

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

al tubo, come pure la rendeva più oscura il sistema composto d'una lastra di rame ed otto foglie di stagno.

Riscontrai in appresso che una lastra di rame equivaleva a quattro d'alluminio, ma che otto foglie di stagno erano alquanto più trasparenti: e non mi fu possibile notare una differenza fra l'effetto d'una sola lastra di rame e quello di due d'alluminio unite a quattro foglie di stagno. Questi risultati sono in armonia coi precedenti.

Mi sono assicurato altresì che l'effetto esercitato dai suddetti sistemi di due metalli non muta al mutare dell'ordine col quale essi metalli sono successivamente attraversati dai raggi X: e questa prova non si giudicherà superflua, se si pensa che taluno propende a ritenere che non si tratti di semplice trasmissione più o meno indebolita; ma di assorbimento susseguito da nuova emissione di raggi X, diversi dai raggi incidenti che loro darebbero origine.

Chimica. — *Azione dei joduri alcoolici sugli indoli e comportamento delle basi risultanti.* Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di GIOVANNI BOERIS.

Le ricerche che descriviamo nella presente Nota furono eseguite già nello scorso anno, ma non le abbiamo pubblicate fin'ora per le grandi difficoltà che presenta lo studio delle basi che derivano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. Queste difficoltà, di cui tratta una Nota pubblicata recentemente da uno di noi assieme al dott. Piccinini (¹), non possono dirsi del tutto eliminate, ma avendo ora almeno un'esatta conoscenza della loro indole, sarà più facile evitare nuovi errori.

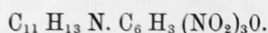
Le esperienze di cui faremo parola sono la continuazione di quelle che abbiamo pubblicato due anni fa sullo stesso argomento (²). Noi abbiamo dimostrato allora che il jodidrato della trimetildiidrochinolina dà per distillazione secca joduro di metile e trimetilindolo. Questa scomposizione però non è netta, perchè assieme al trimetilindolo si ottiene un prodotto alcalino, da cui noi non avevamo potuto separare che la base primitiva; tuttavia, siccome il detto prodotto all'aria non arrossava, abbiamo già allora espresso il dubbio che oltre alla diidrotrimetilchinolina inalterata vi potesse essere qualche altro composto, che, per la piccola quantità in cui si forma, non avevamo potuto riconoscere. Avendo ripreso, in seguito, lo studio di questa reazione con una maggiore quantità di materiale, siamo ora in grado di dare notizie più complete intorno ai prodotti che in essa si formano.

(¹) Questi Rendiconti, Serie V, vol. 5°, II, pag. 51.

(²) Gazzetta chimica, 24, vol. II, pag. 301.

Noi abbiamo distillato il jodidrato di diidrotrimetilechinolina nel vuoto in porzioni di 25 gr. per volta. L'olio denso giallo, disseminato di cristalli del jodidrato inalterato, che si ottiene anche conducendo lentamente l'operazione, venne lavato con acqua per eliminare il jodidrato, indi con acido cloridrico al 5 pcto. per togliere la parte alcalina e quindi ripreso con etere. L'estratto eterico, seccato con potassa venne, dopo l'eliminazione del solvente, distillato nel vuoto. Da 150 gr. di jodidrato si ottennero complessivamente 40 gr. di *trimetilindolo*, di cui abbiamo confermato nuovamente l'identità con quello preparato da Degen (1), mediante il caratteristico picrato. Questo forma bellissimi aghi di un rosso granato, che fondono a 150°.

L'analisi dette numeri concordanti colla formula



I 0,1870 gr. di sostanza dettero 0,3590 gr. di CO₂ e 0,0780 gr. di H₂O.

II 0,1680 gr. di sostanza svolsero 21,3 cc. d'azoto, misurati a 19,9° e 759 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₇
	I	II	
C	52,35	—	52,58
H	4,63	—	4,13
N	—	14,49	14,44

Il liquido acido, con cui venne estratto il trimetilindolo, dà per svaporamento un cloridrato cristallino. Con acido nitroso la sua soluzione si colora intensamente in giallo rossastro, mentre si separa un prodotto estraibile con etere, che dà la reazione delle nitrosammine. Il cloridrato in parola contiene quindi una base terziaria idrogenata completamente (colorazione giallo ranciata) ed una base secondaria.

Distillando il cloridrato con potassa si ottiene un olio d'odore chinolinico, più leggiero dell'acqua, che all'aria non arrossa. Per liberarlo completamente da tracce di trimetilindolo, venne sciolto nuovamente in acido cloridrico al 10 pcto. e la soluzione estratta con etere. Dal cloridrato purificato venne poi rimessa la base in libertà. Seccata con potassa, distilla, alla pressione di 15 mm., a 120°-125°. Da 150 gr. di jodidrato di trimetildiidrochinolina si ebbero così circa 5 gr. di prodotto basico.

Per separare le due sostanze in esso contenute, dopo varî tentativi, tutto il prodotto venne trattato con joduro di metile in tubo chiuso. La reazione incomincia già a freddo e si compie a 100°. Si ottenne così una massa cristallina (circa 8 gr.) che venne fatta cristallizzare dall'alcool e dall'acqua.

(1) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 236, pag. 160.

Si vide tosto trattarsi di un miscuglio di due sostanze, l'una cristallizzata in aghi che fondevano a 253°, l'altra in cristalli cubiformi che fondevano verso i 237°. Facendo soluzioni acquose od alcooliche non troppo concentrate, i due composti si depositano per lento svaporamento separatamente, tanto che si riesce a separarli meccanicamente colla pinzetta. In questo modo, ricristallizzando poi i due prodotti, si riesce ad ottenere allo stato di perfetta purezza quello che fonde a 253°. Quest'ultimo non è altro che il jodidrato di diidrotrimetilchinolina, come lo dimostrarono la sua composizione, il punto di fusione e la comparazione microcristallografica, eseguita gentilmente dal prof. G. B. Negri della R. Università di Genova.

All'analisi si ebbe il seguente risultato:

0,2616 gr. di sostanza dettero 0,4584 gr. di CO₂ e 0,1342 gr. di H₂O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₅ N.HI
C	47,79	47,84
H	5,70	5,31

Il jodidrato in parola s'è formato evidentemente dalla dimetildiidrochinolina secondaria per azione del joduro metilico.

L'altro composto, che fondeva verso i 237°, non trovavasi ancora allo stato di sufficiente purezza. Dall'ulteriore esame si vide ben tosto trattarsi di un vero joduro ammonico quaternario, non decomponibile dagli alcali caustici. Per purificarlo si trattò la sua soluzione acquosa con potassa e si distillò in corrente di vapore acqueo. Passò una base, che arrossava tosto all'aria, la diidrotrimetilchinolina terziaria, proveniente dal suo jodidrato, che trovavasi ancora mescolato in piccola quantità al joduro quaternario, e rimase indietro quest'ultimo, che, per raffreddamento, si separò cristallino in seno alla soluzione potassica. Cristallizzato dall'alcool, si ottenne in forma di laminette quadrangolari bianchissime, che si volatilizzarono senza fondere a 251°.

A questo carattere il detto composto venne tosto riconosciuto. Esso non era altro che il jodometilato di quella base, che fin'ora venne chiamata trimetil-tetraidrochinolina terziaria. Allo scopo di avere un nuovo termine di confronto, invece di analizzarlo, il joduro in parola venne trasformato nel corrispondente cloruro, mediante il cloruro argenteo, ed indi convertito in cloroplatinato. La soluzione acquosa del cloruro dà con acido cloroplatinico un precipitato di aghi minuti, colorati in giallo, che si decompongono verso i 208°. L'analisi dette numeri corrispondenti alla formula



0,3474 gr. di sostanza dettero 0,5030 gr. di CO₂ e 0,1682 gr. di H₂O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	39,49	39,64
H	5,38	5,08

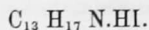
Siccome questo cloroplatinato non era ancora stato descritto, così un campione del jodometilato di trimetiltetraidrochinolina, preparato dal dottor Ferratini, venne trasformato nel corrispondente cloroplatinato e si ottenne l'identico prodotto, che fondeva, pure con decomposizione, a 208°.

Nella scomposizione del jodidrato di trimetildiidrochinolina si formano perciò, oltre al trimetilindolo, che costituisce il prodotto principale, piccole quantità della corrispondente base secondaria, per eliminazione del metile imminico, e poi, per un processo di riduzione, del pari piccole quantità della base idrogenata terziaria, considerata fin qui come la corrispondente trimetil-tetraidrochinolina.

In seguito a queste esperienze noi abbiamo tentato di stabilire se nella scissione del suddetto jodidrato il joduro metilico provenisse dal metile imminico oppure dalla trasformazione dell'anello chinolinico in quello indolico, ma i nostri tentativi non ci dettero risultati sicuri. Come si vedrà più avanti, la reazione può essere però interpretata in vario modo.

Azione del joduro etilico sul trimetilindolo.

Per ragioni che diremo più tardi era interessante conoscere il prodotto di trasformazione del trimetilindolo per azione del joduro etilico. Essendo noto dal lavoro di E. Fischer e Steche (1) che il joduro d'etile agisce sugli indoli in modo analogo al joduro metilico, era d'aspettarsi una base omologa alla diidrotimetilchinolina. Questa parte della previsione s'è realmente verificata ed il composto, che si ottiene in quantità quasi uguale a quella voluta dalla teoria, corrisponde alla formula



Per preparare questo corpo noi abbiamo fatto agire il joduro di metile tanto sul trimetilindolo proveniente dalla trimetildiidrochinolina, quanto su quello sintetico preparato col metodo di Degen (2). A tale scopo l'indolo venne riscaldato con un ugual peso di alcool etilico e con due volte e mezzo il suo peso di joduro d'etile in un'autoclave a 110° per 10 ore di seguito. Il prodotto risultante è una massa compatta cristallina, che, dopo avere eliminato a b. m. l'eccesso di joduro alcoolico di cui era imbevuta, venne fatta

(1) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 242, pag. 359.

(2) Ibid. 236, pag. 160.

crystallizzare direttamente dall'alcool. Si ottengono così facendo aghi minuti, quasi perfettamente bianchi, che fondono con decomposizione a 229°.

Le analisi dettero numeri corrispondenti alla suindicata formula.

- I 0,2018 gr. di sostanza dettero 0,3664 gr. di CO₂ e 0,1154 gr. di H₂O
 II 0,1972 gr. di sostanza dettero 0,3583 gr. di CO₂ e 0,1114 gr. di H₂O
 III 0,1510 gr. di sostanza dettero 0,2752 gr. di CO₂ e 0,0876 gr. di H₂O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per C ₁₃ H ₁₈ NI
	I	II	III	
C	49,52	49,55	49,70	49,52
H	6,35	6,28	6,44	5,71

L'ultima analisi venne eseguita col prodotto proveniente dal trimetilindolo sintetico.

Abbiamo determinato anche la quantità percentuale di joduro alcoolico, che la base perde per azione dell'acido jodidrico col metodo di Herzig e Meyer (¹), ed abbiamo ottenuto risultati analoghi a quelli avuti da questi autori pel jodidrato di diidrotimetilchinolina. La quantità di joduro alcoolico supera, cioè, quella richiesta per la eliminazione d'uno di questi gruppi e si avvicina a quella corrispondente a due.

- I 0,4243 gr. di sostanza dettero, in presenza di joduro ammonico, 0,4732 gr. di AgI.
 II 0,4538 gr. di sostanza, senza joduro ammonico, dettero 0,4634 gr. di Ag I.
 III 0,3400 gr. di sostanza, nuovamente con joduro ammonico, dettero 0,4308 gr. di Ag I.

In 100 parti:

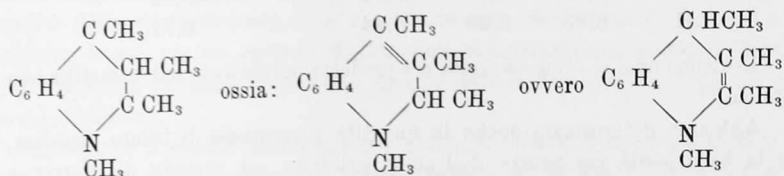
I	trovato		calcolato per	
	II	III	1 gruppo alcoolico	2 gruppi alcoolici
7,11	6,53	8,05	4,76	9,52

Il composto ora descritto avrebbe dovuto prestarsi a decidere la questione, se il joduro alcoolico, che si elimina per riscaldamento, provenisse dal radicale imminico o da un gruppo alcoolico staccatosi nella trasformazione del prodotto idrochinolinico in composto indolico. Nel caso attuale all'imminico doveva trovarsi il metile, mentre il radicale etilico era entrato nell'anello indolico per trasformare il trimetilindolo in una base omologa alla diidrotimetilchinolina. Queste, come altre analoghe esperienze, che noi abbiamo fatto in seguito ad un gentile invito del chiarissimo dott. I. Herzig, non ci dettero però risultati decisivi.

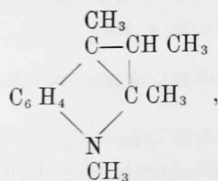
(¹) Monatshefte für Chemie, vol. 15, pag. 613.

Distillando in bagno di lega da saldare il jodidrato ora descritto abbiamo ottenuto una quantità di joduro alcoolico troppo piccola per poter risolvere la questione in modo sicuro ed anche il prodotto indolico (1 gr. da 15 gr. di jodidrato) era troppo scarso per riconoscerne la composizione. La reazione sembra essere assai complessa e lo è certamente assai più che nel caso del jodidrato di trimetildiidrochinolina.

Secondo il modo come venne fin ora interpretata la formazione delle basi idrochinoliniche provenienti dagli indoli, all'alcaloide ottenuto dal trimetilindolo per azione del joduro di etile avrebbe dovuto spettare una delle seguenti formule:



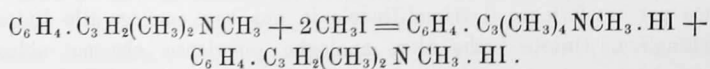
oppure secondo le vedute ultimamente esposte (1):



e ciò perchè, seguendo la supposizione di E. Fischer e Steche (2), era da presumersi che in questo caso fosse il gruppo etilico quello che direttamente determinava la metamorfosi chinolinica dell'anello indolico.

La costituzione della nuova base non può essere invece interpretata in questo modo per le seguenti ragioni.

Prima di tutto vogliamo ricordare che la diidrotrimetilchinolina dà origine per azione del joduro di metile ad una base pentametilata, descritta qualche anno fa da Zatti e Ferratini (3). In questo processo però, oltre al jodidrato della pentametildiidrochinolina, si forma anche il jodidrato dell'alcaloide primitivo, per cui si ha l'uguaglianza:

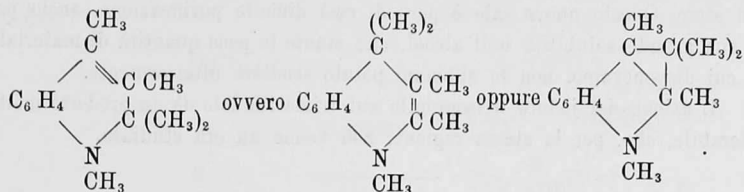


(1) Questi Rendiconti, serie 5^a, vol. V, II, pag. 50.

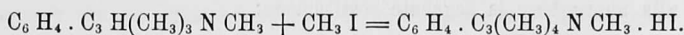
(2) Liebig's Annalen der Chemie, 242, pag. 359.

(3) Gazzetta chimica, 20, 711 e 21, 325.

Alla pentametildiidrochinolina sarebbe poi da attribuirsi, secondo le vedute fin qui in uso, una delle seguenti formole:



Ora è chiaro che così stando le cose, la base proveniente dal trimetilindolo, che si sarebbe detta una tetrametildiidrochinolina, avrebbe dovuto dare direttamente per azione del joduro di metile, e senza la formazione d'altri prodotti, la pentametildiidrochinolina di Zatti e Ferratini:



Inoltre poi, ammettendo che il joduro d'isopropile avesse un'azione analoga a quella dei joduri metilico ed etilico, era da supporre, che il primo trasformasse il trimetilindolo direttamente nel jodidrato di pentametildiidrochinolina, se a questa base poteva essere attribuita l'ultima delle tre soprastanti formole.

Noi abbiamo trovato che nè l'una, nè l'altra delle due reazioni ha corrisposto a queste supposizioni.

La così detta tetrametildiidrochinolina si comporta nella metilizzazione come la trimetildiidrochinolina, dando cioè il jodidrato della base impiegata, più quello del prodotto di ulteriore metilazione. Evidentemente dunque anche nella base proveniente dal trimetilindolo per azione del joduro etilico vi sono due atomi di idrogeno, che possono essere sostituiti dal metile. L'esperienza relativa venne eseguita nel seguente modo. Dal jodidrato sopradescritto venne posto l'alcaloide in libertà; esso è un olio privo di colore, che all'aria arrossa prontamente; a 21 mm. di pressione bolle a 128-130°. Scaldato con joduro di metile in eccesso in tubo chiuso per 3 ore a 100°, si converte in un ammasso di cristalli, i quali, dopo avere eliminato il joduro alcoolico, vennero sciolti nell'alcool bollente.

La parte meno solubile del prodotto, si separa tosto per raffreddamento e può essere ottenuta facilmente allo stato di perfetta purezza con ulteriori cristallizzazioni. Essa fonde a 229° ed è in tutto identica al jodidrato descritto più sopra.

0,2154 gr. di sostanza dettero 0,3910 gr. di CO₂ e 0,1220 gr. di H₂O.

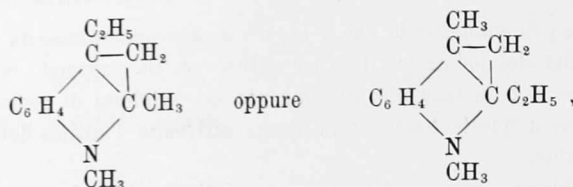
In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₁₃ H ₁₈ NI
C	49,52	49,52
H	6,29	5,71

Nei liquidi che restano indietro, dopo avere separato questo jodurato, è contenuta un'altra sostanza assai alterabile, che si ottiene per trattamento con etere. Questo nuovo sale è però di così difficile purificazione, anche per la sua grande solubilità nell'alcool, che stante la poca quantità di materiale di cui disponevamo, non lo abbiamo potuto studiare ulteriormente.

L'azione del joduro d'isopropile sul trimetilindolo dà un prodotto molto alterabile, che, per la stessa ragione, non venne fin ora studiato.

Queste reazioni dimostrano che nella metamorfosi prodotta dal joduro d'etile sul trimetilmetilindolo, non è il radicale etilico che determina direttamente la trasformazione dell'anello pirrolico in piridico. Accettando le formule proposte ultimamente da me e dal dott. Piccinini si potrebbe perciò dare alla nuova base la seguente costituzione:

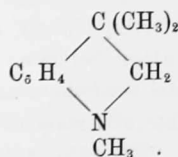


ed in queste formule sono contenuti i due atomi d'idrogeno sostituibili dal metile, come lo richiedono le esperienze ora menzionate.

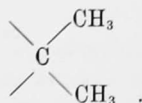
Io vorrei però in questa occasione esporre brevemente un altro concetto diretto a spiegare i fatti descritti in questa Nota e massime quelli contenuti nel lavoro eseguito assieme al dott. Piccinini.

La ragione principale per cui le formule di E. Fischer e di Ferratini dovettero abbandonarsi, sta nelle relazioni che si sono scoperte fra la base indolica idrogenata e la trimetilindolina.

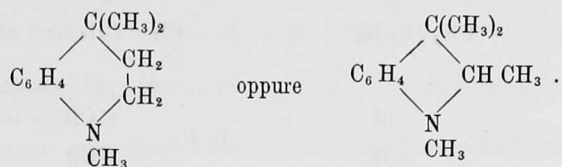
Accettando per questa la costituzione:



si dovette ammettere anche nella base idrogenata proveniente dagli indoli la presenza del gruppo:

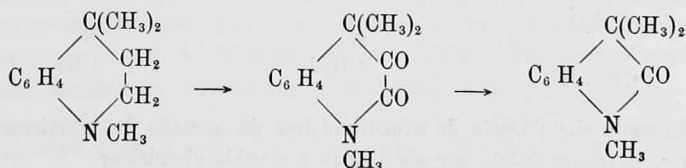


Io credo però che quest'ultima possa presentemente essere rappresentata ugualmente bene tanto con una che con l'altra delle due seguenti formule:



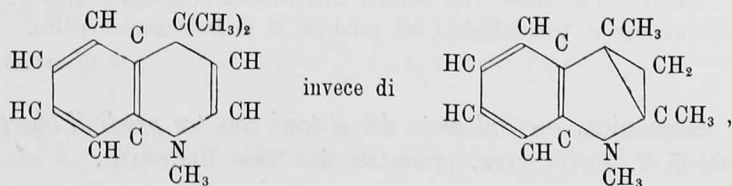
In entrambi i casi la base proveniente dal trimetilindolo sarebbe l'omologo diretto della *nββ*-trimetilindolina, soltanto che nel secondo si tratterebbe di una omologia ordinaria, nel primo invece d'omologia nucleare. Si sa però che sui caratteri chimici di un composto tale differenza di costituzione non esercita quasi nessuna influenza.

La formula chinolinica spiegherebbe, è vero, meno facilmente la formazione del *nββ*-trimetilindolinone, ma del resto un passaggio come il seguente:



non è del tutto improbabile, massime se si ammette che nell'ossidazione l'anello si apra, per la formazione di carbossili, per poi richiudersi nuovamente.

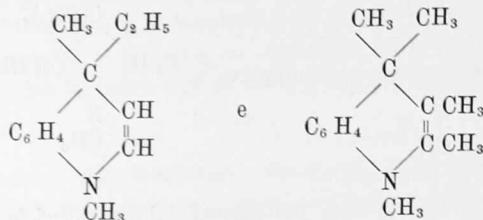
Accettando per la base indolica idrogenata la formula della *nyy*-trimetiltetraidrochinolina, ne viene per l'alcaloide primitivo, la trimetildiidrochinolina, la seguente:



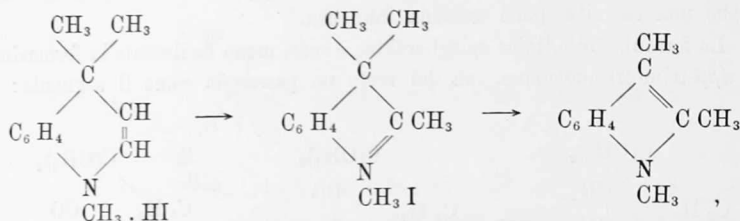
che è la formula ultimamente proposta.

Presentemente non è possibile decidere quale di queste due formule sia da preferirsi e su ciò porteranno nuova luce le ulteriori ricerche.

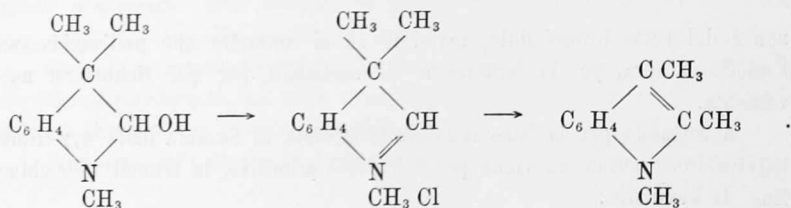
Secondo la prima delle due formule, la base ottenuta dal trimetilindolo per azione del joduro d'etile e la pentametildiidrochinolina sarebbero da scriversi nel seguente modo:



In fine, alla scissione del jodidrato di diidrotrimetilchinolina potrebbe darsi la seguente interpretazione:



tenendo conto che l'idrato di trimetilindolina dà, secondo le esperienze di Brunner, il trimetilindolo per ebollizione con acido cloridrico:



Naturalmente anche colla formola trimetilica si spiega facilmente la trasformazione in trimetilindolo del jodidrato di diidrotrimetilchinolina.

G. CIAMICIAN.

Meccanica. — *Sul moto dei sistemi con tre gradi di libertà.*

Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Oggetto di questa Nota si è lo studio dei sistemi materiali S a legami indipendenti dal tempo e con tre gradi di libertà, per cui, quando non agiscono forze, sussistono i tre integrali delle aree. Io mostrerò che tali ipotesi permettono di caratterizzare la natura della forza viva T e conducono a sta-