

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

sopra altri cristalli vanno abbastanza di accordo con quelle prese per fondamentali, come rilevasi dai seguenti valori:

| ANGOLI | MISURATI | | CALCOLATI |
|-------------------|--------------|--------------|------------|
| | 2° cristallo | 3° cristallo | |
| 011:110 | — | 46.23'' | 46.30.48'' |
| 011: $\bar{1}$ 10 | 73.12' | 72.58 | 73. 3.28 |
| $\bar{1}$ 10:110 | 95.31 | — | 95.36 |

I cristalli raggiungono una dimensione massima di mm. 7 circa e sono sempre allungati nel senso dell'asse [001].

La 1^a combinazione è la più frequente e nei cristalli in cui si presenta la faccia (100) non ho mai riscontrata la sua parallela.

La forma predominante è sempre la $\{110\}$, seguono in ordine decrescente il prisma $\{011\}$ ed il pinacoide $\{100\}$.

Sfaldatura perfetta in lamine sottili e pieghevoli $\parallel (1\bar{1}0)$.

I cristalli sono incolori, trasparenti, a splendore vitreo.

Una direzione di massima estinzione fa sopra (110), e verso destra, con lo spigolo (110):(100) un angolo di 9° circa.

Chimica. — *Sulla indolina*. Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'indolina o diidroindolo, la sostanza madre degli alcaloidi indolici, abbenchè ne siano noti numerosi suoi derivati anche dei più semplici, non è stata finora preparata.

Gli omologhi indoli si riducono facilmente ad indoline sostituite, ma l'indolo resiste agli stessi mezzi idrogenanti, e per questa via non si poté ottenere l'indolina fondamentale.

Eppure, ci pare interessante conoscere primieramente le sue proprietà; conosciute le quali reputiamo cosa più facile vedere quale sia la ragione per cui la idrogenazione dell'indolo presenta le note difficoltà (2) e avvisare ai modi di rimuoverle.

La prima parte di questo programma costituisce l'oggetto di questa comunicazione.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

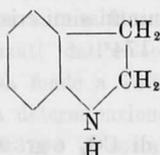
(2) Ciamician e Zatti, Gazz. Chim. it., 20, 96. Questi Rendiconti, serie IV, vol. V, 2° sem. 1889, pag. 105.

Abbiamo ottenuta l'indolina per via indiretta, partendo dall' N-metil-indolina.

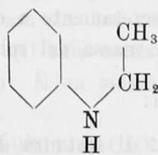
È noto che quest'ultima base si ottiene facilmente riducendo con zinco ed acido cloridrico l'N-metilindolo (1), il quale si prepara condensando il metilfenilidrazone dell'acido piruvico e distillando l'acido N-metilindol- α carbonico così formatosi (2).

Trattando la N-metilindolina in tubo chiuso con acido jodidrico e fosforo essa perde l' N-metile e dà l' indolina.

Le proprietà dell' indolina dovrebbero essere, come lo fanno supporre le ricerche di Ciamician, di Bamberger e di A. von Baeyer sulla idrogenazione dei nuclei acromatici, e la conoscenza delle indoline omologhe, quelle di un'etilanilina come risulta dalle due seguenti formole:



Indolina



Etilanilina

Così è difatti, salvo qualche differenza, tra le quali è notevole quella che, mentre l'etilanilina è poco stabile all'aria e si colora rapidamente, l'indolina invece resiste assai e si serba lungamente inalterata.

Anche nell'odore non si discosta dal debole odore anilico. Ossidata col metodo di Tafel dà l' indolo (3).

Smetilazione della N-metilindolina. Questa base (1 gr.) fu chiusa in tubo con 1 gr. di fosforo rosso e 8 gr. di acido jodidrico bollente a 127°, e venne scaldata per 24 ore a 210°-230°. In capo a questo tempo il fosforo era completamente scomparso, il contenuto dei tubi perfettamente incolore e in qualche caso cosparsa di cristalli di joduro di fosfonio, oltre una piccola quantità di cristalli aciculari, forse del jodidrato di indolina. Esso venne riunito diluito con acqua e sottoposto, tale e quale, alla corrente di vapor d'acqua per scacciarne lievi quantità di derivati non basici, non che l'idrogeno fosforato formatosi nella reazione. In seguito, il residuo alcalizzato fortemente con soda, libera una base incolora meno leggera dell'acqua, di debole odore, che estratta con etere e seccata nel solvente con potassa fusa bolli a 220°-221°.

Il rendimento fu quasi quantitativo.

(1) Wenzing, Ann. d. Chemie 239, 246.

(2) E. Fischer e O. Hess., Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 17, 562.

(3) Kann und Tafel, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 27, 826.

Questa base si salifica assai facilmente, e si conserva a lungo inalterata, solo dopo molto tempo si imbruna alquanto. Al contrario dell'*N*-metilindolina la sua soluzione solforica diluita non si colora con acido nitroso (vedi più avanti). Per caratterizzarla ne furono preparati alcuni sali e il benzoilderivato, e per stabilire la sua natura secondaria se ne fece la nitrosoammina, di cui fu anche determinato il peso molecolare che risultò corrispondente alla formola semplice.

Il punto di ebullizione (la *N*-metilindolina bolle a 216°), la facile reazionabilità e la sudetta ultima circostanza ci rendono certi che la indolina, non è, ciò che prima era temibile, una polimera della formola C_8H_9N .

Picrato. Fu preparato trattando la base con soluzione alcoolica satura di acido picrico. Si separa sotto forma di un corpo giallo chiaro voluminoso, che cristallizzato ripetutamente dall'alcool assoluto, in cui è poco solubile a freddo e discretamente a caldo, si separa in minutissimi cristalli che riempiono tutta la massa del solvente e fondono a 174°.

Analisi:

I) gr. 0,1412 di sostanza diedero gr. 0,2493 di CO_2 e gr. 0,0484 di H_2O
II) gr. 0,1374 " " " " cc. 19,1 di N ($t = 17$; $p = 761$ mm.).

| Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O$, % | | Trovato % | |
|--------------------------------------|-------|-----------|-------|
| C | 48,24 | C | 48,15 |
| H | 3,47 | H | 3,86 |
| N | 16,13 | N | 16,02 |

Dal picrato, con alcali, si libera la base che, distillandola al vapor d'acqua, può aversi purissima.

Il picrato di *N*-metilindolina è già stato descritto da Wenzing (l. cit.); che cristallizzatolo dal benzolo lo ebbe in grossi cristalli d'aspetto romboidale fondenti a 155°, ma non fu analizzato.

Noi lo ripreparammo.

Picrato di N-metilindolina. Ottenuto in modo identico al sopradescritto e cristallizzato dall'alcool si ebbe simile nell'aspetto a quello dell'indolina, ma fondente invece che a 155° (come dice Wenzing) a 165°. Per maggior sicurezza lo analizzammo.

gr. 0,1761 di sostanza diedero cc. 22,2 di N ($t = 7$; $p = 760$ mm.).

| Calcolato per $C_{12}H_{14}N_4O$, % | | Trovato % | |
|--------------------------------------|-------|-----------|-------|
| N | 15,50 | N | 15,31 |

Anche per la solubilità in alcool differisce poco dal precedente.

Cloridrato e cloroplatinato di indolina. Evaporando la soluzione cloridrica dell'indolina si ottiene con cloridrato incolore, che cristallizza dall'alcool. La soluzione cloridrica acquosa trattata con acido cloroplatinico dà un precipitato giallo che presto diventa roseo. Raccolto su filtro e lavato alla pompa aspirante, fu seccato nel vuoto a peso costante. Scaldato in tubicino, prima di fondere, verso 180° si decompone.

Analisi:

gr. 0,2500 di sostanza lasciarono per calcinazione gr. 0,0756 di Pt.

| Calcolato per $(C_8H_9N)_2H_2PtCl_6$ % | | Trovato % | |
|--|-------|-----------|-------|
| Pt | 30,15 | Pt | 30,24 |

Ossalato. Questo sale dell'indolina si forma aggiungendo la base ad una soluzione eterea satura di acido ossalico, si separa in bei cristalli incolori che ricristallizzati dall'alcool fondono a 128° (il sale corrispondente della N-metilindolina fonde a 103°-105° [Wenzing]). È un ossalato acido come risulta da una determinazione di acido ossalico.

Con gr. 0,3208 di sostanza si ebbero gr. 0,0864 di CaO corrispondenti a gr. 0,1389 di acido ossalico.

| Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$ % | | Trovato % | |
|------------------------------------|-------|---------------|-------|
| $(C_2H_2O_4)$ | 43,04 | $(C_2H_2O_4)$ | 43,29 |

gr. 0,1485 di sostanza diedero gr. 0,3126 di CO_2 e gr. 0,0724 di H_2O .

| Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$ % | | Trovato % | |
|------------------------------------|-------|-----------|-------|
| C | 57,38 | C | 57,41 |
| H | 5,30 | H | 5,45 |

N-Benzoilindolina. Agitando fortemente il cloruro di benzoile aggiunto a goccia a goccia, con una emulsione della base in soda al 10 %, mantenuta raffreddata con acqua dell'acquedotto, si separa a poco a poco una massa solida. Estratta con etere e lavato l'estratto etereo con acido cloridrico diluito e quindi con carbonato sodico diluito, lo si seccò su carbonato potassico calcinato. Distillando l'etere rimane un residuo cristallino quasi incolore. Ricristallizzato dall'etere acetico ripetutamente, fonde a 118°-119°. Si presenta in cristalli d'aspetto prismatico incolori e rifrangenti.

Analisi:

- 1) gr. 0,1623 di sostanza diedero gr. 0,4780 di CO_2 e gr. 0,0893 di H_2O
- 2) " 0,1478 " " " 0,4354 " " 0,0810 "

| Calcolato per $C_{15}H_{13}NO_2$ % | | Trovato % | |
|------------------------------------|-------|-----------|--------------|
| C | 80,68 | C | 80,32; 80,34 |
| H | 5,83 | H | 6,15; 6,13 |

Dalla formazione di questo derivato risulta la natura secondaria di questa base. Per metter la quale in maggior evidenza preparammo la nitrosoammia.

Nitrosoindolina. Si ottiene trattando una soluzione concentrata della base in acido solforico al 10 % tenuta ben fredda, con nitrito potassico in soluzione acquosa concentrata. Il liquido non si colora, si separa invece un olio giallo chiaro dapprima emulsionato, che tosto cristallizza in belle scaglie lucenti gialliccie, che estratte con etere e lavate in soluzione con carbonato sodico diluito e con acqua, furono seccati con carbonato potassico calcinato. L'estratto etero secco, lievemente giallo, lascia un residuo cristallino, che ripreso con etere di petrolio secco bollente in cui non è molto solubile, si depono per raffreddamento in squame appena colorate in giallo che fondono ad 83°-84°.

Analisi:

I gr. 0,1580 di sostanza diedero cc. 26,4 di N ($t = 15,8$; $p = 160$).
 II " 0,1570 " " gr. 0,3735 di CO₂ e gr. 0,0784 di H₂O.

| Calcolato per C ₈ H ₈ N ₂ O % | | Trovato % | |
|--|-------|-----------|-------|
| C | 64,82 | C | 64,88 |
| H | 5,45 | H | 5,58 |
| N | 18,96 | N | 19,32 |

Essa ha la formola semplice come dimostra la seguente determinazione del peso molecolare:

| Solvente: | Benzolo (K = 51) | P. mol. C ₈ H ₈ N ₂ O = 148 |
|-----------|------------------|--|
| | Concentrazioni | Abbassamenti |
| I | 1,431 | 0,495 |
| II | 2,47 | 0,85 |
| | | P. mol. trovato |
| | | 147. |
| | | 148. |

Questa nitrosoammia dà la reazione di Liebermann e quella colla soluzione solforica di difenilammia, distinte quantunque un po' a stento. Trattata con cloridrato di idrossilammia ridà l'indolina: quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilammia e di nitrosoindolina in soluzione alcoolica concentrata, furono bollite a ricadere per tre o quattro ore. Il liquido si colorò intensamente; addizionato di qualche goccia di acido cloridrico e scacciato l'alcool, il residuo cristallino e brucicco del cloridrato di indolina formatosi fu distillato a vapore d'acqua a reazione alcalina per soda. Passò così l'indolina che estratta con etere fu trasformata nel picrato, il quale risultò identico a quello ottenuto dall'indolina primitiva, vale a dire fonde a 174°.

Analisi:

gr. 0,1547 di sostanza diedero gr. 0,2744 di CO₂ e gr. 0,0490 di H₂O.

| Calcolato per C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₇ % | | Trovato % | |
|---|-------|-----------|-------|
| C | 48,24 | C | 48,37 |
| H | 3,47 | H | 3,54 |

Resta perciò attestata la vera natura di N-nitrosoderivato di questo corpo, e di riverbero con tutta sicurezza la natura secondaria dell'indolina.

Da quanto è esposto risulta che l'indolina è un corpo stabile ai reattivi comuni e che perciò non possono dalla sua natura dipendere gli ostacoli che si incontrano nella idrogenazione dell'indolo, alla quale rivolgeremo ulteriormente la nostra attenzione.

Queste esperienze furono eseguite col concorso del laureando sig. Tiziano Archetti.

Chimica. — *Azione del cloroformio sull' α - β -N trimetilindolo.* Nota di G. PLANCHER ed O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Trasformazioni dei nitrosopirroli.* Nota di FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Zoologia. — *Di un nuovo protozoo.* Nota della dott. ANNA FOÀ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Di alcuni caratteri colturali della *Stictis Panizzei* De Not.* Nota di L. PETRI, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

Questo piccolo discomicete, la cui vita parassitaria sulle foglie dell'olivo dà origine nel Leccese alla malattia denominata *Brusca*, fu già coltivato sopra substrati artificiali dal prof. Brizi (1), il quale però non ottenne che uno sviluppo più o meno abbondante di un micelio sterile.

Ripresi attualmente i tentativi di coltura, credo utile riportare qui sotto i primi risultati ottenuti.

Per germinazione delle ascospore della *Stictis Panizzei* deriva un micelio che generalmente sui terreni contenenti glucosio e in particolare sul-

(1) Sulla malattia degli olivi denominata *Brusca* (Boll. Uff. Min. Agr. 1903).