

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 15 maggio 1898.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla metilazione degli indoli.* Nota I. di G. PLANCHER, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Dalle ricerche istituite da E. Fischer ⁽¹⁾ e proseguite in questo laboratorio risulta che dalla metilazione degli indoli prendono origine delle sostanze dotate di proprietà basiche, che dietro proposta dell'illustre chimico tedesco furono ritenute derivati della chinolina, e più precisamente furono dette *diidrochinoline*.

Di tutte le reazioni che conducono a tali prodotti, l'azione del ioduro di metile sull'indolo e sui suoi metilderivati e specialmente sul metilchetolo, e l'azione del ioduro di etile sopra quest'ultimo, sono le più studiate, e le basi che da esse traggono origine furono oggetto di lungo studio e di prolungate ricerche.

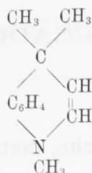
Nella prima reazione si forma quasi esclusivamente una base



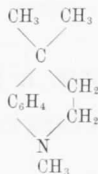
⁽¹⁾ E. Fischer e Steche, Ann. Chem., 242-349.

⁽²⁾ Ibidem e E. Fischer e Meyer, Berl. Ber. 23-2628; Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. Ital. 20-711.

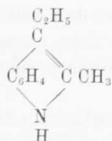
che è nota sotto il nome di trimetildidrochinolina e per la quale in seguito alle più recenti ricerche si era accettata la formola (1)



Essa ridotta assume due atomi di idrogeno e dà la tetraidrotrimetilchinolina corrispondente (2)



Per l'azione del ioduro di etile sul metilchetolo, oltre ad un indolo che fu dimostrato, per mie esperienze tuttora inedite, identico all'etilmetilindolo,



si formano due basi aventi la composizione data dalle formole

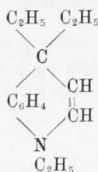


(1) Ciamician, Berl. Ber. 29-2460 e Ciamician e Piccinini, 29-2465.

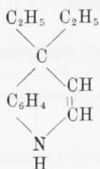
(2) Fischer e Stheche, Ann. Chem. 242-356.

(3) Fischer e Stheche, Ann. Chem. 242-359. Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital., 27 a 389.

La prima di esse, per l'analogia che presenta colla anzidetta trimetil-diidrochinolina colla quale ha una vera identità di comportamento, fu chiamata *trietildiidrochinolina*



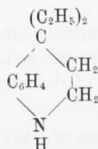
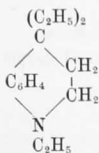
Questa base sta in relazione strettissima colla seconda dalla quale si può facilmente ottenere per l'azione del ioduro di etile, e parve giustificato per questo attribuire all'alcaloide $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ la costituzione di base secondaria e chiamarla *dietylidiidrochinolina*



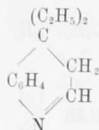
Queste relazioni erano confermate anche dal fatto che le basi



che si ottengono rispettivamente riducendo la trietil- e la dietylidiidrochinolina hanno realmente tutti i caratteri di base terziaria l'una, e di base secondaria l'altra, come risulta dalle formole



Tuttavia alcune delle reazioni della dietilididrochinolina non stavano in perfetto accordo con queste idee, e per esse ritenni che le si potesse attribuire la formola



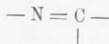
tantomera della prima.

I fatti ai quali alludo sono i seguenti:

Essa dà un nitrosoderivato che a differenza delle nitrosoammine, non dà la nota reazione di Liebermann; e col feniliscianato reagisce solo ad alta temperatura (1), mentre è noto che questo reattivo si presta assai bene anche a temperature relativamente basse per rivelare l'idrogeno imminico. Assai notevole è pure il fatto che essa al contrario della trietilididrochinolina è stabile al permanganato a freddo.

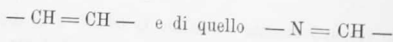
Bisognò dunque che ammettessi che il doppio legame intercorresse tra il carbonio e l'azoto.

Sul modo di comportarsi dell'aggruppamento



col permanganato non si hanno molte notizie; tuttavia è noto che le ossime, le quali indubbiamente contengono tale concatenazione di atomi, non salificate in soluzione alcoolica resistono all'azione di questo reattivo (2). Trovai perciò molto acconcio vedere come agiscono in tal caso i derivati aldeidici delle ammine, ed ho riscontrato che la benzilidenanilina in soluzione alcoolica resiste lungamente al permanganato.

La diversa funzione del legame



vien posta bene in rilievo se si fa questo raffronto veramente tipico.

Lo *stilbene* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ decolora all'istante il permanganato.

La *benzilidenanilina* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ no.

Fu così stabilito che nella base in questione il doppio legame doveva trovarsi tra l'azoto ed il carbonio.

(1) Gazz. Chim. Ital. 27 a 400.

(2) Angeli, Gazz. Chim. Ital. 27 b-365.

Però l'ossidazione a caldo con permanganato, venne a modificare ulteriormente le mie idee sulla costituzione di questo alcaloide e a farmi dubitare della sua natura chinolinica, rendendo probabile che esso come tutte le cosiddette diidrochinoline dovesse considerarsi come un composto a nucleo indolico.

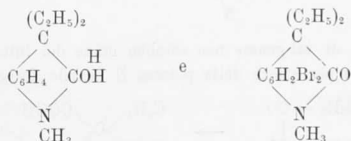
L'acido che si ottiene ha la formola $C_{13}H_{15}NO_2$.

Già confrontando la formola della base $C_{13}H_{17}N$ con quello dell'acido che ne deriva, si vede che è avvenuto nella composizione del corpo lo stesso mutamento che avviene tutte le volte che in un derivato un metile viene ossidato a carbossile.

Quest'acido scaldato elimina anidride carbonica e si trasforma in un alcaloide

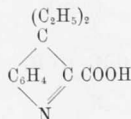


ottenuta da Brunner (1). Facendo agire sul suo iodometilato la potassa, e quindi l'acqua di bromo si passa successivamente ad un *diethylmetilindolino* e quindi ad un *diethylmetilbromindolinone*



le proprietà dei quali hanno un perfetto riscontro in quelle degli omologhi ottenuti da Brunner (2).

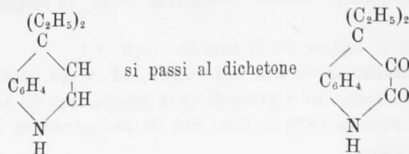
All'acido $C_{13}H_{15}NO_2$ spetta quindi la formola



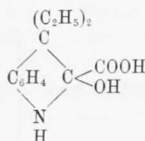
(1) Brunner, Monath. für Chem. 16-851 e 17-254.

(2) Monath. für Chem. 27-253, Piccinini, Gazz. Chim. 27 a 473.

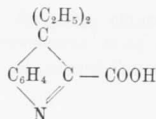
Volendo spiegare il passaggio da una diidrochinolina ad un acido di questa costituzione si incontrano serie difficoltà. Si potrebbe invero ammettere che dapprima dalla base



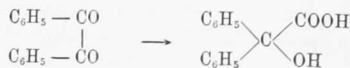
e da questo all'ossiacido



e finalmente per eliminazione di acqua all'acido

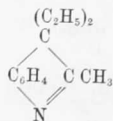


Un passaggio di tal genere non sarebbe infine del tutto senza esempi, giacchè è noto che per azione della potassa il benzile dà acido benzilico (1)



Tuttavia questa spiegazione appare però alquanto artificiosa e non del tutto soddisfacente.

Fui perciò indotto ad attribuire alla base $C_{13}H_{17}N$ la formola



che della succitata trasformazione rende conto nel modo più chiaro.

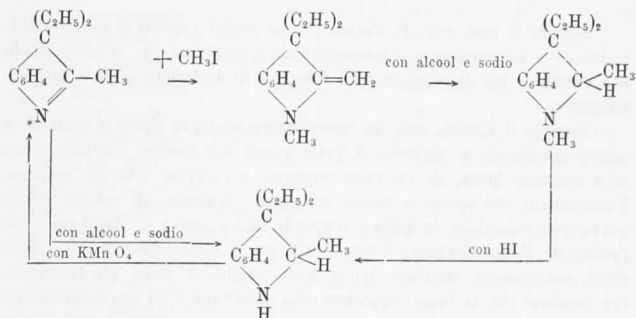
(1) Klinger, Berl. Ber. 19, 1863.

Per le basi $C_{14}H_{19}N$ ⁽¹⁾ e $C_{15}H_{21}N$ ⁽²⁾ che si ottengono dalla precedente con ioduro di metile e di etile volendosi escludere la formola chinolinica si presentano come probabili le seguenti:



A tale formola si possono fare obiezioni che più avanti verranno esposte. Tuttavia essa è resa probabile dal fatto che non può ammettersi per queste basi una struttura differente da quella dell'alcaloide dal quale provengono.

Ciò risulta dal seguente circolo di trasformazioni da me recentemente realizzato:



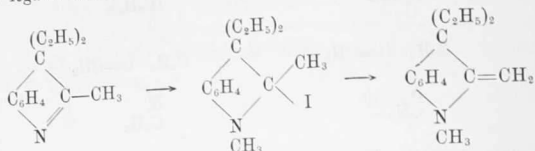
giacchè sarebbe assurdo ammettere che in queste reazioni per le quali si arriva ad uno stesso prodotto e si può tornare a quello di partenza, uno qualunque dei prodotti intermedi avesse costituzione essenzialmente differente dagli altri come importerebbe l'ammettere per le due basi suddette la struttura chinolinica, accettando l'indolica per quella $C_{13}H_{17}N$.

Se tale è dunque la loro costituzione, l'azione del ioduro alcoolico per la quale si originano dall'alcaloide $C_{13}H_{17}N$, si può spiegare nel modo seguente:

(1) Ann. Chem., 242, 361.

(2) Gazz. Chim. Ital., 37 a 403

Il ioduro alcoolico viene prima addizionato ed il prodotto d'addizione trattato con potassa, invece di dare il corrispondente ossidervato, elimina una molecola d'acqua a spese di un atomo d'idrogeno del metile formando un doppio legame nella catena laterale:



Istologia vegetale. — *Esiste cromatolisi nei nuclei normali vegetali?* Nota del dott. B. LONGO, presentata dal Corrispondente R. PIROTTA (1).

Secondo il prof. dott. F. Cavara (2) nei nuclei vegetali si avrebbe normalmente e costantemente il fenomeno della *cromatolisi* (3), la quale quindi non sarebbe - più da relegarsi fra i fenomeni di deviazione e fra i casi patologici -.

Secondo il Cavara, cioè, la cromatina nei nuclei in riposo si andrebbe a raccogliere intorno al nucleolo, il quale quindi non sarebbe costituito, come si è ammesso finora, di un'unica sostanza, ma invece - di due sostanze, l'una interna che forma la massa maggiore, omogenea, di speciale rifrangenza, poco colorabile, la quale corrisponde alla *plastina* di Zacharias o *pirenina* di Frank Schwarz; l'altra periferica, e come addossata alla precedente, con spessore variabile, talora molto esiguo, e molto più colorabile, con caratteri che la fanno rapportare alla cromatina o ad una modificazione di questa -.

Di più, secondo il Cavara, non si dovrebbe parlare di struttura vacuolare dei nucleoli, ma invece di struttura alveolare, cioè con cavità comuni-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

(2) Cavara F., *Contributo alla morfologia ed allo sviluppo dell'idioblasti delle Camellie*. Atti Istit. Bot. di Pavia, serie 2ª, vol. IV (1895). — Id., *Ipertrufe ed anomalie nucleari in seguito a parassitismo vegetale*. Rivista di Patol. veget. tomo V (1896). — Id., *Intorno ad alcune strutture nucleari*. Atti Ist. Bot. di Pavia. Ser. 2ª, vol. V (1897).

(3) Col nome di *cromatolisi*, *picnosi* ecc. si designano in Istologia animale diverse forme di degenerazione nucleare, talune delle quali sono caratterizzate più specialmente dall'impieccimento del nucleo, dalla condensazione della cromatina in una massa omogenea fortemente colorabile coi reattivi, la quale può anche scindersi in più frammenti. Il processo può colpire tanto i nuclei in riposo che quelli in cariocinesi.