

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Sintesi di chetoni delle indolenine* (1). Nota di G. PLANCHER e D. GIUMELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

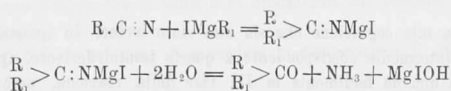
Tra i composti indoleninici e metilendolinici mancavano finora le aldeidi ed i chetoni. Si conoscono bensì nella serie metilendolenica dei C — acetil e benzoilderivati, ma come ebbe a mostrare uno di noi, la loro natura chetonica non è nettamente dimostrata (2). Esistono invece dei derivati aldeidici e chetonici, e più precisamente delle aldossime e delle chetossime delle indolenine.

Come è noto, per le ricerche di Plancher ed allievi, le indolenine α -metilate per azione dell'acido nitroso trasformano il loro metile nel gruppo formossimico — CH=NOH dando aldossime, e le α -etilate ed in genere quelle a radicale più lungo, trasformano il loro CH₂R in —C:NOH—R dando così chetossime (3).

Si cercò a diverse riprese ed in diversi modi di ottenere da questi corpi le corrispondenti aldeidi e chetoni liberi, però i diversi metodi impiegati non diedero finora buoni risultati.

L'ottenere dette aldeidi e detti chetoni era interessante per due diversi scopi. Prima di tutto per studiare le loro proprietà di fronte ai predetti acetilderivati, secondariamente per metterli in relazione colle suddette ossime, confermando così la interpretazione data della reazione dell'acido nitroso sulle indolenine.

La elegante reazione di E. Blaise (4) doveva servire al nostro scopo. Blaise ha trovato che facendo agire i magnesioalchilalogenuri di Grignard sui nitrili si formano i corrispondenti chetoni



Partendo dunque dal dimetilindolenilformonitrile I si doveva arrivare al dimetilindolenil α -metilchetone II e da questo per azione dell'idrossilamina si doveva giungere alla dimetilindolenil α -acetossima III, la stessa chetos-

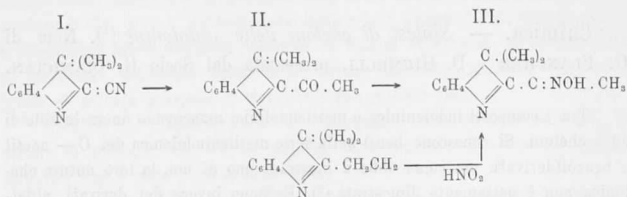
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma.

(2) Gazz. Chim. ital., 27, II, 696, 400; 28, II, 36 e 356 e seg.

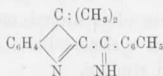
(3) Gazz. Chim. ital., 32, II, 428.

(4) Compt. Rend. de l'Ac. des sciences, 132 38; 133, 299.

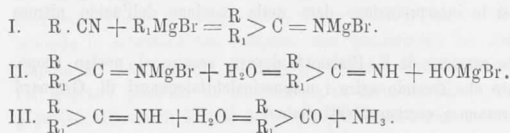
sima che si ottiene facendo agire l'acido nitroso sulla $\beta\beta$ -dimetil- α -etilindolenina (1).



Questo progetto venne realizzato, non solo, ma si potè vedere che il chetone II è una sostanza molto reazionabile che reagisce con tutti i reattivi dei chetoni e che la sua ossima è identica a quella ottenuta coll'acido nitroso dalla dimetiletilindolenina. Migliori rendimenti si ottengono operando col bromuro di fenilmagnesio. In tal caso però invece del chetone si ottiene il composto immidico



che è appunto il prodotto intermedio di questa reazione di Blaise che procede così:



Non è a mia cognizione che sia mai stato isolato in questa reazione un termine intermedio corrispondente a questo immidoderivato. Questo immidoderivato non dà facilmente la III fase della reazione, però scambia facilmente l' = NH coi reattivi dei chetoni come sarebbe la nitrofenilidrazina, l'idrossilamina ecc.

*Azione del ioduro
di metilmagnesio sul $\beta\beta$ -dimetilindolenil- α -formonitrile.*

Il prodotto di partenza fu descritto come liquido (2) nelle successive preparazioni, fatte in modo da evitare il riscaldamento della massa prove-

(1) Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.

(2) Gazz. Chim. ital., XXIX, I, 114.

niente dall'azione dell'anidride acetica sulla $\beta\beta$ -dimetilindolenil- α -formossima, estraendo cioè il prodotto neutralizzato con carbonato sodico a freddo con etere e distillandolo al vapor d'acqua, dopo distillazione nel vuoto solidifica e fonde a 38° circa.

Gr. 1,6 di magnesio in striscie, ben pulito e seccato, trattasi colla quantità lievemente eccedente di ioduro di metile in presenza di 20 gr. di etere anidro, dopo spontanea reazione si scalda a ricadere per un'ora circa: indi raffreddato il tutto con ghiaccio, vi si fanno sgocciolare dentro 10 gr. di nitrile sciolti in alquanto etere. Dapprima la soluzione si colora, indi ogni goccia separa un precipitato. Si riscalda a ricadere per circa un'ora e quindi si decompone con acqua ghiacciata che contiene alquanto cloruro ammonico per sciogliere il precipitato del magnesio. Si estrae con etere si secca con solfato di soda anidro. Il residuo resinoso lentamente cristallizza. Il prodotto filtrato su piastrella si ricristallizza dall'etere di petrolio. Fonde a 130° in aghi volatilissimi.

In operazioni successive è stato utile distillare il prodotto greggio al vapor d'acqua raccogliendo il prodotto in collettore raffreddato. Si ottiene il prodotto in aghi lunghissimi, molto volatili e abbastanza puri. All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{13}ON$.

| Calcolato % per $C_{12}H_{13}ON$ | | Trovato % |
|----------------------------------|-------|-----------|
| C | 77,00 | 76,69 |
| H | 6,95 | 7,40 |
| N | 7,48 | 7,60-7,51 |

Questo chetone è una sostanza sensibile agli acidi e che facilmente si resinifica. Con iodio e potassa dà la reazione dell'iodoformio.

Ossima. — Questo corpo si forma facilmente trattando quantità equivalenti di chetone con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, in soluzione alcoolica acquosa e scaldando a circa 40°. Per diluizione precipita una sostanza bianca che si filtra e si cristallizza dal benzolo. Si separa in rosette e fonde a 173°-174°.

All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{14}N_2O$.

| Calcolato % per $C_{12}H_{14}N_2O$ | | Trovato % |
|------------------------------------|-------|-----------|
| C | 71,28 | 71,18 |
| H | 6,93 | 7,05 |
| N | 13,89 | 14,20 |

Quantunque il punto di fusione non concordi esattamente con quello trovato precedentemente (175°), pure la sostanza è identica al prodotto dell'acido nitroso sulla dimetiletilindolenina (1) come risulta dalla prova di fusione delle due sostanze mescolate.

(1) Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.

Semicarbazone. — Si mescolano in alcool acquoso quantità equivalenti di cloridrato di semicarbazide, acetato potassico e chetone. Tenendo la soluzione a 40° per un giorno, si separa un po' di sostanza solida rossiccia. Diluendo con acqua ed evaporando l'alcool si ha un precipitato che si ricristallizza dall'alcool e si ha in scaglie che fondono a 242°.

Ha la composizione $C_{13}H_{16}ON_4$.

| Calcolato % per $C_{13}H_{16}ON_4$ | | Trovato % |
|------------------------------------|-------|-----------|
| N | 22,95 | 23,33 |

Azione del bromuro di fenilmagnesio sul nitrile predetto.

Sul reattivo di Grignard preparato in etere secco, da gr. 1,6 di magnesio e gr. 3 di bromobenzolo, si fanno cadere goccia a goccia agitando e raffreddando con ghiaccio gr. 10 di nitrile sciolto in poco etere secco. Si ha una viva reazione e man mano si va separando un composto solido. Si scalda per un'ora a bagnomaria indi si mescola il tutto con acqua e ghiaccio si addiziona di un poco di cloruro ammonico, si estrae con etere e si secca su solfato sodico.

Distillando l'etere, resta una sostanza solida, che cristallizzata ripetutamente dall'etere di petrolio fonde a 103°5. Resta indietro una notevole quantità di sostanza peciosa che non cristallizza.

Anzi che essere un chetone ha la composizione corrispondente all'immidoderivato, cioè $C_{17}H_{16}N_2$.

| Calcolato % per $C_{17}H_{16}N_2$ | | Trovato % |
|-----------------------------------|-------|-----------|
| C | 82,26 | 82,16 |
| H | 6,45 | 6,67 |
| N | 11,30 | 11,47 |

Per il composto chetonico si richiede % N 5,26.

Che questa sostanza abbia realmente la formola assegnata risulta dal fatto che essa scambia il proprio =NH coi reattivi dei chetoni; dà cioè un'ossima e un nitrofenilidrazione.

Ossima. — Si prepara aggiungendo alla soluzione alcoolica concentrata del chetone la soluzione alcoolica acquosa di idrossilamina da cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico. La soluzione limpida tenuta in termostato a 40° per 10 ore separa dei prismetti e delle gocce oleose. Evaporando l'alcool e raccogliendo la poltiglia cristallina e cristallizzandola dall'alcool si ha in bei prismi che fondono a 205° ed hanno la composizione $C_{17}H_{16}ON_2$.

Gr. 0,0918 di sostanza diedero gr. 0,2595 di CO_2 e gr. 0,0525 H_2O
 " 0,0994 " " " cc. 8,6 di N a 22° e 755 mm. sull'acqua
 " 0,1438 " " " " 13,9 " 23° e 761 "

| Calcolato % per $C_{17}H_{16}ON_2$ | | Trovato % |
|------------------------------------|-------|-------------|
| C | 77,27 | 77,10 |
| H | 6,10 | 6,40 |
| N | 10,62 | 10,89-10,85 |

p-Nitrofenilidrazone. — Si ottiene aggiungendo alla soluzione alcoolica tiepida e satura una soluzione egualmente satura di *p*-nitrofenilidrazina in alcool e qualche goccia di acido acetico. Fonde a 209° in un liquido rosso. Non fu analizzato.

Abbiamo cercato le condizioni in cui il composto imminico si trasforma in chetone è questo il quesito che sarà l'oggetto di una prossima comunicazione.

Intanto però è utile mettere in rilievo che i risultati comunicati confermano la costituzione data alle ossime indoleniche.

Fisiologia vegetale. — *Assorbimento elettivo di ioni nelle radici.* Nota di E. PANTANELLI e M. SELLA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Zoologia. — *Intorno ad un Fillosserinino del Populus alba* (1). Nota (20°) di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

È stato riscontrato quest'anno assai abbondante sui pioppi bianchi quel fillosserinino che già l'anno passato il prof. Grassi e la dr. Foà avevano raccolto in pochi esemplari a Fauglia ed indicato come una forma vicina a quella vivente sui salici (« una fillossera del gattice che per ora non abbiamo distinto da quella del salice »), riserbandosi di farla poi oggetto di studi ulteriori. Frattanto al principio di quest'anno il Börner pubblicava di aver ricevuto dal Del Guercio dei preparati di quella forma che il Del Guercio stesso aveva nominata nel 1900 *Chermes populi* e il Mordvilko nel 1908 *Guercioia populi*; il Börner stabiliva che il presunto chermide dei pioppi era un vero e proprio fillosserinino riconoscibile dalla *Phylloxera salicis* « per quanto fino ad ora sappiamo solo per la mancanza del 5° e 6° stigma addominale ».

Apparve allora che la « fillossera del gattice » di Fauglia (Toscana) non dovesse essere altro che il fillosserinino indicato dal Börner; il prof. Grassi dette a me l'incarico di descrivere con una certa ampiezza la forma trovata in Toscana.

Abbiamo cercato quest'anno fino dalla primavera la *Guercioia populi* (Mordvv. Börner) (*Chermes* [*Adelges*] *populi* Del Guercio) tenendo presente la descrizione e l'habitat della specie, indicati già dal Del Guercio nel 1900 e riferiti sommariamente dal Mordvilko nel 1908.

(1) Dal Laboratorio di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.