

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

in un recipiente a fondo d'alluminio pieno d'acqua. È bene che il ditale tocchi il fondo del recipiente.

Gli effetti ottenuti con tubi così costruiti sono assai notevoli. Per esempio, adoperando un rocchetto il quale colla corrente di 15 Ampère ed un interruttore a mercurio producente 10 o 12 interruzioni al secondo, dava scintille di 8 c. fra sfere d'ottone di 4 c., ho ottenuto colla posa di 120 secondi su una lastra distante 12 c. dal tubo, un'ombra nettissima delle ossa della mia mano. L'ombra d'un feto di 4 mesi, fatta per incarico di un collega, riescì così netta, che esaminandola colla lente vi si scoprono assai minute particolarità, tanto che si direbbe che, almeno in corrispondenza alle parti dell'oggetto le quali durante la posa erano non troppo lontane dallo strato sensibile, la finezza dei dettagli non sia limitata che dalla granitura della preparazione fotografica.

Portando la corrente a 24 Ampère ho ottenuto delle belle fotografie delle ossa della mano con 10 a 20 secondi di posa, tenendo la lastra fotografica 10 c. dal tubo.

Tenendo poi la lastra a 7 c. soltanto, ho ottenuta un'ombra distinta delle ossa della mano, *con una unica interruzione di corrente*, ossia con *un' unica scarica*. Questa fotografia merita davvero di essere chiamata *istantanea*.

Aumentando ancora un poco la corrente induttrice nel rocchetto, le fotografie istantanee divengono perfette anche dal punto di vista dell'intensità; ma occorre aumentare un poco lo spessore delle pareti del tubo affinché possa resistere.

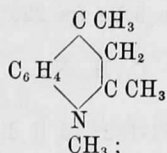
Questi tubi di semplice costruzione non si possono separare dalla pompa, se no la pressione interna cresce col tempo, e specialmente coll'uso, ciò che del resto si verifica spesso, quantunque assai lentamente, anche coi tubi usuali, tanto che gli effetti che essi danno non sono costanti. Col tubo unito alla pompa si ha il vantaggio di potere, prima di ogni esperienza, portare la pressione al suo miglior valore, e così avere sempre e con sicurezza l'effetto massimo.

Chimica. — *Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici* (1). Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e del dott. ANTONIO PICCININI.

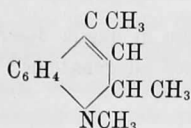
È noto che l'indolo o gli indoli metilati nel nucleo pirrolico per azione del ioduro di metile si trasformano in un alcaloide, al quale, in seguito alle

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

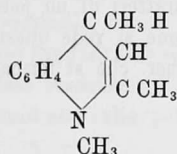
ricerche di E. Fischer ed a quelle eseguite in questo laboratorio dal Ferratini (1), dovrebbe competere la formula schematica



questa formula può essere intesa in vario modo e venne interpretata attribuendo alla base indolica una delle due seguenti costituzioni:



oppure



Per determinare la posizione del doppio legame, noi, in principio di quest'anno, abbiamo eseguito una serie di esperienze, di cui diamo un breve cenno nella presente Nota, rimandando ad una più estesa Memoria la dettagliata esposizione delle medesime.

Sottoponendo la base indolica all'ossidazione col permanganato potassico in soluzione alcalina o col bicromato potassico in soluzione solforica, si ottiene lo stesso prodotto; un composto ossigenato della formula



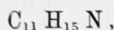
volatile col vapore acqueo, che, cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a 55-56°. Questa sostanza ha deboli proprietà basiche, tanto che viene asportata dal vapore acqueo dai liquidi acidi, ma è ancora base terziaria per un metile imminico. Sebbene non si combini coll'idrossilammina, essa si comporta coll'idrogeno nascente come un chetone, addizionando una molecola d'idrogeno.

Per riduzione con alcool e sodio si ottiene dal composto ora accennato un liquido oleoso, del pari assai debolmente alcalino, che in parte si solidifica e che, cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a 97-98°. La sua composizione corrisponde alla formula:

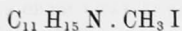


(1) Gazzetta chimica, 24, II, pag. 190.

In quest' ultima sostanza l'ossidrile, che essa evidentemente contiene, può essere sostituito facilmente coll' idrogeno. Di fatti scaldandola con acido jodidrico, saturo a 0°, e fosforo rosso a 150° in tubo chiuso, si ottiene, assieme a *trimetilindolo*, una base, che bolle fra 226° e 236°, della formola



il di cui *jodidrato* fonde a 181-182° ed il di cui *jodometilato* si volatilizza senza fondere a 204-205°. Quest' ultimo composto della formola



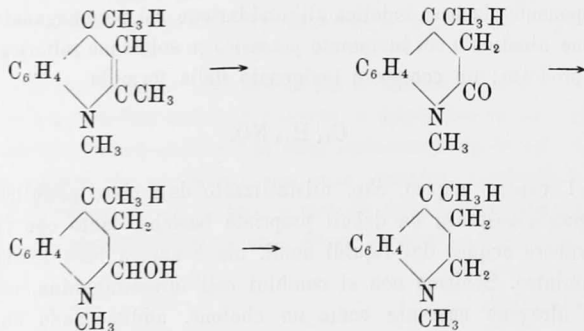
ha i caratteri di un joduro quaternario.

Come si vede questa base è l' omologo inferiore di quella descritta da E. Fischer, che si forma dall' alcaloide primitivo per idrogenazione :



a cui corrisponde un jodometilato, che si volatilizza senza fondere a 250-251°.

Prendendo per punto di partenza una delle due formole suaccennate, p. es. la seconda, bisognerebbe attribuire ai composti ora descritti la seguente costituzione :



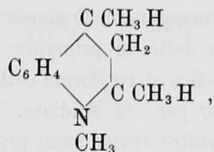
ed il prodotto finale dovrebbe essere la *n*-metiltetraidrolepidina, oppure la *n*-metiltetraidrochinaldina. I punti di ebollizione di questi due alcaloidi, che sono rispettivamente 255° e 247-248°, differiscono invece notevolmente da quello della base da noi ottenuta e si può dire che essa è diversa da entrambi.

Come si vede anche in questo caso si incontra una difficoltà analoga a quella rilevata da E. Fischer e Meyer⁽¹⁾ e poi dal Ferratini⁽²⁾ a proposito

(¹) Berichte 23, pag. 2633.

(²) L. c.

della base idrogenata derivante direttamente dagli indoli. L'alcaloide primitivo dà per idrogenazione una base, che dovrebbe essere identica ad una delle n-metiltetraidrodimetilchinoline e precisamente a quella della formola:



ma invece la base che si ottiene dagli indoli ha proprietà del tutto differenti. Per spiegare questo fatto il Ferratini ha invocato una isomeria geometrica, che in questo caso non poteva apparire inverosimile, perchè il composto contiene due atomi di carbonio asimmetrici. Tale supposizione sembrava necessaria, dal momento che dalla corrispondente base secondaria, il Ferratini poté ottenere realmente per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco, la $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina.

Nel nostro caso invece le difficoltà sono molto maggiori; l'alcaloide da noi ottenuto non conterrebbe che un solo atomo di carbonio asimmetrico, per cui sarebbe necessario ammettere un'isomeria geometrica di indole speciale, invocando ad es. l'asimmetria dell'azoto. Una tale ipotesi non sarebbe cosa nuova, perchè il Ladenburg ⁽¹⁾ credette necessario applicarla a certe isomerie da lui osservate nei derivati della piperidina, ma non potrebbe nel caso attuale ritenersi sufficientemente giustificata. Inoltre poi neppure i fatti sarebbero tali da renderla indispensabile.

Se col metodo di Herzig si cerca di convertire la base da noi ottenuta nel corrispondente alcaloide secondario, il metile imminico si elimina e si arriva ad una base che distilla fra 224° e 230°, diversa perciò pel suo punto d'ebollizione dalla tetraidrochinaldina e della tetraidrolepidina, il di cui cloridrato, per distillazione sulla polvere di zinco, dà $\alpha\beta$ -dimetilindolo ed una base chinolinica.

L'unica prova ritenuta decisiva per la natura chinolinica della base in questione era la formazione della $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina, per distillazione del cloridrato della base secondaria idrogenata sulla polvere di zinco. Ora, sebbene questa reazione abbia in molti casi dato risultati attendibili, pure per la sua indole pirogenica, non può essere ritenuta sempre assolutamente dimostrativa. Per queste ragioni noi abbiamo tentato di ottenere la $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina, dalla base secondaria proveniente dagli indoli, ossidandola, col metodo di Tafel, con acetato mercurico. La prova riuscì del tutto

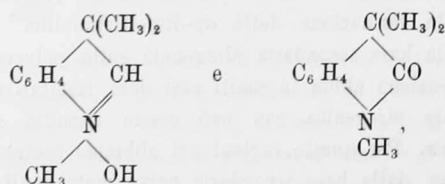
(1) Berichte 26, 854. — Vedi poi Marckwald, ibid. 29, 1293.

negativa; una parte del prodotto resta inalterata e l'altra si converte in una resina; mentre invece impiegando la corrispondente tetraidrodimetilchinolina sintetica la trasformazione in $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina avviene in modo completo. Inoltre noi abbiamo trovato che mentre la base idrogenata di origine indolica dà, per ossidazione col permanganato, lo stesso composto, fusibile a 55-56°, che si ottiene, come abbiamo detto in principio, dall'alcaloide primitivo, la tetraidrotrimetilchinolina sintetica si trasforma collo stesso trattamento in altri prodotti, che noi non abbiamo per ora studiato.

Questi fatti rendono a nostro avviso assai probabile, che le basi in questione non sieno geometricamente isomere e cioè di identica costituzione, tanto più che fin ora non ci è riuscito in nessun modo di trasformare l'una nell'altra.

Noi eravamo giunti a questo punto coi nostri studi, quando comparve un lavoro di K. Brunner⁽¹⁾ sulla condensazione indolica della isobutilidenmetilfenilidrazina. Proseguendo le sue belle ricerche sui derivati indolici che si possono ottenere dall'aldeide isobutirrica⁽²⁾, egli preparò per condensazione del metilfenilidrazone isobutirrico con cloruro di zinco in soluzione alcoolica un composto, che è identico a quello da noi ottenuto dal prodotto di ossidazione della base di E. Fischer per trattamento con alcool e sodio. Brunner dà il punto di fusione 95°, noi invece 97-98°. Da questa sostanza il nostro autore ebbe, per ossidazione col nitrato d'argento, il prodotto, che noi preparammo direttamente ossidando la base indolica. Anche per questo corpo noi abbiamo trovato un punto di fusione un po' superiore a quello indicato dal Brunner 55-56° invece di 50°. Per togliere ogni dubbio sull'identità dei prodotti da noi ottenuti con quelli descritti dal Brunner, abbiamo preparato il derivato bromurato, $C_{11}H_{12}Br_2NO$, e quello nitrico $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, e li abbiamo trovati perfettamente corrispondenti alle indicazioni che si trovano nel lavoro citato.

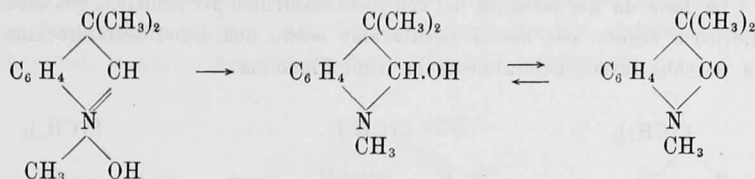
In base alla loro formazione ed in seguito al loro comportamento, il Brunner attribuisce a queste sostanze la seguente costituzione:



(1) Monatshefte für Chemie, 17, pag. 253.

(2) Ibid. 16, pag. 849.

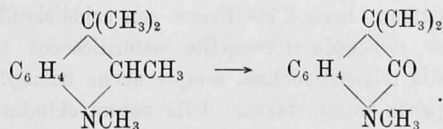
che noi riteniamo abbastanza giustificata. Si potrebbe ammettere naturalmente che il composto quaternario possa esistere anche in forma alcoolica :



massime per spiegare la sua formazione dal composto carbonilico per trattamento con alcool e sodio. La forma quaternaria serve ad intendere meglio la sua sintesi dalla isobutilidenmetilfenilidrazina e la salificazione.

Davanti a questi nuovi fatti la formola fin qui ammessa per rappresentare la costituzione delle basi che si ottengono dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici va modificata.

Tenendo conto del comportamento della base fin qui chiamata trimetil-tetraidrochinolina proveniente dagli indoli, nell'ossidazione, apparisce assai poco probabile che un simile derivato chinolinico venga in questo modo trasformato in trimetilindolinone e si è invogliati ad ammettere che la detta base invece di una tetraidrochinolina sia piuttosto un derivato d'un diidroindolo o indolina (1) :



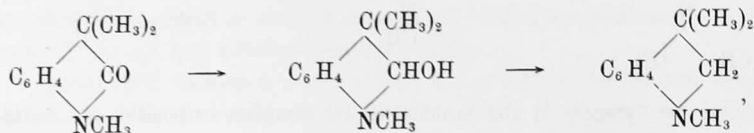
Le tetraidrochinoline sono omologhi nel nucleo dei diidroindoli o indoline e perciò si comprende benissimo, che nel loro comportamento chimico si riscontri molta somiglianza. Dall'altra parte ritenendo che la base idrogenata proveniente dagli indoli sia una tetrametilindolina, diventa evidente l'impossibilità di identificarla con una delle tetraidrotrimetilchinoline. Resterebbe è vero a spiegarsi la trasformazione della trimetilindolina in α -dimetilchinolina eseguita da Ferratini per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco :



(1) Per la nomenclatura vedi la citata Nota di Brunner: Monatshefte für Chemie, 17, pag. 274.

Ma qui si potrebbe invocare la trasformazione piridica dell'anello pirrolico e ricordare che assieme alla $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina si forma pure $\alpha\beta$ -dimetilindolo.

La base da noi ottenuta dal composto ossidrilico per riduzione con acido jodidrico e fosforo, che noi ci aspettavamo essere una dimetiltetraidrochinolina, sarebbe invece naturalmente la trimetilindolina:



dalla quale col metodo di Herzig si ottiene la corrispondente dimetilindolina, il di cui cloridrato per distillazione sulla polvere di zinco dà, oltre ad una base chinolinica, $\alpha\beta$ -dimetilindolo:

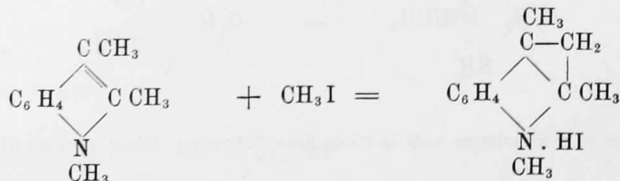


A questo proposito è da notarsi, che il composto ossidrilico stesso si trasforma in trimetilindolo colla massima facilità; come osservò il Brunner e come noi potemmo confermare, basta l'ebollizione con acido cloridrico concentrato. Per questa ragione, riducendo il composto ossidrilico con acido jodidrico si ottiene, assieme alla trimetilindolina, sempre anche trimetilindolo.

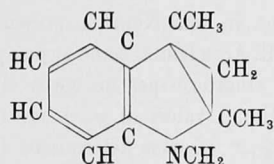
Accettando questa interpretazione della natura chimica dei composti in questione, resta naturalmente a risolvere l'altro problema non meno importante, cioè quello della struttura della base primitiva, che si forma per azione del joduro metilico sugli indoli.

Questa base, che fin ora venne considerata come una trimetildiidrochinolina, si forma dal trimetilindolo per azione del joduro metilico, per addizione del gruppo metilenico, CH_2 .

Ora, tenendo conto di tutti i fatti qui esposti, si potrebbe supporre, che la base, senza essere una diidrochinolina nel senso delle formole fin qui usate, corrisponda allo schema citato in principio di questa Nota, ammettendo che in luogo di un doppio legame essa contenga un anello trimetilenico:

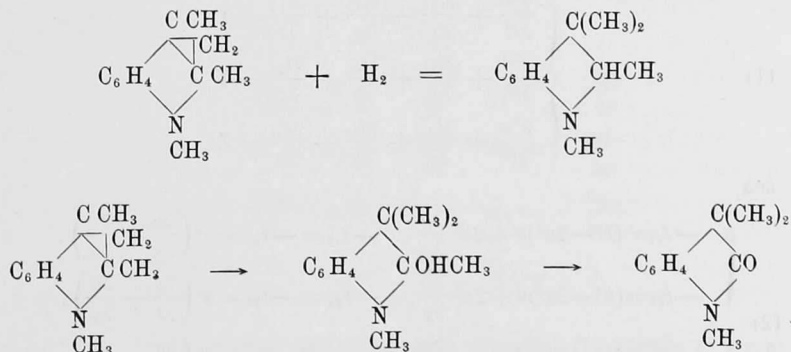


Tutte queste considerazioni noi le esponiamo qui con la *massima riserva*, perchè, come si vede, il problema presenta singolari difficoltà, e perchè i fatti finora noti non permettono ancora una definitiva soluzione del medesimo. Però già ora crediamo di poter fare osservare che la formola enunciata in via d'ipotesi, la quale naturalmente non è altro che la seguente:



non sta senza riscontro nella chimica organica moderna; l'esistenza del gruppo trimetileno viene ammessa in molti composti, come ed es. nel carone di Baeyer (1).

Supponendo poi, che tanto nella riduzione, che nella ossidazione di questa trimetildiidrochinolina di speciale costituzione, si apra il gruppo trimetileno in modo da lasciare illeso l'anello indolico, si spiegherebbe facilmente la natura indolinica dei prodotti a cui essa in tale guisa darebbe origine:



Lo studio dell'azione dei joduri alcoolici sugli indoli, si presenta ora, come si vede, sotto un nuovo punto di vista e perciò intendiamo proseguirlo nel prossimo anno accademico.

(1) Berichte 29, pag. 3 e seguenti.