

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

secondo che

$$(18) \quad \mu\delta \cong \frac{3\sqrt{3}\pi r^2}{8\sqrt{L_1C}}$$

Si può adunque, coll'introduzione del nucleo, aumentare o diminuire il periodo della scarica ma, a parità di condizioni del circuito, e con resistenza trascurabile, si vede che può darsi che col nucleo di rame si abbia diminuzione e con quello di ferro aumento, ma non viceversa, come già risultava anche dalla (17).

Chimica. — *Azione del cloroformio sull' α -metilindolo e su alcuni pirroli* ⁽¹⁾. Nota di G. PLANCHER e U. PONTI, presentata dal Socio R. NASINI.

Proseguendo le nostre ricerche ⁽²⁾ sull'azione del cloroformio sui corpi di natura pirrolica, eravamo venuti ad esaminare questa reazione sui metilpirroli, sul metilfenilpirrolo e sull' α -metilindolo. Ed in questo ultimo caso avevamo notato che la reazione non andava completamente nel senso indicato da Magnanini ⁽³⁾; ma si formava un'altro prodotto non basico probabilmente di natura aldeidica.

Nello stesso tempo A. Ellinger ⁽⁴⁾ proseguendo le sue interessanti e fruttuose ricerche sul triptofano, trovò che da questo, per ossidazione, si ha la β -indolaldeide; non solamente: ma riuscì ad avere questo stesso corpo direttamente dall'indolo per azione del cloroformio secondo la reazione di Reimer e Tiemann.

Il sullodato autore ha avuto la gentilezza di lasciarci proseguire questo lavoro, che a noi interessava anche per stabilire la relazione che corre fra queste aldeidi ed i prodotti intermedi di trasformazione dei corpi pirrolici in piridici a mezzo del cloroformio.

Questo studio non è molto avanzato ma crediamo utile riferire quanto abbiamo finora accertato a fine di mostrare che ci occupiamo dell'argomento.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

⁽²⁾ Plancher, Gazz. chim. ital. 30, II, 558; Plancher e Testoni, questi Rendiconti 10, I, 304; Plancher e Carrasco, ibid 13, I, 573; 13, I, 632; 14, I, 162; 14, I, 704; A. Lieben's Festschrift, 23/6 1907.

⁽³⁾ Magnanini, Gazz. chim. ital. 17, 246.

⁽⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2515.

Azione del cloroformio ed etilato sodico sul
metilchetolo. (α -metil- β -metilal-indolo).

Abbiamo dapprima operato attenendoci strettamente alle norme date da Magnanini (loc. cit.). Gr. 3 di sodio furono sciolti in gr. 150 di alcool assoluto, poi vennero ad essi aggiunti gr. 13 di metilchetolo. A temperatura ordinaria furono fatti gocciolare nella soluzione gr. 15 di cloroformio, agitando continuamente. La reazione non solo non è violenta, ma ha bisogno di un riscaldamento oltre i 40° per iniziarsi e procede a questa temperatura stentatamente. Per compierla fu bollito il miscuglio per mezz'ora e fu lasciato a sè una notte.

Dal liquido filtrato dal cloruro sodico formatosi, fu distillata la maggior parte dell'alcool ed il cloroformio che non aveva reagito. Indi si procedette alla distillazione in corrente di vapore. Passarono prima porzioni di un corpo basico alogenato di odore caratteristico alquanto chinaldinico, che come diremo più avanti è la clorometilchinolina di Magnanini, assieme a metilchetolo inalterato.

Scacciato completamente quest'ultimo, nel pallone rimase una soluzione acquosa gialla chiara, con entro sospesi dei grumi di sostanza biancastra e tracce di prodotti di resinificazione.

A caldo fu portato tutto in soluzione con alcool diluito e bollito a ricadere con carbone animale. Dal filtrato per raffreddamento si deposero fiocchi di lunghi aghetti finissimi; circa tre grammi. Li cristallizzammo ripetutamente dall'etere acetico ed ottenemmo così un prodotto che fonde costante a 198°, e che diede all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0,1292 di sostanza diedero gr. 0,3584 di CO₂ e gr. 0,0672 di H₂O (1)
gr. 0,2068 " " " cm³ 15,8 di N, misurato sull'acqua a 16°
e 748 mm.

Calcolato % per C ₁₀ H ₉ ON	Trovato %
C 75,43	75,59
H 5,70	5,81
N 8,82	8,71

La formola quindi corrisponde a quella della aldeide del metilchetolo.

La sostanza è solubile nell'acqua a caldo, in alcool, etere, etere acetico, non molto in benzolo. Dall'etere acetico, che abbiamo accertato essere il migliore solvente per ricristallizzarla, si depone in aghetti aggruppati a rosette, incolori se purissimi, ma che con estrema facilità acquistano una tinta rosea e che occupano tutto il volume della soluzione. Degno di nota è il

(1) La combustione fu eseguita col metodo Carrasco-Plancher.

fatto che a poco a poco, cominciando dai loro centri di irradiazione si vanno corrodendo ed al loro posto, restano dei cristallini, prossimi alla forma cubica, di notevoli dimensioni, perfettamente incolori. La trasformazione è lenta, e, per lo più richiede qualche giorno. Le due forme fondono alla stessa temperatura, e per miscela non modificano reciprocamente il loro punto di fusione; inoltre sono identiche dal lato chimico perchè tanto dall'una quanto dall'altra si ottengono gli stessi derivati. La forma che si ottiene a caldo, lentamente si trasforma a freddo in quella a cubetti, e questa alla sua volta, disciolta a caldo, lascia cristallizzare la prima forma. Sembra che si tratti di dimorfismo e che la forma in cubetti si trasformi per riscaldamento in quella a piumette, sicchè il punto di fusione che si osserva, verosimilmente, sarà quello di quest'ultima. Non mancammo di dubitare che vi potesse essere un caso di tautomeria, fra la forma aldeidica e l'ossimetilenica. A decidere queste questioni è in corso lo studio di questo corpo dal lato cristallografico e chimico fisico.

La sostanza è insolubile a freddo negli acidi diluiti, bollita con acido solforico diluito dà una colorazione, prima gialla e poi rossa caratteristica e dalle soluzioni si separano dei cristallini aghiformi, di un bel colore rosso aranciato, come ha trovato Ellinger ⁽¹⁾ per la indolaldeide. È solubile in potassa concentrata e dà col fuscello d'abete ed acido cloridrico una lieve colorazione rossa.

In soluzione alcoolica con acido pierico, dà un pierato giallo aranciato, assai solubile in alcool bollente, pochissimo a freddo, e che fonde annerendosi e scomponendosi a 181°. Non riduce nemmeno dopo ebollizione prolungata il liquido di Fehling. Dà in soluzione alcoolica, con soluzione pure alcoolica di p-nitrofenilidrazina, per aggiunta di alcune gocce di acido acetico glaciale, prima una colorazione rossa intensa, poi si separano dei cristallini rossi a magnifici riflessi verdi metallici, di un nitrofenilidrazone, che fonde quasi nettamente a 273°, quando lo si riscaldi rapidamente introducendolo in un bagno che si trova già a 250°.

Con cloridrato di semicarbazide, in soluzione acquosa alcoolica, colla quantità equimolecolare di acetato potassico, dopo permanenza in stufa per due giorni a 40°, dà un semicarbazone che cristallizza dall'alcool diluito in pagliette bianche che fondono a 224° scomponendosi. All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1620 di sostanza diedero cm³ 35,6 di N, misurato sull'acqua a 13° e 757 mm.

Calcolato % per C₁₁H₁₂ON₄
N 25,97

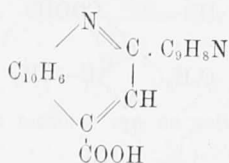
Trovato %
25,75

Risultati che corrispondono a quelli del relativo semicarbazone.

⁽¹⁾ Loc. cit.

Dà pure un semioossammazone che non fu studiato.

La sostanza trattata secondo il metodo Doebner (1) per caratterizzare le aldeidi, con acido piruvico e β -naftilammina dà il corrispondente acido β -naftocinconinico col radicale metilindólico in α :

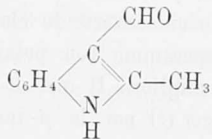


Questo acido fonde a 270° circa, e da esso per riscaldamento al punto di fusione ottenemmo la naftochinolina sostituita che gli corrisponde, la quale in soluzione solforica diluita dà, come le altre chinoline il caratteristico bicromato.

Questa reazione è caratteristica per le aldeidi.

Però questo corpo non dà la reazione delle aldeidi di Angeli, nè adoperando l'acido nitroidrossilamminico, nè coll'acido benzosolfoidrossammico di V. Piloty (2).

Non resta tuttavia alcun dubbio che la sostanza da noi preparata sia la aldeide del metilchetolo della struttura



Noi ne operammo l'ossidazione colla quantità calcolata di permanganato, in soluzione diluita, leggermente alcalina, a 60° circa. Separato il biossido di manganese, la soluzione fu ripetutamente estratta con etere, acidificata con acido solforico diluito e nuovamente estratta con etere.

Scacciato questo dal residuo giallastro, che è certamente un miscuglio di difficile purificazione, dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo secco bollente, si ottennero degli aghetti bianchi splendenti, che fusero a 185°. Essi sono solubili nell'acqua calda, e trattati con acqua di bromo danno un bromoderivato, assai meno solubile, che cristallizza dall'alcool diluito in sottilissimi aghi, fondenti a 214-215°. Queste caratteristiche corrispondono all'acido acetilantranilico ed al suo bromoderivato (3). Una certa quantità del prodotto

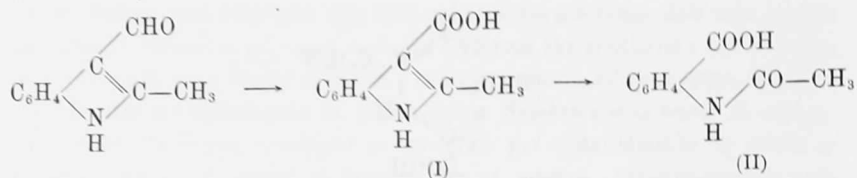
(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 27, 1, 352.

(2) Angeli e Angelico, Gazz. chim. ital. 30, I 41; Rimini, questi Rendiconti 10, I, 355; V. Piloty, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1560.

(3) Jackson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1, 879 e seg.

mescolato con acido acetilantranilico puro che possedevamo, fuse ugualmente a 185°. Il che dimostra la completa identità delle due sostanze.

Non siamo riusciti a limitare l'ossidazione alla formazione dell'acido metilindolcarbonico di Ciamician e Magnanini (1)



Anche operando a freddo non si può arrestare l'ossidazione a questo punto. Si ottengono tracce dell'acido metilindolcarbonico (I) sensibili alla reazione col fuscello per riscaldamento del prodotto con calce. Non è però priva di interesse la formazione dell'acido acetilantranilico (II), in quanto che ci dimostra che il gruppo aldeidico è entrato, come era fuori d'ogni dubbio, nel nucleo tetrolico. Non è tuttavia da escludersi che con mezzi d'ossidazione più blandi si possa ottenere l'acido di Ciamician e Magnanini, ciò non sarà tanto facile perchè esso perde con grande facilità ed anche a temperatura relativamente bassa anidride carbonica (2), dando luogo a metilchetolo, di cui l'acido acetilantranilico è il prodotto caratteristico di ossidazione.

Seguendo il metodo di preparazione suddescritto per questa aldeide, molta parte del metilchetolo si converte in cloro-chinaldina. Per aumentare il rendimento in aldeide operammo con potassa in soluzione acquosa (3). Però i risultati non furono migliori. Il metodo che si mostrò più acconcio fu quello seguito da Ellinger (4) per la β -indolaldeide, operando cioè col metilchetolo sciolto in alcool al 95 %, mescolato con eccesso di cloroformio e facendo gocciolare, a poco a poco, nel liquido bollente, la soluzione acquosa alcoolica di potassa. Il rendimento in tal caso è assai buono. Da 22 grammi di metilchetolo ottenemmo circa 16 grammi di aldeide grezza. Si forma, anche in questo caso, una certa quantità di β -cloro-chinaldina, che abbiamo separata estraendo ripetutamente con acido cloridrico diluito l'estratto etereo del distillato in corrente di vapore. L'identificammo per mezzo del suo picrato, quasi insolubile in alcool freddo e fusibile a 223° (5).

Dalla metilindolaldeide abbiamo cercato di avere a mezzo del pentacloruro di fosforo il dicloruro corrispondente. Invero l'aldeide reagisce col pentacloruro di fosforo per lieve riscaldamento e dà una piccola quantità di

(1) Ciamician e Magnanini, Gazz. chim. ital. 18, 58 e 380,

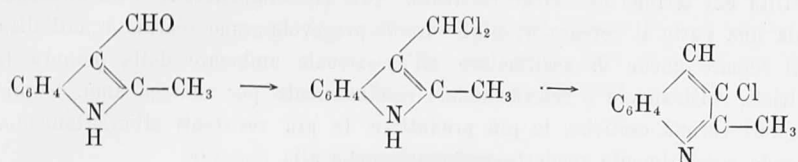
(2) Loco citato.

(3) Bamberger e Djerdjian, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, I, 536.

(4) A. Ellinger, loc. cit.

(5) Magnanini loc. cit.

prodotto basico, ma la reazione si fa molto energica e dà luogo prevalentemente a resina. Il passaggio che noi volevamo realizzare è il seguente:



Speriamo che moderando la reazione con un solvente si possa verificare,

Appendice. — Dallo scatolo anche noi operando, sia come Magnanini, che come Ellinger, abbiamo sempre ottenuta la β -cloro- γ -metilchinolina, come già quest'ultimo ha pubblicato (1). Veramente però la soluzione rimasta nel pallone dà una leggerissima reazione colla p-nitrofenilidrazina.

Viceversa abbiamo ottenuto le rispettive aldeidi dall' α - α -dimetilpirrolo e dal metilfenilpirrolo. Su questo riferiremo in altra Nota fra breve; intanto continuiamo ad occuparci dello studio delle suddescritte reazioni, e delle trasformazioni dei loro prodotti.

In queste ricerche ci siamo giovati della solerte collaborazione del signor Corrado Labisi.

Fisiologia vegetale. — *Esperienze di selezione e di ibridazione sul frumento e sul granturco.* Nota preventiva del dott. N. STRAMPELLI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Per conseguire progressi reali e permanenti nella cerealicoltura, oltre l'adozione di razionali avvicendamenti, di perfezionati lavori culturali e di opportune concimazioni, occorre poter disporre di varietà di cereali, che permettano l'utilizzazione completa dell'aumentata fertilità del suolo.

La ricerca o creazione, quindi, di frumenti, adatti ai nostri climi ed alle moderne esigenze culturali, è il compito principale che, in qualità di direttore della Cattedra sperimentale di granicoltura in Rieti, mi sono imposto.

Le migliori varietà esotiche, anche quelle, che permettono nei paesi, più del nostro progrediti in granicoltura, il conseguimento delle famose ed invidiate produzioni, importate da noi hanno date e danno cattive prove specialmente per i danni che loro infligge la *ruggine*. Il frumento di *Rieti*, coltivato da tempo immemorabile in quella vallata, eccezionalmente favorevole allo sviluppo della ruggine, è andato acquistando, traverso i secoli,

(1) Ellinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4388.