

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« Introducendo questo valore di $\frac{\partial W}{\partial u}$ nella (2), troviamo subito

$$(13) \quad \frac{1}{\sqrt{eg}} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial u} = k;$$

questa esprime che la curvatura geodetica delle linee sferiche u è costante, cioè che queste linee sono cerchi minori di egual raggio. Ne segue che le superficie cercate hanno le linee di curvatura u piane e i loro piani tagliano sotto il medesimo angolo la superficie.

« Inversamente, preso sulla sfera un sistema ortogonale (u, v) di cui le u siano cerchi minori di egual raggio, basterà secondo le (12), (13) porre

$$W = V \sqrt{g},$$

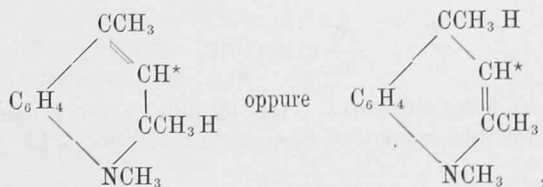
dove V è funzione arbitraria di v , e la superficie così definita in coordinate tangenziali godrà della proprietà richiesta.

« Le superficie ora considerate stanno in una notevole relazione colle superficie Φ e si presentano insieme ad esse nella teoria dei sistemi tripli ortogonali. Presa infatti una superficie Φ , se si fa uscire da un suo punto P , normalmente a Φ , una curva C nel piano condotto per O e per la normale in P alla superficie, ne risulta individuato un sistema triplo ortogonale in cui le superficie di una serie sono altrettante superficie Φ aventi per traiettorie ortogonali delle curve piane, i cui piani passano pel punto fisso O ⁽¹⁾.

« Le superficie delle altre due serie appartengono allora alla classe considerata nel presente paragrafo ».

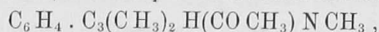
Chimica. — *Sulla costituzione delle idrochinoline, considerazioni ed esperienze intorno alla struttura dei nuclei azotati.* Nota del Socio G. CIAMICIAN e di G. BOERIS.

« Le ricerche eseguite in questi ultimi anni dal dott. Ferratini hanno dimostrato in modo non dubbio, che la base ottenuta da E. Fischer nella metilazione degli indoli è realmente una diidrochinolina trimetilata. Il Ferratini ha provato inoltre, che questo interessante composto, cui spetta una delle due seguenti formole:

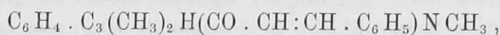


(1) Cf. *Lezioni* pag. 477.

in virtù dell'atomo d'idrogeno indicato coll'asterisco, possiede ancora proprietà indoliche, perchè dà alcune delle reazioni che E. Fischer ha eseguito col α -metilindolo. Queste analogie di comportamento si manifestano chiaramente quando si fa agire sulla diidrotrimetilchinolina il cloruro di diazobenzolo, l'aldeide benzoica e soprattutto l'anidride acetica. In quest'ultimo caso si produce un derivato acetilico, che non può avere altra costituzione che la seguente



il quale corrisponde per modo di formazione e caratteri ai chetoni provenienti dagli indoli e dai pirroli. Coll'idrossilammia veramente e colla fenilidrazina non reagisce, ma dà però il prodotto di condensazione coll'aldeide benzoica, una *cinnamildiidrotrimetilchinolina*:



ciò che ugualmente prova la sua natura chetonica (1).

* Per ottenere questo corpo è necessario impiegare potassa molto concentrata. Noi abbiamo bollito per circa un'ora 2 gr. del derivato acetilico con 2 gr. di aldeide benzoica e 25 c. c. di potassa della densità 1,27. L'olio giallo bruno, che galleggia sul liquido alcalino durante la ebollizione, si solidifica col raffreddamento e costituisce il prodotto cercato. Per purificarlo lo si fa cristallizzare prima dall'alcool e poi dall'acetone. Così s'ottengono bellissime tavole quadrangolari, d'un colore giallo ranciato, che si rammolliscono verso i 150° e fondono a 152-153°. All'analisi si ebbero numeri conformi alla suindicata formola.

gr. 0,2160 di sostanza dettero gr. 0,6572 di CO₂ e gr. 0,1406 di H₂O.

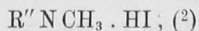
* In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₂₁ H ₂₁ NO
C	82,98	83,17
H	7,23	6,93

* La cinnamildiidrotrimetilchinolina è solubile nell'alcool e nell'acetone, solubilissima nell'etere acetico e nel benzolo, nell'etere si scioglie meno facilmente ed è pochissimo solubile nell'etere petrolico.

* Prima di passare alla discussione sui caratteri delle diidrochinoline, che, come si vedrà, presentano un notevole interesse dal punto di vista di alcune questioni, che oggi si agitano in chimica organica, diremo di un'esperienza, che abbiamo eseguito col *jodidrato della diidrotrimetilchinolina*.

* È noto che i jodidrati delle basi terziarie della forma ad es.

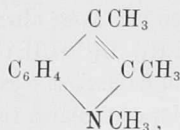


(1) Il dott. Adolfo Ferratini, che con tanto buon successo s'era occupato fin'ora di questi studi, ha dovuto in quest'anno, nell'interesse della sua carriera, abbandonare il mio laboratorio. Perciò ho ripreso, assieme al dott. Boeris, il lavoro lasciato interrotto dal Ferratini.

G. CIAMICIAN.

(2) Ved. Herzig e Meyer, Berichte, 27, 319.

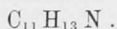
perdono col riscaldamento joduro metilico e diventano secondarie. Se si riscalda il jodidrato suindicato oltre al suo punto di fusione, si elimina del pari joduro di metile, ma non si ottiene, come si avrebbe potuto credere, la diidrodimetilchinolina secondaria, ma bensì il *trimetilindolo*;



di Degen (1).

* L'esperienza venne eseguita nel seguente modo: 50 gr. del jodidrato vennero distillati a bagno di lega in porzioni di 10 gr. per volta in un palloncino in una corrente di anidride carbonica. Da principio passa il joduro metilico e poi un olio giallo, denso, che all'aria arrossa; da questo si deposita poi, in quantità non molto rilevante, una materia cristallina priva di colore, che si ritrova pure sulle pareti del collettore. Trattando tutto con acqua i cristalli si sciolgono, e distillando in corrente di vapore acqueo, passa il joduro metilico; l'olio è troppo poco volatile e rimane perciò indietro. Per separarlo dall'acqua si estrae con etere, si secca la soluzione con potassa deacquificata e si distilla. Passa fra 275° e 290°, ma la maggior parte (13 gr.) distilla fra 275° e 283°. Questa frazione ridistillata, dette il punto di ebollizione fra 278°-279°, che corrisponde a quello indicato dai citati autori.

* L'analisi dette numeri concordanti colla formola del trimetilindolo:



gr. 0,1976 di sostanza dettero gr. 0,6010 di CO₂ e gr. 0,1488 di H₂O.

* In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	82,95	83,02
H	8,37	8,18

* Per stabilire con maggior sicurezza l'identità del composto da noi ottenuto, col trimetilindolo, abbiamo preparato anche il *picrato*, trattandolo con una soluzione benzolica satura a caldo di acido picrico. Del liquido intensamente colorato in rosso bruno, si separano aghi d'un rosso granata, che ricristallizzati ripetutamente dal benzolo, fondevano a 150°, conformemente al punto di fusione indicato dal Degen.

* Una determinazione d'azoto ne confermò la formola:



gr. 0,2030 di materia svolsero c. c. 25,6 d'azoto, misurati a 23°,4 ed a 754 mm.

(1) Liebig's, Annalen 236, 160.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	14,18	14,44

« Restava ancora a determinare la natura della sostanza cristallina, che si forma assieme al trimetilindolo. Essa rimane sciolta nel liquido acquoso, da cui quest'ultimo venne estratto con etere. Trattando la soluzione con potassa e distillando con vapore passa un'olio, che ha la proprietà della diidro-trimetilchinolina. Tutto quindi faceva supporre che i detti cristalli non fossero altro che il jodidrato inalterato di questa base e realmente le ulteriori ricerche confermarono in fine questa supposizione. Però c'è un fatto che da principio la rendeva inverosimile e faceva credere, che la base così riottenuta fosse diversa dalla ordinaria: mentre la base preparata direttamente dagli indoli arrossa all'aria colla massima facilità, quella riottenuta nel modo indicato, anche stando esposta a lungo all'aria non arrossa sensibilmente. Noi l'abbiamo trasformata nuovamente nel jodidrato, ma questo, cristallizzato dall'alcool, mostrò il punto di fusione 253° e la composizione dell'ordinario jodidrato di diidrotrimetilchinolina.

gr. 0,1878 di materia dettero gr. 0,3266 di CO₂ e gr. 0,0962 di H₂O.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₅ N.HI
C	47,43	47,84
H	5,69	5,31

« Anche il picrato aveva il punto di fusione 148° ed i caratteri di quello della base ordinaria.

« In fine per eliminare ogni dubbio sull'identità dei due prodotti abbiamo pregato il prof. G. B. Negri di Genova a voler comparare la forma cristallina dei rispettivi jodidrati, che egli trovò essere anche cristallograficamente identici. Sembra dunque che la diidrotrimetilchinolina possa perdere la proprietà di arrossare all'aria, oppure che l'arrossamento sia alle volte impedito dalla presenza di qualche sostanza, che a noi potrebbe essere sfuggita.

« Ecco i risultati delle misure, che il prof. Negri gentilmente ci ha comunicato. Pel jodidrato della diidrotrimetilchinolina, riottenuto nella distillazione egli trovò:

sistema cristallino: trimetrico

$$a : b : c = 1,3558 : 1 : 0,5984$$

« Forme osservate: (210), (110), (101), (111), (121).

« Combinazioni: (210), (111)
(210), (110), (111)
(210), (110), (111), (121), (101):

angoli	misurati		calcolati	n
	limiti	medie		
210:2 $\bar{1}$ 0	68°,10' — 68°,21'	68°,16'	*	6
111: $\bar{1}\bar{1}$ 1	73, 7 — 73, 21	73, 16	*	4
210:111	55, 38 — 55, 51	55, 44	55°,46'	3
210:1 $\bar{1}$ 1	88, 36 — 88, 44	88, 40	88, 38	3
111:1 $\bar{1}$ 1		57, 22	57, 24	1
111: $\bar{1}$ 11		41, 28	41, 29	1
110:111		53, 22	53, 22	1
210:110	19, 15 — 19, 43	19, 33	19, 27	6
110: $\bar{1}$ 10		72, 44	72, 49	1
121: $\bar{1}\bar{1}$ 1		40, 56	41, 08	1
121:210		49, 45	50, 14	1
121:111		18, 31	18, 54	1

* I cristalli ottenuti da soluzioni alcoliche mostrano costantemente la prima combinazione di frequente con abito prismatico e con le faccie di (111) di estensione assai variabile anche nello stesso cristallo. Talvolta sono laminari secondo una faccia di (210). I cristalli avuti da soluzioni acquose, allungati secondo [001], e laminari per la predominanza di 2 faccie parallele di (210), presentano frequente il prisma (110) e rarissime volte le forme (121), (101) subordinate. L'ultima forma fu determinata dalla zona [111:1 $\bar{1}$ 1] e da misure approssimate con (111). In generale le faccie sono lisce, piane, di rado poliedriche e riflettono al goniometro immagini perfette.

* I cristalli sono trasparenti brillanti. Sfaldatura quasi perfetta secondo (100).

* Il piano degli assi ottici e parallelo a (001); la bisettrice acuta negativa parallela a [100], quindi la formula ottica è: \bar{a} c b; dispersione energetica $\rho < v$. — Con una lamina di sfaldatura (100) determinai:

$$2\Sigma_a = 57^\circ,16' \text{ (rosso)} \quad ; \quad 2\Sigma_a = 64^\circ,12' \text{ (verde)}$$

* In un cristallo col prisma 210:2 $\bar{1}$ 0 = 68°.22', misurai:

$$\delta_\beta = 67^\circ,18' \text{ (rosso)} \quad ; \quad \delta_\gamma = 68^\circ,02' \text{ (rosso)}$$

dai quali dati si calcola:

$$\beta = 1,6483 \quad ; \quad \gamma = 1,6526$$

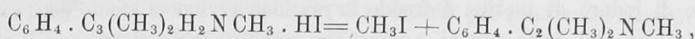
Dai valori di β e di $2\Sigma_a$ si ha: $2V_a = 33^\circ,48'$ (rosso).

La temperatura durante le osservazioni si mantenne fra 20 e 22°.

« Il jodidrato della base ottenuta direttamente dal metilchetolo dette i seguenti valori, da cui risulta evidente l'identità dei due prodotti:

angoli	limiti	misurati		calcolati (1)	n
		medie			
[210:2 $\bar{1}$ 0]:[210:1 $\bar{1}$ 1]	125°,43' — 126°,42'	126°,20'		126°,37'	4
[210:110]:[210:111]	103, 30 — 104, 52	103, 50		103, 54	8
210:111		55, 29		55, 46	1

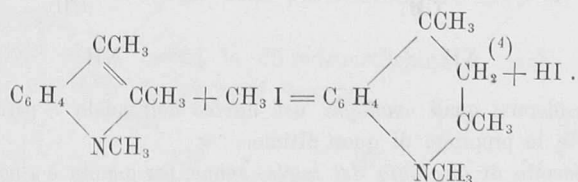
« La reazione che avviene riscaldando il jodidrato di diidrotrimetilchinolina è dunque inversa a quella per cui questa base prende origine dagli indoli:



ed è senza dubbio lo stesso atomo di carbonio, che era entrato nel nucleo pirrolico per trasformarlo in piridico, quello che, nel processo di scissione, esce nuovamente allo stato di joduro di metile.

« Questa reazione presenta un certo interesse, perchè in nessun caso s'era osservato fin'ora una così completa trasformazione di un derivato della chinolina in un composto indolico. Il rendimento di trimetilindolo è così soddisfacente, che questo è forse il miglior mezzo per prepararlo. Dobbiamo però osservare che il prodotto, sebbene abbia l'esatto punto di ebollizione, arrossa intensamente il fuscello d'abete intriso d'acido cloridrico. Siccome il trimetilindolo sintetico (2) non dà questa reazione, è probabile che essa derivi dalla presenza di qualche altro derivato indolico, che si formerebbe in piccolissima quantità.

« Il trimetilindolo si combina, naturalmente, col joduro di metile per rigenerare il jodidrato di diidrotrimetilchinolina. Fischer e Meyer (3) hanno dimostrato, che questa base si origina ugualmente, partendo dai diversi indoli monometilati e bimetilati; nel caso presente la trasformazione chinolinica si manifesta nella sua maggiore semplicità, tanto che essa simula perfettamente l'ordinario passaggio di un'ammina terziaria al corrispondente jodometilato:



(1) In funzione delle costanti suindicate.

(2) Liebig's. Annalen 236, 161.

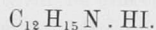
(3) Berichte, XXIII, 2628.

(4) Essendo ancora incerta la posizione del doppio legame, in questa formola s'è lasciato il gruppo CH₂, invece di mettere = CH — CHCH₂ —.

Si può anzi ammettere, che il joduro metilico si unisca al trimetilindolo sa-
lificandolo, ma che poi, per la speciale natura del residuo pirrolico, avvenga
subito la trasformazione in diidrochinolina. — Il senso in cui la reazione si
compie dipende unicamente dalla temperatura, in modo che si potrebbe par-
lare anche qui di un processo di dissociazione analogo a quello dei jodome-
tilati delle basi terziarie. Anzi a questo proposito giova notare, che se si ri-
scalda il jodidrato di diidrotrimetilchinolina in tubo chiuso, impedendo così
la eliminazione del joduro metilico, non si forma il trimetilindolo.

« Per seguire sperimentalmente la rigenerazione del jodidrato di diidro-
trimetilchinolina, abbiamo chiuso in un tubo 2 gr. di trimetilindolo con un
eccesso di joduro di metile. A freddo la reazione avviene a stento però sembra
incominciare, del tutto non si compie che a 100°. Dopo alcune ore di riscaldamento
si trova nel tubo un ammasso di minuti cristalli, che liberati dal
joduro di metile e purificati dall'alcool ed etere, fondevano a 253°.

« All'analisi dettero i numeri richiesti della formola:



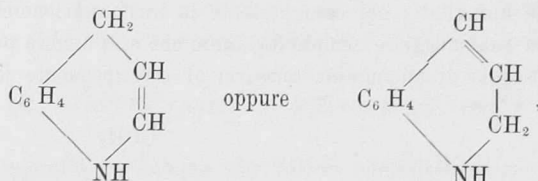
0,2090 gr. di sostanza dettero 0,3684 gr. di CO_2 e 0,1065 gr. di H_2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	48,07	47,84
H	5,66	5,31

« La base messa in libertà arrossava all'aria normalmente.

« Se si chiede quale sia la ragione del rimarchevole comportamento
chimico delle diidrochinoline, le quali, benchè di costituzione chinolinica,
hanno caratteri comuni agli indoli, la risposta, secondo noi, può essere sem-
plicemente questa: le diidrochinoline della forma (1):



sono da considerarsi quali *omologhi nel nucleo* dell'indolo e perciò possie-
dono in parte le proprietà di quest'ultimo.

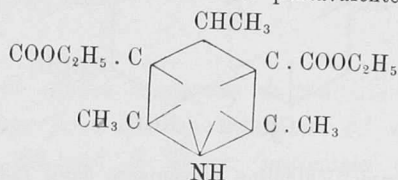
« Il concetto di *omologia del nucleo* venne, per quanto è a nostra cono-
scenza, sviluppato per la prima volta da uno di noi nel 1885 (2), per defi-
nire le relazioni, allora scoperte, che passano fra la pirrolidina e la piperi-

(1) Le diidrochinoline fondamentali non sono note, si conosce soltanto un polimero
di costituzione ancora dubbia.

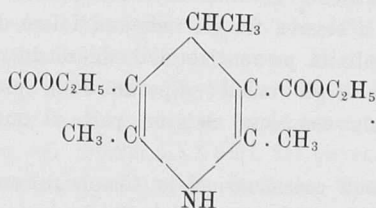
(2) Gazzetta chimica 15, pag. 253.

dina; la stessa idea fu poi, molto più tardi, espressa col nome di *omologia aliciclica* dal Bamberger (1), per indicare relazioni, perfettamente analoghe, ch'egli dimostrò esistere fra i diidroindoli e le tetraidrochinoline.

« L'omologia nel nucleo può, fino ad un certo punto, essere, come s'è detto, invocata anche per spiegare le proprietà indoliche della diidrotrimetilchinolina e già nella citata memoria del 1885, uno di noi, suppose, che le diidropiridine potessero avere caratteri simili a quelli del pirrolo. L'identico concetto è, a nostro avviso, contenuto, senza esprimerlo con un nome, nella osservazione del Bamberger, secondo cui l'*etere diidrocollidindicarbonico* di Hantzsch sarebbe da considerarsi come un composto di indole pirrolica. Bamberger (2) trae partito di questo ravvicinamento per mettere in rilievo i vantaggi delle sue formole centriche coll'azoto pentavalente:

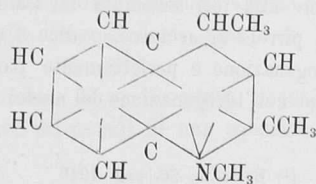
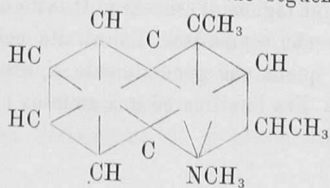


noi crediamo invece, che le proprietà di questo corpo, quale omologo nel nucleo d'un derivato pirrolico, trovino sufficiente spiegazione anche nella formula ordinaria:



« Considerando le diidrochinoline quali omologhi nel nucleo degli indoli e, per restare al caso speciale da noi esaminato, considerando segnatamente le proprietà della diidrotrimetilchinolina, sorgono nuovi argomenti atti a combattere l'ipotesi di Bamberger sulla pentavalenza dell'azoto nei nuclei pirrolici ed indolici.

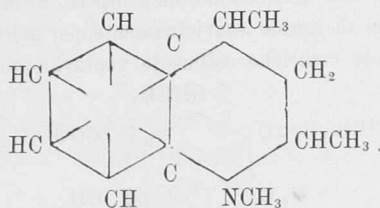
« Secondo questa ipotesi la diidrotrimetilchinolina sarebbe da rappresentarsi con una delle due seguenti formole:



(1) Berichte, 24, 1897.

(2) Berichte, 24, 1763.

le quali rendono conto delle proprietà indoliche del composto, ma stanno in aperta contraddizione col suo carattere *decisamente basico*, perchè qui non si tratta, come nei pirroli e negli indoli, di una funzione debolmente alcalina, che si manifesta a stento, ma di un'alcaloide vero e proprio come qualunque altro. È ciò non è tutto: la grande differenza di alcalinità, che si riscontra fra pirrolo e pirrolina ed indolo e diidroindolo, alla quale il Bamberger (1) attribuisce tanta importanza da considerarla, come sembra, quale fatto principale in sostegno delle sue vedute, non si ritrova più fra la diidrotrimetilchinolina ed il suo derivato biidrogenato:



« La tetraidrotrimetilchinolina proveniente dagli indoli, che ha tutti i caratteri delle chinoline tetraidrogenate, sarà certamente base più energica del composto biidrogenato, ma non c'è nessun salto nel grado della alcalinità, mentre le formole centriche, coll'immino tetravalente, lo farebbero supporre uguale a quello che si osserva fra gli indoli ed i loro derivati biidrogenati. A nostro avviso, l'alcalinità pronunciata della diidrotrimetilchinolina, rispetto a quella debolissima degli indoli, dipende dalla presenza del radicale $—CHCH_3—$, il quale compensa in gran parte il carattere negativo del nucleo indolico.

« Con le precedenti considerazioni io (Ciamician) credo di avere risposto anche all'ultima obbiezione sostenuta dal Bamberger contro di me, in appoggio della sua ipotesi, perchè egli stesso ammette, che la difficoltà di ottenere sali coi derivati del pirrolo e dell'indolo non è un'argomento decisivo in suo favore (2). Molto meno lo è, naturalmente, quello che si riferisce al contegno di questi corpi coi joduri alcoolici (3). Le esperienze descritte in questa Nota danno la necessaria spiegazione in proposito.

« Io credo del resto, che non era mestieri di nuove esperienze per togliere alla tesi sostenuta dal Bamberger ogni ragione d'esistenza. Il fatto che nel pirrolo si accresce, e dico s'accresce e non comparisce, l'alcalinità colla idrogenazione è perfettamente parallelo a quelli che generalmente si osservano nell'idrogenazione dei nuclei aromatici. Fra l'anilina ed una ammina ali-

(1) Berichte, 26, pag. 1946.

(2) Ibid.

(3) Liebigs, Annalen, 273, pg. 377-378.

fatica c'è una differenza di caratteri, che nessuna formola di struttura può spiegare; sarebbe veramente tempo, che i chimici si persuadessero, che con le sole formole di struttura non si può dare ragione della funzione chimica dei composti, perchè da esse non si deve pretendere di più di quello che possono dare. Io accetto perciò assai volentieri le vedute di W. Marckwald⁽¹⁾, il quale con buon successo si adopera a combattere le formole centriche e diagonali, che non hanno fatto progredire d'un passo la questione intorno all'intima struttura del benzolo e dei composti fenociclici in genere. Anche dalle recenti pubblicazioni di Brühl⁽²⁾ risulta, che la formola di Kekulé è quella che meno artificiosamente rende ragione dei fatti: è necessario però persuadersi una volta per sempre, che i doppi legami possono avere in differenti composti caratteri diversi ».

Geometria. — *Della equazione di condizione pei parametri dei sistemi di superficie, che appartengono ad un sistema triplo ortogonale.* Nota del prof. G. RICCI, presentata dal Corrispondente E. PADOVA.

« Il signor Lilienthal, nel fascicolo 4°, ultimamente pubblicato del volume 44° dei *Mathematische Annalen*, partendo dalla teoria generale delle congruenze di linee, ha dato sotto nuova forma la equazione, che esprime la condizione necessaria e sufficiente perchè un sistema di superficie di parametro dato ρ faccia parte di un sistema triplo ortogonale. Come quella data dal sig. Weingarten nel volume LXXXIII del *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, questa nuova forma ha il vantaggio che per essa scompare dalla equazione, di cui si tratta, la irrazionalità, che si presenta naturalmente quando la equazione stessa non è che la espressione diretta della condizione necessaria e sufficiente perchè uno dei due sistemi di linee di curvatura delle superficie ρ risulti delle traiettorie ortogonali di un altro sistema di superficie.

« La ricordata pubblicazione del sig. Lilienthal mi induce a far conoscere alcuni risultati, a cui sono giunto da molto tempo proseguendo, pel caso speciale di tre variabili, le ricerche generali, che formano l'oggetto della Memoria da me inserita nel Tomo XII della Serie 2ª degli *Annali di Matematica pura ed applicata*.

« Questi risultati non sono che l'estensione di quello citato, dovuto al sig. Weingarten, al problema degli integrali ortogonali di una equazione li-

(1) Liebigs Annalen 274, pag. 331 e 279, pag. 1.

(2) Berichte, 27, pag. 1065.