

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Azione della semicabarside. — Uguale risultato si ha sciogliendo a caldo gr. 1 di solanina in soluzione idroalcolica (circa 400 cc.) e separatamente gr. 1 di cloridrato di semicarbazide in alcool ed acqua insieme con gr. 1,5 di acetato sodico. Riscaldato a b. m., a ricadere, per oltre dieci ore col raffreddamento la soluzione si mantiene limpida; distillato l'eccesso di alcool e neutralizzato con carbonato sodico, si ha un abbondante precipitato bianco gelatinoso di solanina inalterata corrispondente in peso quasi esattamente alla quantità impiegata.

Azione della fenilidrazina. — Sciolto gr. 1 di solanina in acido acetico, diluito con metà volume d'acqua, si aggiungono alla soluzione gr. 2 circa di fenilidrazina e si fa bollire per oltre dodici ore finchè la soluzione imbrunisce alquanto.

Col raffreddamento non si deposita niente: distillato a pressione ridotta, quasi tutto l'acido acetico si diluisce con acqua e si neutralizza con Na_2CO_3 . Si forma col riposo un precipitato abbondante costituito da solanina inalterata, mentre le acque separate da questo precipitato, neutralizzate con carbonato sodico ed estratte con etere, danno un prodotto cristallino che fonde a $125^\circ\text{--}130^\circ$, che è acetato di fenilidrazina.

La mancanza di materiale mi ha impedito oltre che completare più rigorosamente lo studio comparativo, di poter tentare anche in altre condizioni la preparazione di questi derivati tanto interessanti e di altri che fin dal principio mi ero proposto.

Prima di chiudere mi sia concesso di esprimere una parola di vivo ringraziamento al ch.mo prof. Francesconi che mi fu cortese di tanti amichevoli aiuti durante lo svolgimento di questo lavoro.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e C. CHIAVES, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel e dell'idrogeno sul carbazolo. In una Nota precedente ⁽²⁾ si è reso conto dei risultati conseguiti facendo agire l'idrogeno in presenza del nickel suddiviso sull'acridina; come è noto, si arriva così, in determinate condizioni, ad ottenere l'apertura di un nucleo omociclico e la formazione di una dimetilchinolina. Il fatto che, pur trattandosi di un corpo contenente un nucleo eterociclico, entrava in reazione soltanto uno degli anelli omociclici, fece prevedere che pure un altro corpo di analoga struttura, il carbazolo, avrebbe presentato analogo comportamento. Infatti le esperienze di cui ora

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1907, II, 921.

esponiamo i risultati hanno confermato questa previsione; e dal carbazolo potemmo ricavare un indolo che per la composizione ed i caratteri è con ogni probabilità l' α - β -diethylindolo.

Il carbazolo, come è ben noto, è un corpo assai poco volatile; e però, anche operando a temperature elevate (circa 300°, temperatura dimostratasi adatta nel caso dell'acridina) col metodo solito, ben poca sostanza veniva trascinata dalla corrente d'idrogeno nel tubo contenente il nickel. Tuttavia anche così operando potemmo osservare che il carbazolo subiva una trasformazione; ma per esaminare i prodotti occorreva ottenerne in maggiore quantità, ed a tal fine pensammo di riscaldare il carbazolo in ambiente chiuso pieno d'idrogeno compresso ed in presenza di nickel ridotto. Mancandoci i mezzi per realizzare la disposizione indicata a tal uopo da Ipatiew (¹), pensammo di ricorrere a un piccolo autoclave, di quelli comunemente usati nei laboratori, che poteva resistere fino a 75 atmosfere. Nel recipiente si introduceva una capsula piena di carbazolo; al disopra di questa, appoggiata ad un piccolo trepiede di vetro, si poneva una capsula con qualche grammo di nickel ridotto; in seguito, dopo aver ben chiusa la caldaia, con un tubo di raccordo a vite, la si metteva in comunicazione con uno dei comuni cilindri a idrogeno compresso. In tal modo si portava la pressione d'idrogeno nell'autoclave a circa 8-10 atmosfere; con una buona guarnizione di piombo la tenuta era perfetta. Il recipiente così preparato si riscaldava a 200-220° per 12-18 ore.

Vogliamo dire anzitutto che i risultati che dà questo sistema sono in questo caso probabilmente paragonabili a quelli che si hanno in tubo aperto; e ciò è reso tanto più verosimile in quanto non si tratta di grandi pressioni (a recipiente caldo si arriva a 16-18 atmosfere. Non è da escludere che si avrebbe un comportamento differente operando a pressioni elevatissime, come ha fatto per varie sostanze Ipatiew; ciò è anche reso verosimile dalla diversità dei risultati ottenuti facendo agire a diverse pressioni il nickel sulla piperidina.

La caldaia, una volta raffreddata, veniva sfiatata, poichè conteneva ancora rilevante quantità d'idrogeno, e quindi aperta. Molta parte del carbazolo era ancora inalterata; ma si poteva subito rilevare essersi formate sostanze di carattere indolico. La separazione dei prodotti si faceva per mezzo dell'alcool, traendo partito dalla loro grande solubilità in questo solvente e dalla piccola solubilità del carbazolo; non tardammo a riconoscere anche la presenza di una sostanza basica. A fine di separarla dagli indoli la soluzione alcoolica veniva diluita con acqua e trattata con acido cloridrico, tanto da portarla a lieve reazione acida, poi sottoposta a distillazione in corrente di vapore; così venivano a passare i soli indoli; il carbazolo ancora presente

(¹) Berichte, XL (1907), 1270.

non veniva trascinato che in minima quantità. Il residuo veniva filtrato per separare il carbazolo, poi concentrato: si ottenevano così minime quantità del cloridrato della base.

L'indolo distillato era solido, bianco, alterabile all'aria e alla luce; a causa della sua grande solubilità nella massima parte dei solventi non si potè purificarlo tanto da analizzarlo direttamente; soltanto dal ligroino cristallizzava discretamente a squame.

Il punto di fusione dell'indolo più puro che potemmo ottenere era di 95°.

Come per tutti gli altri indoli, essendo preferibile preparare e analizzare dei prodotti di addizione, cercammo di ottenere il picrato. Lo preparammo aggiungendo acido picrico cristallizzato all'indolo sciolto in poco alcool; il composto viene scisso dall'acqua; è assai solubile nell'alcool e ciò costituisce un inconveniente poichè non è possibile purificarlo per cristallizzazione senza perderne la più gran parte; tale picrato cristallizza in aghi di colore rosso-scuro che anneriscono verso 165° e fondono a 172-73°. Non ritenemmo conveniente, per la ragione detta, di ricorrere per l'analisi al picrato. Altri nitroderivati aromatici danno cogli indoli prodotti di addizione che talvolta si prestano meglio dei picrati alla purificazione⁽¹⁾. Così il nostro indolo con cloruro di picrile diede un bel composto rosso-scuro ben cristallizzato in aghi, non eccessivamente solubile in alcool, dal quale cristallizzava facilmente. Dopo parecchie cristallizzazioni fondeva costantemente a 117°; l'analisi diede i seguenti risultati:

	Calcolato per $C_{12}H_{12}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3 Cl$	Trovato
C	51,36	51,01
H	4,04	4,15
N	13,33	13,41

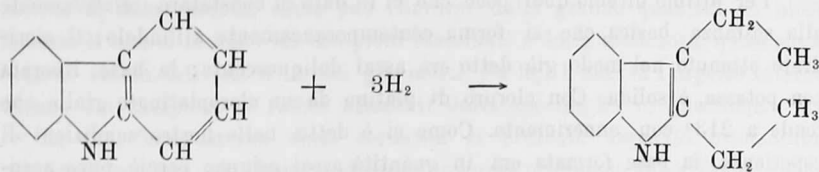
Bisogna notare che i prodotti di addizione del metilchetolo e dello scatolo con cloruro di picrile preparati da Ciusa e Agostinelli (loc. cit.) contenevano due molecole di quest'ultima sostanza per una dell'indolo⁽²⁾.

Il nostro composto contiene invece quantità equimolecolari dei due componenti; infatti la sua preparazione riesce bene soltanto impiegandoli in tali proporzioni; inoltre con due molecole di cloruro di picrile si avrebbe una composizione assai differente, tale che l'analisi precedente non corrisponderebbe ad alcun indolo.

⁽¹⁾ Ciusa e Agostinelli, questi Rendiconti 1907, I, 409.

⁽²⁾ Il dott. Ciusa sta continuando le esperienze su questi prodotti di addizione per poter dedurre qualche regola sul numero delle molecole di cloruro di picrile addizionate dai vari indoli.

Ciò posto, l'analisi, come si vede, corrisponde ad un indolo alchilato, e precisamente ad un dietilindolo che avrebbe origine nel modo seguente:



Senonchè, parecchie altre sostanze di carattere indolico avremmo potuto ottenere, le quali all'analisi del prodotto d'addizione avrebbero dato risultati numerici poco dissimili. Così si poteva pensare alla formazione di monoetilindoli, di metiletilindoli, di α - β dimetilindolo, e finalmente di tetraidrocarbazono, la quale ultima sostanza ha, come è noto, i caratteri di un indolo. Non essendo l' α - β -dietilindolo stato ancora preparato, non potemmo procedere ad alcun confronto diretto; di qui la necessità di fare un confronto fra l'indolo da noi ottenuto e gli altri sopra nominati.

Intanto rimanevano esclusi gli α - e β -etilindoli perchè questi sono liquidi, e l' α -metil- β -etilindolo che fonde a 56°, mentre il nostro è solido e fonde a 95°.

Più facilmente poteva trattarsi dell' α - β -dimetilindolo, che fonde a 106°; senonchè questo corpo dà un picrato che fonde a 157°: e un prodotto di addizione con cloruro di picrile (da noi preparato), che fonde a 138°; mentre che per gli analoghi composti dell'indolo da noi ottenuto i punti di fusione sono rispettivamente 170-73° e 117°. Per le stesse ragioni rimane escluso il tetraidrocarbazono; questo corpo, di quelli nominati, è quello più vicino per composizione al dietilindolo, differendone per una sola molecola d'idrogeno, e però si poteva anche pensare che il nostro prodotto non fosse altro che del tetraidrocarbazono. A fine di procedere ad un confronto esatto, preparammo questa sostanza per riduzione del carbazono con sodio e alcool amilico (¹); essa fonde a 119°. Il picrato, che cristallizza in squame quasi nere, fonde a 133°; il composto d'addizione con cloruro di picrile, preparato da noi per la prima volta, si presenta pure in squame nerastre fondenti a 116°.

L'aspetto di ambedue questi prodotti di addizione è assai diverso da quello dei corrispondenti ottenuti dal nostro indolo. Inoltre il tetraidrocarbazono non distilla in corrente di vapore.

Come si vede, si arriva così per esclusione a concludere che l'idrogenazione da noi ottenuta conduce ad un α - β -dietilindolo; naturalmente la certezza sulla identità di questa sostanza sarebbe raggiunta nel solo caso che essa fosse anche ottenuta direttamente per sintesi. L'ossidazione non condur-

(¹) Zanetti, Gazzetta Chimica Italiana 1893, II, 294.

rebbe a risultati diversi da quelli che danno tutti gli altri indoli alchilati in α e in β .

Per ultimo diremo quel poco che ci fu dato di constatare relativamente alla sostanza basica che si forma contemporaneamente all'indolo; il cloridrato ottenuto nel modo già detto era assai deliquescente; la base, liberata con potassa, è solida. Con cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo che fonde a 213° con annerimento. Come si è detto, nelle nostre condizioni di esperienza, la base formata era in quantità assai esigua; perciò, pure accumulando i prodotti di varie preparazioni non potemmo averne tanta da ricavarne corpi analizzabili. Soltanto potemmo avere gr. 0,0683 di cloroplatinato discretamente puro, che adoperammo per determinare il platino, tanto per avere un indizio sulla probabile natura della sostanza. Il percento in platino risultò di 24,31; per un carbazolo completamente idrogenato si avrebbe 25,78; nessun confronto fu possibile non essendo questo corpo ancora noto. In ogni caso sembra si possa ritenere per vari indizi che la base ottenuta, anziché essere un prodotto di demolizione molecolare del carbazolo, ne contenga ancora il nucleo intatto, pure differendo nei suoi caratteri da tutti i carbazoli idrogenati finora noti.

Anatomia. — Contributo alla conoscenza della spermatogenesi negli Ortoteri. Nota preliminare del dott. GUSTAVO BRUNELLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — Sopra un caso di parassitismo di una cocciniglia (Mytilapsis fulva Targ. var.?) sulle radici di olivo. Nota di L. PETRI presentata dal Socio G. CUBONI.

Alcuni campioni di radici di olivo, provenienti da un oliveto posto nei dintorni di Palermo ed inviati in esame alla R. Stazione di Patologia vegetale, si presentano in gran parte ricoperti dai follicoli bruni, virgoliformi, di una cocciniglia, la quale, con le sue punture, produce nei tessuti corticali delle radici, delle alterazioni anatomiche che credo opportuno descrivere brevemente, giacché, a mia conoscenza, mancano notizie a questo riguardo.

Le radici attaccate si trovano a una profondità di circa 30 cm.; esse appartengono a delle vecchie piante di olivo coltivate in un terreno siliceo-argilloso, piuttosto secco, lasciato a prato da più anni (1).

(1) Queste indicazioni sono dovute alla cortesia del prof. Paulsen, direttore del R. Vivaio di Viti americane di Palermo.