

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

Gay-Lussac, e si può porre $ps = RT$. Inoltre, dentro tali limiti di temperatura, σ è piccolissimo e trascurabile rispetto a s ; e il calorico di vaporizzazione r si può esprimere molto bene con una formula lineare

$$r = \alpha - \beta T.$$

Facendo queste sostituzioni nella equazione di Clapeyron, si ha

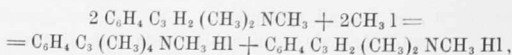
$$(7) \quad \log s = k + \frac{a'}{T} + b' \log T$$

dove k , a' , b' son costanti.

Di questa formula, e dell'altra corrispondente $\log p = k - \frac{a}{T} + b \log T$, mi sono una volta occupato mostrandone la relativa importanza teorica, e notando come esse con tre sole costanti arbitrarie si accordino molto bene coi dati sperimentali (1). È manifesto che questo accordo sarà ancora più perfetto, se si aggiunge una quarta costante arbitraria ponendo T^n in luogo di T ; e allora la formula (7) coincide con quella (6): la quale non è che una riduzione approssimata, e valevole solo dentro certi limiti di temperatura, della relazione generale (5) ottenuta coll'applicazione della legge di Maxwell al movimento molecolare dei liquidi, secondo le ipotesi fatte in principio.

Chimica. — *Studi intorno alla costituzione e ad alcune reazioni delle basi derivanti dagli indoli per metilazione* (2). Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota, apparsa qualche tempo fa, nella Gazzetta Chimica Italiana (3), comunicai la scoperta da me fatta di un nuovo alcaloide, nel prodotto risultante dall'azione del joduro metilico ad elevata pressione sulla cosiddetta *trimetildiidrochinolina* (4). Questa reazione, che secondo i risultati delle ricerche di Zatti e Ferratini (5) doveva condurmi direttamente dalla base trimetilata alla pentametilatata, svolgendosi secondo la equazione seguente:



mi diede invece, operando su quantità alquanto più grandi di materiale, il

(1) Rend. della R. Accad. dei Lincei (1° febbraio 1891).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(3) Gazz. Chim. It., XXXVIII, I, 187.

(4) E. Fischer u. Steche, Ann. Chem. Pharm., 242, 348; Zatti e Ferratini, Rendiconti Accad. Lincei, VI, 2° sem., 202.

(5) Zatti e Ferratini, l. cit.; Gazz. Chim., XXI-II, 325.

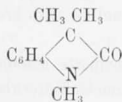
sale jodidrico di un alcaloide omologo della trimetildiidrochinolina e corrispondente alla formula



Questa base è un olio incolore che arrossa fortemente all'aria e bolle a 260° a pressione ordinaria e a 170°-171° a 30 mm. Il suo *jodidrato* cristallizza in laminette incolore fondenti a 227°-228°, ed il *picrato*, solubilissimo in alcool, è precipitato nell'etere anidro in fogliette di colore giallo-oro che fondono a 107°-108°.

Il comportamento del nuovo alcaloide è perfettamente simile a quello della trimetildiidrochinolina in tutti i punti che ho potuto prendere in esame quando mi occupavo di questi studi; così osservai che esso per riduzione si trasforma in una base più ricca di due atomi d'idrogeno, la quale al pari delle altre basi idrogenate di questa serie non è alterabile all'aria e può trasformarsi in una base secondaria per opera dell'acido jodidrico, dimostrando per tal modo di contenere un metile legato all'azoto, che si deve quindi ammettere anche nel prodotto non saturo primitivo $C_{13}H_{17}N$. Potei inoltre provare per mezzo della benzoilazione, che la base $C_{13}H_{17}N$, contiene ancora idrogeno sostituibile, giacchè dà facilmente, al pari della trimetildiidrochinolina, un *bensoilderivato* di natura chetonica, cristallizzato in laminette compatte fondenti a 102°.

Mi rimaneva per ultimo da tentare l'ossidazione di questa sostanza; posso ora comunicare qui che la *tetrametildiidrochinolina*, ossidata col permanganato potassico non offre un passaggio netto e quantitativo al *pr. 3-3 dimetil-n-metil-2-indolinone*



come fa la trimetildiidrochinolina (1), ma si trasforma in un liquido denso, insolubile negli acidi e negli alcoli, che non ha alcun punto di ebollizione costante. Da questo corpo giunsi a separare con ripetute distillazioni, due componenti solidi ben distinti ed uno liquido bollente intorno a 265° alla pressione di 754 mm.

Uno dei corpi solidi si depositò spontaneamente dalla parte dell'olio greggio che bolliva tra 250°-265°; era un corpo cristallizzato in fogliette leggiere, incolore, e fu facilmente identificato coll'indolinone sopra citato perchè fondeva a 52°-53° e trattato in soluzione acetica diluita con cloruro mercurio diede un *cloromercurato* cristallizzato in lunghissimi aghi fondenti a 125°.

(1) G. Ciamician e A. Piccinini, Rend. Acc. Lincei, vol. V, 2° sem., pag. 50.

L'altro corpo solido rimase come residuo nei palloncini che servirono per il frazionamento e ne fu estratto coll'etere petrolico, da cui cristallizza in prismetti compatti assai poco solubili quando sono puri e fondenti a 124°. Questa sostanza è di natura neutra; si scioglie a caldo e cristallizza per raffreddamento dalle soluzioni concentrate di acido cloridrico e potassa caustica, senza alcuna alterazione. Non riduce il liquido di Fehling e trattato con bicromato potassico ed acido solforico, dà una colorazione rosso sangue che per diluzione passa al verde. La composizione di questo corpo, rispondente alla formola $C_{24}H_{30}N_2O_2$, quanto il suo peso molecolare, compreso tra 383°-385°, secondo i risultati di alcune determinazioni crioscopiche, stanno a dimostrare che esso prende origine da un processo di ossidazione e condensazione di due molecole di base. Disgraziatamente la piccola quantità di prodotto che potei isolare non mi ha permesso di estendere, per quanto avrei desiderato, le ricerche, onde stabilirne la costituzione.

Finalmente mi sono occupato del prodotto liquido da cui si depositò l'indolinone; dopo ripetute distillazioni lo ridussi ad un punto di ebollizione oscillante tra 260°-265°. Era un olio neutro, incolore, che non potei far solidificare, nè salificare in alcun modo; all'analisi non diede numeri tali da poterne dedurre una formola qualsiasi; però per bromurazione e nitrurazione riuscii ad estrarne una notevole quantità del bibromo e binitroderivato dell'indolinone terziario sopra citato, fondenti rispettivamente a 126° e 204°. Questo fatto dimostra che la parte oleosa del prodotto d'ossidazione è costituita in parte dal chetone $C_{11}H_{13}NO$, misto ad altre sostanze che gli impediscono di cristallizzare; infatti nelle acque madri alcooliche del bibromo derivato fondente a 126°, rinvenni un altro bromocomposto che non ho ancora analizzato e che fonde a 180°.

La base tetrametilata si comporta adunque all'ossidazione in un modo assai più complesso che la trimetildiidrochinolina; sembra quindi che il metile ultimamente introdotto turbi l'assetto della molecola in guisa da render possibile l'attacco agli ossidanti, in più maniere; si potrebbe però con sufficiente fondamento attribuire la causa perturbante dell'ossidazione anche all'ultimo atomo di idrogeno mobile rimasto nel nucleo di questa sostanza.

Questa opinione troverebbe un appoggio anche nel fatto che la *pentametildiidrochinolina*, nella quale questo idrogeno è stato eliminato, come dimostrerò più avanti, si trasforma totalmente e con facilità grandissima nello stesso prodotto che si ha dalla base tetrametilata.

Se ora da questi fatti si vogliono trarre congetture intorno alle relazioni di struttura correnti tra questi corpi, si incontrano non lievi difficoltà; ricorderò qui prima di tutto come l'ossidazione della *trimetildiidrochinolina* degli indoli, eseguita dal prof. Ciamician e da me (1), abbia messo fuori di discus-

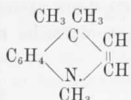
(1) G. Ciamician e A. Piccinini, l. cit.; Berl. Ber., 29, 2466.

sione le formole chinoliniche biidrogenate proposte dal Ferratini, e ne abbia reso verosimili altre, fondate sulla facile trasformazione della base suddetta nel chetone più volte citato, la cui costituzione è ben definita. D'altra parte è risultato chiaro il motivo per cui non si può passare con reazioni ossidanti normali dalla *dimetiltetraidrochinolina secondaria* $C_6H_4C_2H_4(CH_3)_2NH$, alla corrispondente *chinolina vera* non idrogenata (1).

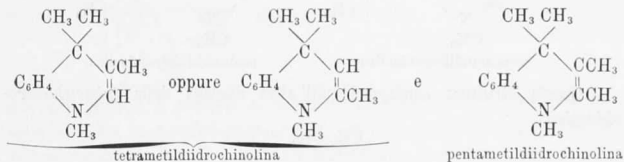
Tale causa risiede nell'esistenza del gruppo



in quella parte del nucleo che contiene l'azoto. Ora la presenza di questo gruppo anche nella *tetrametil* e *pentametildiidrochinolina* è provata dalla trasformazione di queste basi nell'*indolinone*; si deve perciò ammettere che tutte queste sostanze abbiano un solo ed identico scheletro fondamentale; così, rappresentando, come si è fatto, la *trimetildiidrochinolina* collo schema seguente:



le formole relative alle altre basi più metilate dovrebbero esser scritte come segue:

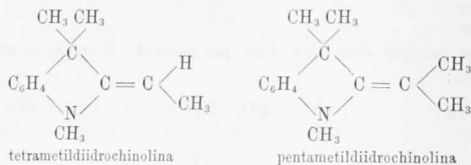


Con questi schemi si comprende bene l'analogia di comportamento delle tre basi in molte reazioni; non occorre alcun sforzo però, per dimostrare che il passaggio dalle due ultime forme all'indolinone più volte citato, non è troppo facilmente spiegabile; e qui si potrebbe obiettare che in realtà la base tetrametilata si comporta all'ossidazione in modo affatto speciale; lasciando

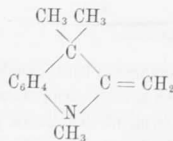
(1) La trasformazione della *dimetiltetraidrochinolina* in *cydimetilchinolina*, operata dal Ferratini (Gazz. Chim. It., XXIII, II, 108) non si può considerare come prova della costituzione chinolinica del nucleo di questa base; anche il cloridrato dell'*ametildiidroindolo* distillato su polvere di zinco, dà oltre che l'indolo corrispondente, quantità non trascurabili di *chinolina*, riconosciuta all'odore e identificata col picrato caratteristico fondata a 202°-203°. Questo risultato notevole dimostra come in certi casi non si possa fare alcun assegnamento sopra la deidrogenazione con polvere di zinco.

però per un momento in disparte la base tetrametilata e considerando i risultati dell'ossidazione della pentametildiidrochinolina, l'insufficienza della formula attribuitale risalta in modo evidentissimo, giacchè in questo caso la formazione dell'indolinone, avviene in modo quantitativo ed istantaneo; il prodotto di ossidazione è così puro che cristallizza il più delle volte spontaneamente.

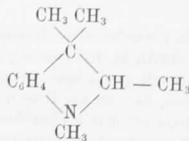
Assai più chiaro invece apparisce l'andamento della reazione, quando a questi corpi si attribuisca una costituzione indolica, raggruppando gli atomi di idrogeno mobili in un gruppo laterale collegato al nucleo principale, per doppio legame; tale ipotesi è stata presa in considerazione da noi già da lungo tempo; ma sia per la novità del caso che non ha esempi nella letteratura chimica, sia perchè molti punti oscuri sul comportamento di questi corpi non vengono chiariti, così, meglio che colle antiche formole, non si è creduto conveniente di doverne fare espressa menzione, discutendo i risultati dell'ossidazione della trimetildiidrochinolina. Ora però che essa viene avanzata anche da altri estranei a questi laboriosi lavori e confermata anche da sintesi eseguite in questo laboratorio ⁽¹⁾, trovo necessario di esporre qui in forma schematica la costituzione che si dovrebbe attribuire ai due corpi da me studiati, secondo tale ipotesi:



Questa struttura corrisponde all'altra analoga della *trimetildiidrochinolina*



che è già stata implicitamente pubblicata sotto la forma saturata

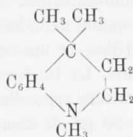
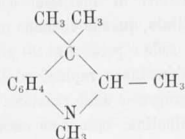


(1) G. Plancher. Rend. Acc. Linc., vol. VII, 1° sem., fasc. 10.

nei lavori eseguiti dal prof. Ciamician e da me ⁽¹⁾ e inserita, per la base secondaria, anche nell'ultima edizione del Beilstein ⁽²⁾; essa dà ragione in modo evidentissimo del comportamento della base trimetilata e pentametilata all'ossidazione, e spiega pure le anomalie osservate nel caso della tetrametilididrochinolina, poichè mentre dimostra che questa base è suscettibile di ossidarsi come le altre in modo normale, per eliminazione della catena laterale, offre pure un punto di attacco agli ossidanti nell'idrogeno quaternario che contiene; per tale ossidazione parziale, è assai probabile che si formino composti intermedi che condensandosi reciprocamente, diano origine alla sostanza solida complessa che costituisce la parte meno volatile del prodotto, ed a quelle che rendendo impuro il chetone $C_{11}H_{13}NO$, ne impediscono la cristallizzazione.

Io non enumererò qui tutti quei fatti che sono a nostra conoscenza e che oltre a quelli che ho già citati, possono servire di appoggio alle formole col nucleo indolico, tanto più che questo è stato esposto dal mio collega G. Plancher in un'altra Memoria pure presentata a questa Accademia.

Per parte mia aggiungerò solo che seguendo l'ipotesi della struttura pentaciclica della parte azotata del nucleo di queste sostanze, mi sono adoperato a trovarne la dimostrazione per una via diversa da quelle finora seguite; se infatti si fa il raffronto tra le due formole seguenti:



che rappresentano il prodotto di idrogenazione completa nel nucleo azotato, della cosiddetta trimetilididrochinolina, si riscontra immediatamente che esse differiscono anche per una caratteristica notevole; la prima contiene infatti un atomo di carbonio asimmetrico che manca affatto nella seconda. Questa base adunque, se ha la costituzione tanto discussa, si deve scindere in due isomeri dotati di potere rotatorio inverso; ciò si verifica realmente; solo che non si potè effettuare la scissione sulla base ora indicata, perchè non è possibile ottenerne dei tartrati cristallizzabili. Dovetti ricorrere per tale esperienza alla corrispondente base secondaria, cioè alla *dimetiltetraidrochinolina*. Questa sostanza si salifica coll'acido tartarico abbastanza bene, cosicchè potei dopo molte cristallizzazioni, giungere ad isolare un tartrato che fondeva esattamente ad 86° , da cui ricavai una base levogira. La quantità del prodotto ottenuto in tal modo non mi ha permesso però di esaminarlo direttamente

(1) G. Ciamician e A. Piccinini, l. cit.

(2) Beilstein, Handbuch d. Org. Chemie, 4 Aufl., pag. 207.

al polarimetro; perciò mi sono dovuto limitare, per evitare perdite, ad esaminare il cloridrato. Questo sale in soluzione acquosa al 4.44 per cento, deviò il piano della luce polarizzata di 1°,4, come media di moltissime osservazioni eseguite a 20° con un polarimetro di Wild. La soluzione possedeva a 20°, la densità 1.0055. Con questi dati si calcola per il cloridrato:

$$[\alpha] = -15,6$$

Naturalmente io non attribuisco a questi numeri che un valore approssimativo, giacchè non ho mezzi per eseguire le misure in modo rigoroso. Mi accontento perciò di aver conseguito lo scopo prefissomi, dimostrando la presenza del carbonio asimmetrico in una delle principali basi di questa serie.

Contemporaneamente agli studi che ora ho esposto, ne ho eseguiti altri sulla preparazione e metilazione ulteriore della *pentametildiidrochinolina* allo scopo di completare le conoscenze che già si avevano su questo argomento.

Siccome l'unico metodo di preparazione di questa base, consistente nel trattamento della trimetildiidrochinolina con joduro metilico a 120°, sotto pressione, non dà che rendimenti esigui, specialmente perchè in questa reazione si origina la base $C_{13}H_{17}N$, ho cercato altre vie più comode per ottenere il prodotto che mi era necessario, ed ho trovato che tanto la trimetil, quanto la tetrametildiidrochinolina, sono suscettibili di metilarsi completamente, trasformandosi quindi nella base pentametilata, quando vengano poste a reagire con joduro metilico, in una soluzione di soda o potassa al 20 per cento, scaldando lievemente. La trasformazione è abbastanza rapida, ed il consumo di alcali dà una misura approssimativa del progresso della reazione. Per metilare completamente 20 gr. di trimetildiidrochinolina, occorrono circa due giorni. Il prodotto della reazione è costituito quasi per intero dalla base $C_{14}H_{19}N$, che può esser isolata facilmente coi soliti mezzi e purificata per mezzo del *picrato*, che si separa dall'alcool assoluto in squamette lucenti di colore giallo-oro, fondenti a 128°-129°.

La base riottenuta dal picrato bolle tra 268°-269° a 750 mm. È un liquido perfettamente incolore, di densità quasi uguale all'acqua, che arrossa lentamente all'aria. Trattata in soluzione cloridrica con cloruro d'oro dà un *cloroaurato* momentaneamente oleoso che si rapprende rapidamente in massa cristallina, e si separa dall'acido cloridrico diluito, in cui è pochissimo solubile, in aghetti delicati, fondenti a 152°-153°. In soluzione eterea con acido jodidrico dà un jodidrato oleoso denso che poi cristallizza e purificato dall'alcool assoluto, con aggiunta di etere si separa in prismetti incolori fondenti a 178°-179°.

La poca alterabilità all'aria di questa base e le proprietà ora indicate, discordanti alquanto da quelle note finora, tra cui specialmente emergono la capacità a formare un picrato cristallino e un cloroaurato stabile anche a

caldo, mi indussero a rinnovare l'esame delle caratteristiche della base pentametilata, preparata col metodo di Zatti e Ferratini. Per ragioni di brevità non esporrò qui la lunga serie di purificazioni cui sottoposi il prodotto della reazione, e dirò soltanto, che in tutti i caratteri che potei notare esso si dimostrò identico a quello ottenuto per metilazione in presenza di alcali.

Estendendo le mie ricerche alla metilazione ulteriore della stessa base, ho trovato anch'io, come già osservarono Zatti e Ferratini, che la reazione assume finalmente l'aspetto di una metilazione normale, con formazione di un jodometilato paragonabile a quelli di chinolina e piridina e come questi scomponibile dagli alcali. A questo punto cessa però la coincidenza tra le osservazioni degli autori citati e le mie; ciò si deve senza dubbio all'alto grado di purezza della materia prima che io ho impiegato. Il jodometilato che io ottenni scaldando la base con joduro metilico a 100° per lungo tempo, è un corpo cristallizzato in aghetti e colorato per lo più in rosso. Purificato coll'alcool assoluto si ottiene perfettamente incolore e fondente a 180°, cioè 4 o 5 gradi più alto di quanto fu già osservato.

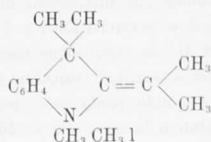
Assai notevole è il comportamento di questo corpo cogli alcali. Zatti e Ferratini osservarono che trattandolo con potassa e distillando a vapore, esso si trasforma in un olio basico volatile, più denso dell'acqua, dotato di debole reazione alcalina e di grande stabilità; la composizione di questo olio fu determinata da quegli autori per mezzo dell'analisi di alcuni sali, tra cui caratteristico è quello *aurico*, fondente a 144°-146° (1). Anch'io operando nello stesso modo, ho trovato fatti corrispondenti in tutto a quelli esposti; ho preparato per di più il picrato della base stessa che cristallizza dalla soluzione alcoolica per aggiunta di etere e fonde costantemente a 159°-160°. I risultati delle analisi dimostrano che questa sostanza sta al jodometilato di pentametildiidrochinolina nello stesso rapporto che l'idrato di un ammonio al relativo joduro.



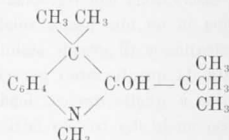
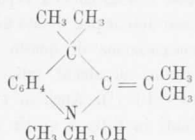
Se però si fa la scomposizione del jodometilato con potassa fredda, dopo averlo sciolto in acqua, si ottiene un prodotto solido cristallizzabile dall'alcool e dall'etere in grossi prismi fondenti a 73°-74°, che ha la composizione stessa della base oleosa suddescritta, ma ne diversifica essenzialmente nei sali; il suo *picrato* cristallizzato dall'alcool fonde a 129°-130°, e il *cloroaurato* a 164°-165°. — La base solida, che io ho analizzato è piuttosto difficile ad afferrarsi perchè si trasforma colla massima facilità, per cause ancora ignote, nel suo isomero liquido; anzi ciò accade specialmente quando per successive cristallizzazioni dal ligroino esso ha raggiunto il massimo grado di purezza. Il passaggio alla forma liquida può farsi anche sottoponendo alla distillazione

(1) Zatti e Ferratini, Gazz. Chim., XXI, II, 325.

in presenza di potassa, il prodotto solido, puro. Nulla posso dire per ora intorno alla costituzione di questi due corpi assai interessanti, giacchè mi occorrono nuove quantità di materiale per l'ulteriore studio; dirò solo che, mentre assai verosimilmente al jodometilato di *pentametildiidrochinolina* che è un composto unico ben definito, si può attribuire la formola seguente:



non si può con uguale certezza affermare che il prodotto di scomposizione per opera degli alcali, debba essere l'idrato corrispondente; per esso si possono infatti prevedere due forme che io però cito qui colla massima riserva, giacchè non conosco al presente nessun fatto sperimentale relativo al comportamento di queste sostanze, che possa dare appoggio a tale ipotesi:



Dall'esame di questi schemi apparisce pure la via che si deve seguire per decidere sul loro valore, ed io sono occupato anche in tale ricerca.

Per ultimo debbo render noto che la facile sostituibilità dell'idrogeno contenuto nella parte azotata del nucleo di queste basi, quando si operi in ambiente alcalino, mi ha indotto ad esaminare il comportamento degli indoli nelle stesse condizioni. I miei esperimenti si sono per ora limitati al metilchetolo, unico rappresentante di questa serie di corpi, che fosse a mia disposizione.

L'*α*metilindolo sospeso in una liscivia alcalina al 20 per cento, e addizionato di joduro metilico, si metila in breve tempo ad una temperatura di 30°-40°, trasformandosi in *pentametildiidrochinolina* C₁₄H₁₉N che si può isolare coi soliti mezzi. Il rendimento è pressochè quantitativo.

La formazione delle basi indoliche può dunque effettuarsi anche indipendentemente dalla pressione e dall'alta temperatura; solo però operando in presenza di alcali, non è possibile limitare la reazione in modo da poter isolare i primi termini della metilazione, giacchè questi subiscono a loro volta l'azione del joduro alcoolico, trasformandosi nel prodotto che non contiene più idrogeno sostituibile.

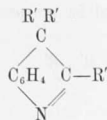
Io credo quindi di poter considerare con ragione la metilazione in ambiente alcalino come un mezzo atto a riconoscere la presenza di idrogeno mobile in tutti questi interessanti corpi, tanto quanto la sostituzione con radicali acidi; infatti, mentre dalla *trimetil* e dalla *tetrametilididirochinolina* si possono ottenere degli acilderivati, tal cosa non è possibile colla base pentametilata. Così si spiega anche come questo alcaloide non si trasformi nel suo jodometilato o nei derivati idrati che ho già descritto, ma rimanga tale e quale allo stato libero, nell'ambiente alcalino in cui si forma, malgrado la presenza del joduro metilico; come già dissi sopra in questo caso non si tratta più di una sostituzione di idrogeno, ma bensì di una addizione del joduro alcoolico; la reazione cambia quindi totalmente di natura ed è regolata solo dalla tendenza specifica della base a combinarsi in forma di ammonio.

Chimica. — *Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici.* Nota di G. PLANCHER e D. BETTINELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In due Note presentate ultimamente a questa Accademia ⁽¹⁾ uno di noi ha esposte le sintesi di alcune delle basi che si ottengono dagli indoli per l'azione dei joduri alcoolici, e con esse ha dimostrato che questi alcaloidi non sono diidrochinoline, ma bensì corpi di struttura indolica.

Ha dimostrato inoltre che i prodotti di questa reazione sono da dividersi in due classi:

La prima di basi non alchilate, all'azoto che hanno per principale caratteristica di non arrossare all'aria e di non ridurre a freddo il camaleonte. Un esempio di esse è la *ββdietilametilindolenina* che si rinviene nei prodotti dell'etilazione del metilchetolo ⁽²⁾. Per esse ha proposto la formola:



Questa costituzione, accertata in modo decisivo dalle sintesi della *ββatri-metilindolenina* e della *ββdimetilaisopropilindolenina*, ha avuto una recente e brillante riconferma nelle esperienze di Piccinini ⁽³⁾ che ha potuto sdop-

⁽¹⁾ Rend. dei Lincei, serie 5^a, vol. VII, pag. 275 e 316.

⁽²⁾ E. Fischer und Steche, Ann. der Chem., 242-259; Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. It., 27-a-389.

⁽³⁾ Vedi in questi Rendiconti pag. 358.