

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

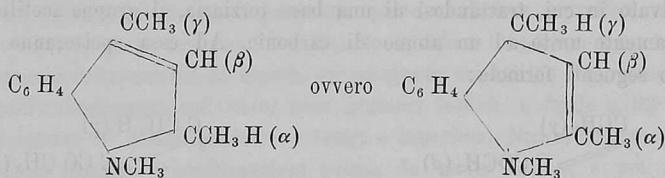
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

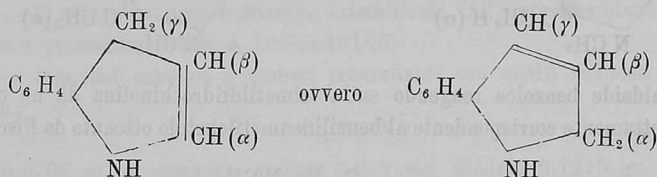
Chimica. — *Sui caratteri chimici delle diidrochinoline* (1).

Nota di ADOLFO FERRATINI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« In un lavoro da me pubblicato nello scorso anno (2) dimostrai che per azione del joduro di metile gli indoli conducono ad un derivato chinolinico. L'alcaloide che si origina in questa reazione è la trimetildiidrochinolina, cui spetta una delle due seguenti formole:



ed è perciò un derivato di una delle due seguenti chinoline biidrogenate:



« Queste basi hanno la costituzione di chinoline, ma in esse è ancora contenuta la parte caratteristica del gruppo indolico, e possono essere considerate quali omologhi nel nucleo dell'indolo, nello stesso modo come la tetraidrochinolina è l'omologo nel nucleo del diidroindolo, e la piperidina della pirrolidina.

« I caratteri delle diidrochinoline non devono perciò esser quelli dei derivati chinolinici veri e propri, ma devono ricordare le proprietà degli indoli. Difatti le diidrochinoline finora note, hanno un comportamento che nettamente le distingue dagli ordinari derivati della chinolina. Sono basi abbastanza energiche, ma alterabilissime all'azione dell'aria. Tutte le idrochinoline finora conosciute arrossano all'aria con la massima facilità, mentre questa caratteristica proprietà sparisce del tutto nei composti tetraidrogenati, che sono veri derivati della chinolina.

« Le uniche diidrochinoline finora note e bene studiate sono quelle derivanti dagli indoli; la diidrochinolina C_9H_9N è ancora sconosciuta, perchè la base ottenuta da Königs (3) è un polimero, come lo ha provato Lellmann (4).

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

(2) Gazzetta chimica XXIII, 105; Berl. Berichte XXVI, 1811.

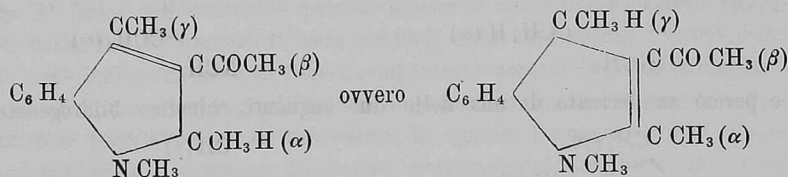
(3) Berl. Berichte XIV, 90.

(4) Berl. Berichte XXII, 1339.

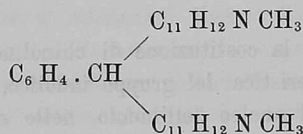
Del pari polimerizzata è la etildiidrochinolina di Claus e Stiglitz (1). La diidrotrimetilchinolina possiede ancora uno degli idrogeni metinici di carattere indolico, e perciò era da prevedersi che il suo comportamento sarebbe stato analogo a quello dei metilindoli.

« Questa previsione venne perfettamente confermata dai risultati delle mie esperienze, perchè la diidrotrimetilchinolina dà tutte le reazioni che Emil Fischer (2) e Philipp Wagner (3) hanno eseguito sul metilchetolo, facendolo reagire coll'anidride acetica, colla benzaldeide e col diazobenzolo.

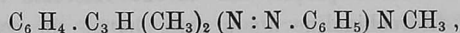
« L'anidride acetica reagendo sulla trimetildiidrochinolina fornisce un acetilderivato in cui, trattandosi di una base terziaria, il gruppo acetilico è necessariamente unito ad un atomo di carbonio. Ad essa spetteranno una delle due seguenti formole:



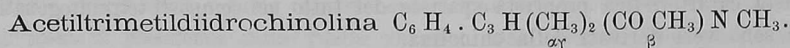
« L'aldeide benzoica reagendo sulla trimetildiidrochinolina dà un composto perfettamente corrispondente al benzilidenmetilchetolo ottenuto da Fischer:



« Finalmente il cloruro di diazobenzolo, fatto agire in opportune condizioni sopra una soluzione cloridrica della base, fornisce l'azocomposto corrispondente,



che io ho analizzato sotto forma di picrato. Questo corpo è perfettamente analogo al metilchetoloazobenzolo di Wagner.



« Grammi sedici di base, grammi venticinque di acetato sodico, e grammi cento di anidride acetica vennero fatti bollire per dodici ore in un apparecchio a ricadere.

(1) Berl. Berichte XVII, 1331.

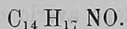
(2) Liebig's Annalen 242, 372.

(3) Liebig's Annalen 242, 383.

« L'operazione fu eseguita in corrente di acido carbonico causa la grande alterabilità all'aria della base, ed il riscaldamento fu compiuto a 160°. Per distillazione nel vuoto dell'eccesso di anidride acetica, rimane indietro una massa cristallina colorata in rosso scuro. Si riprende più volte la massa con alcool bollente, ed il liquido alcoolico intensamente rosso viene precipitato con cinque a sei volte il proprio volume di acqua, aggiunta poco a poco sempre agitando fortemente. Depositasi assieme a sostanza resinosa, che si attacca alle pareti del recipiente, un composto cristallino, che raccolto su filtro alla pompa si secca nel vuoto. Questo composto ha l'aspetto di una polvere rossa solubile per la massima parte nell'etere petrolico, che lascia indisciolta la parte resinosa. Dal liquido bollito a lungo con nero animale e fortemente concentrato, si separa un composto cristallino leggermente tinto in giallo. Disseccato nel vuoto pesa grammi tredici, e fonde a 92°-94°. La purificazione di questo prodotto è lunga e laboriosa. Non si ottiene purissimo che dopo ripetute cristallizzazioni prima da molta acqua, e poi dall'etere petrolico in cui è solubilissimo a caldo.

« Il composto puro è bianco, cristallizza dall'etere petrolico in lunghi aghetti prismatici, fonde a 100°,5-101°,5.

« L'analisi conduce a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula:



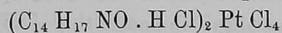
I. 0,1796 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1315 gr. di H₂O e 0,5116 gr. di CO₂.

II. 0,1606 gr. di sostanza diedero 0,1172 gr. di H₂O e 0,4604 gr. di CO₂.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ₁₄ H ₁₇ NO
	I	II	
C	77,69	78,12	78,14
H	8,25	8,10	7,90

« L'acetiltrimetildiidrochinolina ha ancora proprietà basiche, e si scioglie perciò facilmente negli acidi diluiti. La sua soluzione cloridrica dà con cloruro d'oro un cloraurato giallo pastoso, e con cloruro platinico un cloroplatinato cristallino. Il cloraurato si riduce dopo poco tempo, mentre il cloroplatinato si conserva inalterato in aghetti di un bel color giallo arancio. Questi, cercando di purificarli per cristallizzazione dall'acqua, si alterano; fondono con decomposizione in liquido bruno a 203°-204°. Una determinazione di platino dette numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula



0,1960 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0452 gr. di platino

« Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per (C ₁₄ H ₁₇ NO · HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	23,06	23,15

« L'acetildiidrotrimetilchinolina non viene attaccata dalla potassa bollente. Gli acidi concentrati invece la scindono a caldo, come fanno con gli acetilindoli, originando la base primitiva.

Benzilidentrimetildiidrochinolina $C_6H_5CH.[C_6H_4.C_3H(CH_3)_2NCH_3]_2$.

« Se si tratta in apparecchio a ricadere due grammi di aldeide, e quattro grammi di trimetildiidrochinolina si ha subito lieve riscaldamento della massa con separazione di acqua. Si completa la reazione riscaldando per un'ora a b. m. Il contenuto del palloncino si presenta sotto forma di una massa gommosa, entro cui guardando con la lente si vedono disseminati rari cristallini. Si fa bollire per circa mezz'ora con alcool, che discioglie tutta la massa, ma dopo qualche ora lascia depositare in seno ad un liquido bruno un prodotto in croste dure cristalline, che si raccolgono sopra filtro alla pompa.

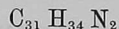
« Il prodotto colorato intensamente in rosso è di difficile purificazione, fu disciolto in poco benzolo, operando in corrente di anidride carbonica. Se poi parzialmente si scacci il benzolo nel vuoto ottenuto per mezzo di una pompa ad acqua, si deposita un composto in cristallini che a poco a poco si vanno colorando.

« Ripetendo altre due volte questa operazione, si raccoglie sopra filtro un prodotto quasi bianco, che, dopo averlo disseccato, si dibatte con alcool assoluto per asportare la materia colorante formatasi ancora durante l'essiccamento.

« Dopo alcune ore di digestione nell'alcool si raccoglie di nuovo sopra filtro, e si lava accuratamente con poco etere petrolico leggerissimo reso secco sul sodio.

« Il prodotto che così si ottiene è bianchissimo, non si altera anche esposto per più giorni all'aria e fonde a 142°-144°.

« L'analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:



0,1718 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1284 gr. di H_2O e 0,5416 gr. di CO_2 .

« Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{31}H_{34}N_2$
C	85,97	85,71
H	8,30	7,83

Trimetildiidrochinolinazobenzolo $C_6H_4.C_3H(CH_3)_2(N:N.C_6H_5)NCH_3$.

« Sopra un grammo di anilina sciolta in acido cloridrico diluito, si fece agire la quantità calcolata di nitrito sodico in presenza di acetato di sodio. Sul miscuglio ben raffreddato a 0°, si versò a poco a poco grammi uno e mezzo di trimetildiidrochinolina sciolta in acido acetico diluito. Dopo poco

tempo il liquido si intorbida, ed agitando con bacchetta di vetro si facilita la formazione di un composto cristallino, che si raccoglie sopra filtro alla pompa.

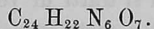
« Siccome anche in questo caso, come per quello dell'anidride acetica, il composto formatosi ha ancora proprietà basiche, così esso si separa allo stato salino.

« Questo composto si altera all'aria con grande facilità, si scioglie nell'acqua specie a caldo, e nell'acido acetico colorando il liquido fortemente in giallo.

« La soluzione acetica decomposta con acido picrico forma un picrato dapprima oleoso, ma che poi agitando si separa allo stato cristallino.

« Cristallizzato più volte dall'alcool si presenta sotto forma di aghetti rossi, il cui colore ricorda quello dell'acido cromico. Essi rammolliscono fortemente a 204° e fondono con decomposizione a 208°-209°.

« L'analisi condusse a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:



0,2127 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0910 gr. di H₂O e 0,4423 gr. di CO₂.

« Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₂₄ H ₂₂ N ₆ O ₇
C	56,71	56,91
H	4,75	4,35

« Certamente anche l'anidride ftalica (1) ed il cloruro di benzoile (2) cimentati in opportune condizioni con la trimetildiidrochinolina, sarebbero capaci di fornire composti analoghi a quelli che E. Fischer ottenne partendo dal metilchetolo. Io credo però che le reazioni sopra citate siano sufficienti per stabilire in modo sicuro l'analogia di comportamento della diidrochinolina da me studiata, con quello degli indoli ».

Chimica. — *Azione dell'etilenediammina sopra alcuni acidi bicarbossilici* (3). Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Nella Nota in cui ho descritto l'azione della etilenediammina sopra le anidridi di acidi bicarbossilici ho fatto un cenno intorno ad un lavoro di A. Mason (4), eseguito fin dal 1887, sull'azione dell'etilenediammina sull'acido suc-

(1) Liebig's Annalen 242, 381.

(2) Berl. Berichte XX, 815.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.

(4) Chem. Soc. 28, p. 10.