

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

grande lentezza, cosicchè è molto difficile l'eseguire letture esatte. Riuscimmo però a misurare approssimativamente la costante che è circa 90, impiegando come sostanza sciolta la naftalina.

Concentrazioni	Abbassamenti	Depressioni molecolari
2.302	1.84	92.1
3.328	2.60	89.5

Non avemmo, del resto, bisogno di una determinazione più precisa perchè la nitrodietilanilina non abbassa sensibilmente affatto il punto di congelamento del nitrosocomposto. La formazione dei cristalli misti avviene quindi in misura assai larga. Questo fatto starebbe ad indicare che *allo stato cristallino* la p.nitrosodietilanilina possiede la struttura di un vero nitrosoderivato, mentre in soluzione ed *allo stato fuso*, si presenti nella forma tautomera chinonica. Anche la lentezza della cristallizzazione ed i risultati irregolari che si ottengono colle letture crioscopiche, fanno supporre che esistano nella fase liquida due sorta di molecole tautomere. Ci proponiamo di sperimentare ulteriormente su questo argomento.

Acceneremo infine che probabilmente le relazioni trovate ora fra nitro- e nitrosocomposti organici si ritroveranno anche fra nitrati e nitriti inorganici. Un accenno di ciò si rinviene nel fatto osservato da W. J. Müller<sup>(1)</sup> che i nitriti e nitrati alcalini non si possono mai separare completamente per cristallizzazione dalle loro soluzioni miste.

In parte delle esperienze qui descritte fummo validamente aiutati dal laureando in chimica A. Trovanelli a cui rivolgiamo i nostri ringraziamenti.

**Chimica.** — *Sulla configurazione degli stereoisomeri maleici e fumarici e dei corrispondenti composti acetilenici.* Nota di G. BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

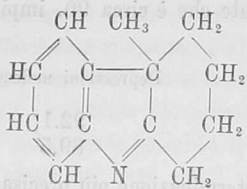
**Chimica.** — *Sull'azione del cloroformio sull' $\alpha$ .  $\beta$ -dimetilindolo e sulla trasformazione del pirrolo in piridina.* Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In due Note presentate a questa Accademia, uno di noi con G. Testoni ha riferito le esperienze eseguite sul tetraidrocarbazoletto<sup>(2)</sup> dalle quali risulta che la base biclorurata che da esso si forma per azione del cloroformio è una carbazolenina e che contiene un diclorometile, invece del metile della

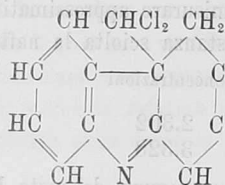
<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, IX, 978 (1903).

<sup>(2)</sup> Vedi questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem. 1900, pag. 219 e segg. e vol. X, 1° sem. 1901, serie V, pag. 304 e segg.

sua corrispondente 7-metilcarbazolenina

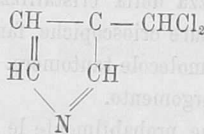


7-metilcarbazolenina



7-diclorometilcarbazolenina

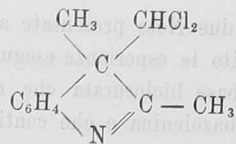
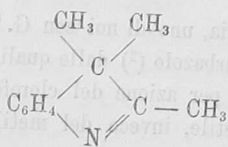
In esse è detto che « l'azione del cloroformio sui pirroli non poteva essere essenzialmente diversa da quella dei joduri alcoolici » sugli stessi corpi <sup>(1)</sup> e che la formazione di  $\beta$ .cloropiridina doveva essere preceduta da quella di un corpo intermedio analogo alla diclorometilcarbazolenina, cioè:



più o meno stabile secondo i diversi casi; che la reazione da questo derivato procedeva alla cloropiridina per una ulteriore eliminazione interna di acido cloridrico, e si arrestava invece a questo primo stadio quando si opponevano, per la costituzione del composto, delle difficoltà alla eliminazione di idracido. A proposito del tetraidrocarbazolo noi esprimemmo due ipotesi; l'una che non fosse possibile eliminare ulteriormente acido cloridrico pel fatto che i posti  $\alpha$  e  $\beta$  del nucleo pirrolico non portano idrogeno direttamente attaccato; l'altra che l'allargamento al nucleo piridico fosse ostacolato da una specie di costrizione esercitata dal nucleo benzenico idrogenato sul nucleo pirrolico.

Probabilmente tutte due le condizioni favoriscono l'arresto della reazione in questa prima fase del prodotto biclorurato; le esperienze che qui riferiamo provano però che la prima basta di per sé ad impedire il passaggio a corpi piridici.

L' $\alpha$ . $\beta$ -dimetilindolo che ha occupati i posti  $\alpha$  e  $\beta$  e non ha quindi idrogeno ai carboni nucleari, col cloroformio doveva dare luogo alla formazione della  $\beta$ -diclorometil- $\alpha$ . $\beta$ -dimetilindolenina allo stesso modo che con joduro di metile, dà trimetilindolenina <sup>(2)</sup>.



<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. X, 1° sem. 1901, pag. 304.

<sup>(2)</sup> Ibid. vol. IX, 1° sem. 1900, pag. 119.

Ciò è provato infatti dalle nostre esperienze che riferiamo.

Raffrontiamo ora questo fatto coi seguenti già noti.

Il pirrolo dà cloropiridina (1).

L' $\alpha$ . $\alpha'$ -dimetilpirrolo e  $\alpha$ . $\beta'$ -dimetilpirrolo danno le rispettive cloropiridine metilate (2).

Il metilchetolo e lo scatolo danno rispettivamente cloro-chinaldina e cloro-piridina (3).

Il tetraidrocarbazolo e come dimostriamo in un'altra Nota, il metil-tetraidrocarbazolo danno le corrispondenti diclorometilcarbazolenine (4).

Si vede subito che i corpi pirrolici che hanno ancora idrogeni nel posto  $\alpha$  o nel posto  $\beta$ , danno basi monoclorurate a nucleo piridico; quelle vice-versa che non hanno idrogeno nei posti suddetti, danno basi biclorurate con nucleo ancora pirrolico.

Così il tetrametilpirrolo secondario dovrebbe dare, non già una cloro-piridina, bensì una diclorobase con nucleo ancora pirrolico.

Le esperienze furono condotte nel modo seguente:

Gr. 10 di dimetilindolo furono sciolti a freddo in una soluzione di etilato sodico ottenuto sciogliendo gr. 1,5 di sodio in gr. 50 di alcool assoluto; la miscela fu addizionata di poche gocce di cloroformio e fu scaldata lentamente in bagno ad acqua fino ad ottenere un indizio della iniziata reazione, il che avviene fra  $50^{\circ}$  —  $55^{\circ}$ . Questa temperatura, misurata nel liquido in reazione, fu tenuta costante durante tutta l'aggiunta del cloroformio. In tutto si impiegarono gr. 10 di questo reattivo, durante due ore, trascorse le quali si era separato cloruro sodico in notevole quantità. Finita la reazione si scaldò a bagno-maria bollente per pochi minuti; si scacciò per distillazione il cloroformio e l'alcool e rimase un residuo bruno che fu ripreso ripetutamente con acido cloridrico al 10 % sino ad arrivare a 200 c. c. di quest'ultimo. In seguito la massa residua sciolta in etere fu estratta con altri 100 c. c. di acido cloridrico al 5 %.

Lo sciolto cloridrico filtrato precipitò, per aggiunta di potassa, una base pastosa. Fu estratta con etere e fu decolorata la soluzione eterea rossa con carbone animale. Concentrata, lasciò cristallizzare un bel prodotto lievemente tinto in giallo. Ricristallizzata dall'etere di petrolio, si separa in bei cristalli ben formati che mantengono una lieve tinta gialliccia e che fondono a  $73^{\circ}$  —  $74^{\circ}$ . La base ha odore intenso, gradevole, simile a quello delle indolenine.

Analisi:

$C_{11}H_{11}NCl_2$	Calcolato	% C 57,9 — H 4,83 — Cl 31,10
	Trovato	% " 58,19 H 5,26 Cl 30,60

(1) Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. it., XI, 300; Ciamician e Silber, Gazz. chim. it., XVII, 11.

(2) O. Bocchi, Gazz. chim. it., 30, I, 89-96.

(3) G. Magnanini, Gazz. chim. it., XVII, 246. Berichte, XX, 2608 e seg.

(4) Plancher e Testoni, Memorie citate.

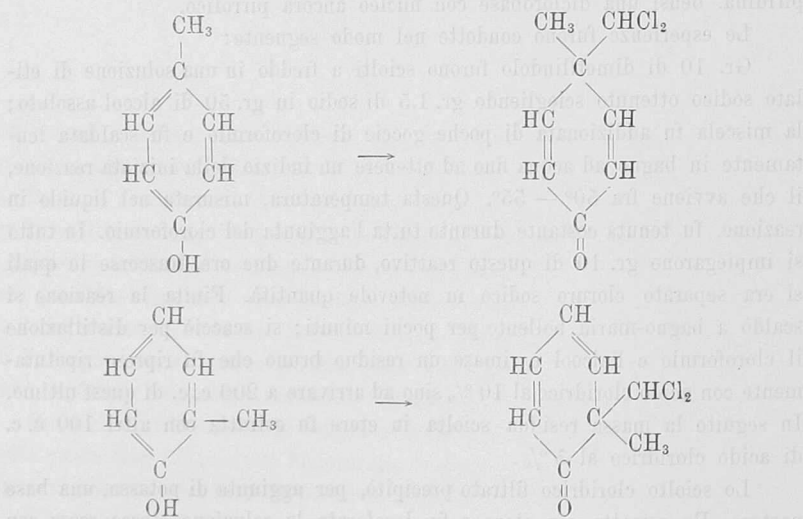
Questa base trattata con nitrito sodico in soluzione acetica glaciale dà una splendida ossima; reazione questa strettamente caratteristica delle indolenine  $\alpha$ -metilate.

Resta così provato che il dimetilindolo non dà direttamente una clorodimetilchinolina, bensì una diclorometildimetilindolenina.

Questa reazione conferma quanto uno di noi ha esposto sulla trasformazione del pirrolo in piridina col cloroformio.

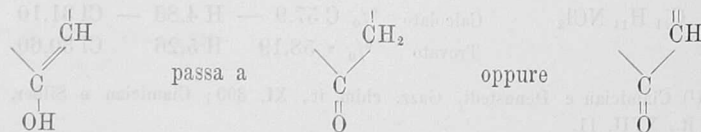
Con ciò resta anche dimostrata una nuova somiglianza tra le reazioni dei fenoli con quelle dei corpi pirrolici.

Dopo che uno di noi con Testoni ebbe mostrato che il cloroformio agisce nel modo suddetto sul tetraidrocarbazolo fissando un  $-\text{CHCl}_2$ , Auwers <sup>(1)</sup> ha trovato che alcuni fenoli, para- ed orto- metilati, come per esempio il *p*- e l'*o*- cresolo, con cloroformio e soda si trasformano in derivati del chetodiidrobenzolo così:



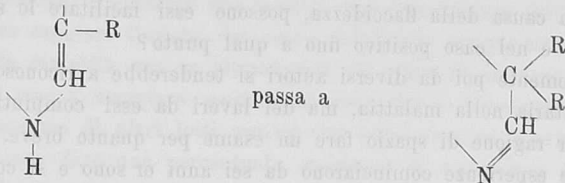
L'analogia di queste reazioni con quelle da noi riferite è piena e completa anche per ciò che riguarda lo spostamento del doppio legame. Come l'ossigeno ossidrilico nel fenolo diventa chetonico, così nel dimetilindolo e nel tetraidrocarbazolo l'azoto da secondario diventa terziario.

Il gruppo



(1) Auwers e Keil. Berichte, XXXV, 4207 e segg.

quello



Noi proseguiamo queste ricerche per vedere se sia possibile trasformare questa diclorobase in una clorodimetilchinolina; e per passare da essa alla trimetilindolina ed alla trimetilindolenina, composto fondamentale di cui essa non è che il derivato dialogenico.

**Chimica.** — *Sulla preparazione e sulle trasformazioni di alcuni corpi della serie del tetraidrocarbazolo.* Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

**Chimica biologica.** — *Sulla decomposizione di sali di Selenio per opera dei microorganismi.* Nota del prof. B. GOSIO (1), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Botanica.** — *Sullo Streptococcus Bombycis, Flügge, e sui rapporti con la vita del filugello.* Nota di CAMILLO ACQUA, presentata dal Socio R. PIROTTA (1).

È cosa comunemente nota che nello studio della flaccidezza, malattia che inferisce assai spesso sugli allevamenti del baco da seta, si è passati per due distinti periodi. Dapprima si ritenne la malattia eminentemente parassitaria e se ne attribuì la causa ai vibrioni ed ai fermenti a coroncina sviluppatissimi nell'intestino della larva. In seguito poi si modificarono radicalmente simili idee nel ritenere lo sviluppo dei micro-organismi un fenomeno semplicemente concomitante con il processo della flaccidezza, il quale in taluni casi poteva anche manifestarsi e seguire il suo corso senza che nel tubo intestinale della larva si avesse sviluppo apprezzabile o proporzionato di micro-organismi.

(1) Presentata nella seduta del 1° maggio 1904.