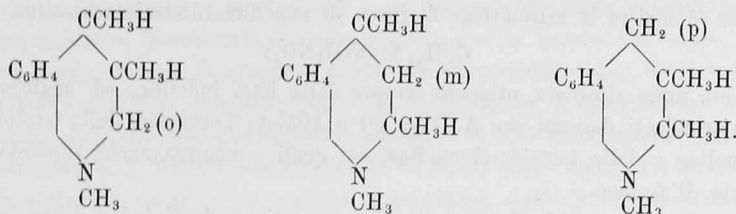
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Liebig's Annalen 242, 353.

(3) Berl. Berichte XXIII, 2302; Gazz. chimica XX, 711; Accad. Lincei VI, 2<sup>o</sup> sem., 202.

(4) Berl. Berichte XXIII, 2628.

poco verosimile, ossia che nella trimetildiidrochinolina il gruppo  $\text{CH}_2$  si trovasse in posizione para rispetto all'atomo di azoto.



« Per esser logici nell'andamento della risoluzione del quesito, bisognava eliminare ogni dubbio rispetto a questo caso anche se appariva poco probabile.

« A questo scopo preparai l' $\alpha\beta$ -dimetilchinolina di Rohde <sup>(1)</sup> secondo il metodo dell'autore partendo dall'aldeide tiglica, di cui è notala lunga e laboriosa preparazione.

« L' $\alpha\beta$ -dimetiltetraidrochinolina, ottenuta per riduzione della corrispondente dimetilchinolina con alcool e sodio, bolle a  $254^\circ$ - $255^\circ$  a 759 mm. di pressione.

« Ne studiai il comportamento non solo col joduro di metile, ma anche col nitrito sodico fatto agire in eccesso sulla soluzione cloridrica della base. Il nitronitrosoderivato che ne ottenni fonde a  $111^\circ$ , ossia  $44^\circ$  più basso del corrispondente composto ottenuto lo scorso anno da una dimetiltetraidrochinolina <sup>(2)</sup>, che ebbi per azione di acido jodidrico e fosforo sopra la base derivante dagli indoli. Il jodometilato fonde a  $146^\circ$ - $147^\circ$ , ossia  $104^\circ$  più basso del composto ammonico che si volatilizza senza fondere a  $250^\circ$ - $251^\circ$ .

« Era così posto fuori di dubbio che il jodometilato della trimetilchinolina tetraidrogenata proveniente dagli indoli, differiva in modo palese dai corrispondenti composti delle tre tetraidrodimetilchinoline sostituite nel nucleo piridico, le uniche tre basi possibili di *differente costituzione*, di cui la teoria fa prevedere l'esistenza.

« Dopo ciò si sarebbe quasi dovuto dubitare che l'alcaloide ottenuto dagli indoli fosse realmente un derivato della chinolina, se la natura chinolinica della base indolica tetraidrogenata non fosse stata resa evidente dalle più svariate reazioni.

« È noto che or sono due anni io e Zatti <sup>(3)</sup> provammo che reagendo con cloruro di diazobenzolo, nitrito sodico ed aldeide benzoica, essa presenta tutti i caratteri delle chinoline idrogenate. In un lavoro poi dello scorso anno io provai che per distillazione secca con potassa in polvere il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina indolica <sup>(4)</sup> si scinde in modo analogo

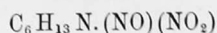
(1) Berl. Berichte XX, 1912; XXII, 269.

(2) Gazz. chimica XXII, 417.

(3) Gazzetta chimica. Anno XXI, pag. 309.

(4) Gazzetta chimica. Anno XXII, 417.

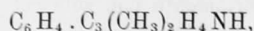
agli idrati dei composti ammoniacali della metiltetraidrochinolina di Feer e Königs (1), e della metiltetraidrochinaldina di Möller (2). E di notevole interesse fu inoltre il nitronitroso derivato di una dimetiltetraidrochinolina,



da me sopra ricordato, ottenuto sempre dalla base indolica, ed analogo ai corrispondenti derivati che A. Feer (3) e Möller (4) ottennero dalla tetraidrochinolina e dalla tetraidrochinaldina, coi quali armonizza anche riguardo al punto di fusione.

« La natura chinolinica della base proveniente dagli indoli doveva però avere una prova definitiva, che conducendoci ad un derivato chinolinico ben conosciuto, valesse a dimostrarne l'intima costituzione. Per raggiungere questo intento io pensai di ottenere dapprima una base secondaria portando via il metile legato all'azoto, per potere poi da questa, per eliminazione di quattro atomi di idrogeno, arrivare ad una delle tre dimetilchinoline.

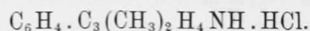
« La prima parte della trasformazione si effettua facilmente facendo agire acido jodidrico e fosforo in tubi chiusi sopra la trimetiltetraidrochinolina indolica. La base secondaria che ne risultò



fu già ottenuta da me e da Zatti (5) per azione di acido jodidrico e fosforo sopra la trimetilchinolina diidrogenata, e non ci sfuggì la sua notevole importanza per la risoluzione del quesito in questione, anche quando l'anno scorso l'ottenni per la prima volta dalla trimetiltetraidrochinolina (6). Ma entrambe le volte il prodotto impuro non permise di ricavarne buoni risultati.

« Quest'anno operando in migliori condizioni si formò entro ai tubi chiusi un jodidrato cristallino bianchissimo, che purificai ricristallizzandolo dall'acqua.

« La base posta in libertà da questo jodidrato, bolle a 234°-235° a 753 mm. di pressione, ha tutti i caratteri delle basi secondarie, e fornisce un magnifico cloridrato cristallino, che fu da me analizzato, e che fonde a 198°-199°:



« Per togliere alla base gli atomi di idrogeno ci si aprivano due vie; o tentare il metodo di ossidazione ideato da Tafel (7) o distillare il clori-

(1) Berl. Berichte XXVIII, 2383.

(2) Liebig's Annalen 242, 318.

(3) Berl. Berichte XVI, 730.

(4) Liebig's Annalen 242, 318.

(5) Gazzetta chimica XXI, parte seconda 309.

(6) Gazzetta chimica, XXII, 417.

(7) Berl. Berichte XXV, 1619.

drato sopra la polvere di zinco, seguendo il procedimento praticato prima da Hofmann colla coniina (1), e poi da Ladenburg per la noridrotropidina (2).

« Io mi attenni a quest'ultimo, e le mie ricerche furon coronate da un felice risultato. Riscaldando il detto cloridrato sulla polvere di zinco, con abbondante sviluppo di idrogeno si ottenne un prodotto oleoso. Salificandolo con acido cloridrico, rimase indietro una sostanza, che fu asportata con etere e riconosciuta per  $\alpha\beta$ -dimetilindolo mediante il suo caratteristico derivato nitrosilico (3). Il liquido acido tiene in soluzione parte della base inalterata e la chinolina cercata. Per separare quest'ultima dalla prima, si tratta la soluzione acida con nitrito sodico, e si asporta con etere la nitrosammina formatasi. Decomponendo infine il liquido acido con potassa, si separa una base oleosa più pesante dell'acqua, che ha il punto d'ebollizione e tutte le proprietà della

*$\alpha\gamma$ -dimetilchinolina di Beyer.*

« Questa base si mantiene liquida anche per forte raffreddamento, e quindi facilmente si differenzia dalle isomere  $\alpha\beta$ -dimetilchinolina di Rohde e  $\beta\gamma$ -dimetilchinolina di Knorr, che fondono rispettivamente a 66° ed a 65°.

« Per eliminare ogni dubbio intorno alla natura della chinolina da me ottenuta preparai l' $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina di Beyer e studiai comparativamente il picrato, il jodometilato ed il bicromato preparati con lo stesso metodo sia dalla chinolina sintetica, che da quella ottenuta dagli indoli.

« Ebbi i seguenti risultati:

	<i><math>\alpha\gamma</math>-dimetilchinolina</i>	
	sintetica	preparata dagli indoli
Base libera . .	a 758 mm. 264°-266° p. eb.	a 755 mm. 263°-266° p. eb.
Picrato (4) . .	193°,5 p. f.	193°,5 p. f.
Iodometilato (4)	252°-253° p. f.	252°-253° p. f.
Bicromato . . .	172° p. f.	172° p. f.

« Il prof. Negri dell'Università di Genova studiò cristallograficamente i due picrati, e ne stabilì l'identità. Mi limiterò a riportare solo le sue conclusioni:

(1) Berl. Berichte XVII, 825.

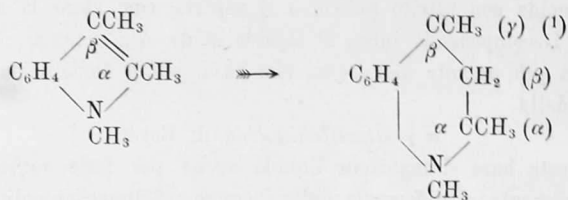
(2) Berl. Berichte XX, 1647.

(3) Liebig's Annalen 236, 131.

(4) Secondo Beyer il punto di fusione del picrato sarebbe a 190° e quelle del jodometilato a 225°-226°.

« L'apparenza molto simile dei due picrati, tanto da scambiarli, gli identici limiti cristallografici delle lamine con angoli piani eguali, lo stesso pleocroismo, ed infine i vivi colori d'interferenza, non lasciano dubbio di sorta sulla loro identità ».

« Non v'ha quindi più dubbio, che per azione del joduro metilico gli indoli conducono ad un derivato chinolinico. Il nucleo indolico prima si metilizza completamente, e si trasforma poi in una trimetildiidrochinolina, in modo che il quinto atomo di carbonio entra in posizione meta nel nuovo anello piridico che si viene a costituire, come è indicato dal seguente schema:



« I pirroli sottoposti all'azione del joduro di metile come dimostrarono Ciamician ed Anderlini (2) presentano probabilmente un analogo comportamento, ed il meccanismo della reazione che conduce alle diidropiridine, ancora poco studiate, sarà simile a quello per cui si arriva alla diidrochinalina partendo dall'indolo.

« Il joduro di metile agendo sopra i pirroli e gli indoli presenta le più intime analogie col modo di reagire sopra questi prodotti del joduro di metilene, tetracloruro di carbonio, cloroformio, bromoformio e cloruro di benzale, come risulta dagli studi di Ciamician e Dennstedt (3), Ciamician e Silber (4), Dennstedt e Zimmermann (5) e Magnanini (6).

« In tutte queste reazioni i residui CH<sub>2</sub>, CH, CCl, CBr, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entrando nel nucleo pirrolico ed indolico per trasformarlo in piridina e chinolina vanno costantemente ad occupare la posizione « meta » rispetto all'atomo di azoto.

« Con questo andamento della reazione concorda poi il fatto che nella scissione dell' $\alpha\gamma$ -dimetiltetraidrochinolina colla polvere di zinco si ottiene oltre all' $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina, l' $\alpha\beta$ -dimetilindolo.

(1) Non tenendo per ora conto della disposizione degli atomi di idrogeno nè della posizione del doppio legame.

(2) Berl. Berichte XXI, 2855; Gazz. chimica XVIII, 557; Acc. Lincei IV, 2° sem. I; Berl. Ber. XXII, 2506; Gazz. chimica XX, 55, 61; Acc. Lincei, V, 2° sem., 54, 58.

(3) Berl. Berichte XIV, 1153; Gazz. chimica XI, 300; Berl. Ber. XV, 1172; Gazz. chim. XII, 211.

(4) Berl. Berichte XVIII, 721; Gazz. chim. XV, 186; Berl. Berichte XX, 191; Gazz. chim. XVII, 11.

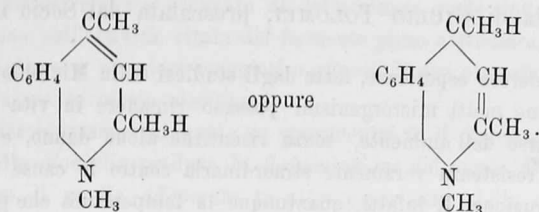
(5) Berl. Berichte XVIII, 3316.

(6) Berl. Berichte XX, 2608; Gazz. chimica XVII, 246.

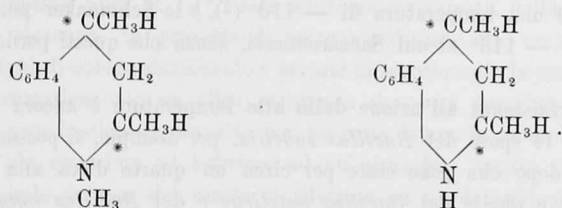


« Questa che può in certo modo considerarsi come una reazione inversa a quella del joduro di metile sugli indoli, dimostra come l'atomo di carbonio che esce dalla molecola sia quello stesso che entrò nel nucleo indolico nella sua trasformazione in chinolina.

« Se ora passiamo a considerare le formole costitutive delle basi provenienti dagli indoli, avremo che per quella sino qui chiamata trimetildiidrochinolina saranno possibili due formole di costituzione:



« La trimetiltetraidrochinolina e la dimetiltetraidrochinolina saranno rappresentate dalle seguenti formole di costituzione:



« In queste due ultime formole sono contenuti come si vede due differenti atomi di carbonio asimmetrici indicati coll'asterisco, ed è probabilmente in questo fatto, che si può cercare la ragione perchè la tetraidrochinolina derivata dagli indoli non sia stata trovata identica con nessuna delle tre tetraidrotrimetilchinolina sino ora preparate.

« Se, come non posso mettere in dubbio, il jodometilato dell'idrobasa ottenuta dagli indoli è realmente diverso come asseriscono Fischer e Meyer<sup>(1)</sup> da quello ottenuto dall' $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina di Beyer (il che per maggiore garanzia mi riserbo di provare ancora una volta) la causa della non identità è da ricercarsi in isomerie geometriche dovute ai 2 differenti atomi di carbonio asimmetrico. Noi avremo possibili sei forme diverse, quattro attive e due neutre.

« Nel venturo anno mi riserbo non solo di ritornare sopra questo argomento, ma di riprendere ancora lo studio dell'ulteriore azione sopra gli indoli del joduro di metile.

« Per maggiori dettagli sopra la parte sperimentale, rimando alla memoria che verrà da me pubblicata nella Gazzetta Chimica Italiana ».

(<sup>1</sup>) Berl. Berichte XXIII, 2633.