

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

respiratorio. Da parecchi autori è già stata avanzata l'ipotesi che negli Acari mancanti di un cuore la circolazione del sangue sia mantenuta in qualche modo costante, sebbene lenta e irregolare, dalle contrazioni dei muscoli delle zampe e dei cheliceri, come pure dai movimenti peristaltici del digestorio. I movimenti dell'ovidotto avrebbero per effetto di far circolare più attivamente i materiali nutritizi attorno alle uova. Tenendo poi presente che negli Acari senza trachee viene generalmente ammessa una respirazione attraverso la cuticola, e che nel caso da me osservato, gli ovidotti, nel tratto dove il movimento è più energico, sono vicini alla cuticola, separati solo da un sottilissimo ipoderma costituito di cellule stellate, lontane l'una dall'altra, si comprende come la circolazione più energica in questa regione possa quivi rendere più attiva anche la respirazione. Il movimento degli ovariole avrebbe così per conseguenza di facilitare la nutrizione dell'uovo durante il suo sviluppo.

Nota infine che gli stessi movimenti ho osservati in un altro Acaro (*Histiostoma?*) vivente insieme al *Rhizoglyphus* nel materiale in decomposizione, e che forse è esteso anche a molte altre forme dove più difficile è l'osservarlo.

Chimica. — *Sui prodotti d'addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate* <sup>(1)</sup>. Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Gli indoli si addizionano molecola a molecola coll'acido picrico per fornire i corrispondenti picrati che servono così bene a riconoscerli ed a purificarli: non sono stati però studiati prodotti d'addizione con altri trinitrobenzolderivati, se si eccettua quello dell'indolo col trinitrobenzolo  $C_8H_7N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$  <sup>(3)</sup> e quello del carbazolo col cloruro di picrile. Quest'ultimo prodotto è formato, come ha trovato Wedeckind <sup>(4)</sup>, da una molecola di carbazolo e due di cloruro di picrile; nel picrato invece i due corpi si uniscono molecola a molecola <sup>(5)</sup>. Se si va a ricercare la ragione della composizione, per dirla così, insolita di questo picrilderivato bisognerà trovarla nella presenza del secondo gruppo benzolico del carbazolo. Anche per gli indoli si verifica quindi come caso limite la regola di Brunì secondo la quale il numero massimo di molecole di trinitrobenzolderivato che si addiziona è uguale al numero dei nuclei benzolici liberi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 18 luglio 1912.

<sup>(3)</sup> Romburgh Recueil d. t. chimiques Pays-Bas, 14, 66.

<sup>(4)</sup> Berichte, 33, 434.

<sup>(5)</sup> Graebe e Glaser, Ann., 163, 343.

I composti d'addizione si considerano attualmente come i composti complessi della chimica organica <sup>(1)</sup>: appare subito evidente perciò come sia necessario studiarli e prepararli in grande numero per poter vedere, ove sia possibile, quale sia il luogo chimico d'attacco della molecola, o delle molecole, del trinitrobenzolderivato, non solo ma per ricercare le relazioni che intercedono fra la costituzione del corpo addizionante, il colore del composto d'addizione e il numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si addizionano.

La questione della colorazione non è certamente la meno interessante: essa è però la meno accessibile alle ricerche.

Per ciò che si riferisce al numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si addizionano le nostre ricerche hanno portato ancora una volta una conferma alla regola di Bruni su accennata. Il carbazolo ha fornito composti d'addizione con una molecola di trinitrobenzolo, con due (Wedekind) e una di cloruro di picrile, con una e mezzo, e una di trinitrotoluolo. Il fenilindolo accenna anch'esso a combinarsi con più di una molecola di nitroderivato: addiziona infatti una molecola e mezzo di trinitrotoluolo, mentre addiziona una sola molecola di acido picrico e cloruro di picrile.

Degli altri indoli studiati nessuno è capace di addizionare più di una molecola di trinitrobenzolderivato <sup>(2)</sup>. Dal modo di comportarsi del carbazolo sorge il dubbio che anche il fenantrene e antracene possano combinarsi con più di una molecola di nitroderivato: coll'analisi termica si riconosce soltanto l'esistenza di un sol composto (1 mol. + 1 mol.) <sup>(3)</sup>. Non è impossibile, però, che gli altri composti possibili sieno completamente dissociati assai prima del punto di fusione, in modo che con questo mezzo non possa esserne svelata l'esistenza.

A proposito dei composti d'addizione dei diversi indoli studiati con derivati del trinitrobenzolo diversi dall'acido picrico abbiamo potuto osservare che essi si possono assai bene purificare per cristallizzazione dell'alcool; ma non si riesce da tutti a mettere in libertà l'indolo di partenza, come si fa tanto utilmente dai picrati. Solamente dal trinitrotoluolderivato si ottengono gli indoli di partenza scomponendoli con potassa e facendo passare nel miscuglio alcalino una rapida corrente di vapor d'acqua, e perciò questi trinitrotoluolderivati si possono vantaggiosamente sostituire ai picrati nelle ricerche sugli indoli.

<sup>(1)</sup> A. Werner, B. 42, 4324; H. Ley, *Die Beziehungen zwischen Form und Konstitution*, pag. 56, Leipzig (V. S. Hirzel); R. Ciusa, questi Rendiconti, XX, II, 523; R. Ciusa e L. Vecchiotti, questi Rendiconti, XX, II, 377.

<sup>(2)</sup> Vedi parte sperimentale per ciò che si riferisce a composti dell' $\alpha$  e  $\beta$  metilindolo col cloruro di picrile descritti in una Nota precedente, come contenenti due molecole di cloruro di picrile.

<sup>(3)</sup> Kremann, *Monatsh.* 26, 143; ved. anche G. Bruni, *Chem.*, 2, 1906, I, 568.

PARTE SPERIMENTALE.

*α-Metilindolo-trinitrobenzolo*  $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ .

Si ottiene mescolando le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti; si purifica cristallizzandolo da poco alcool. Anche mettendo a reagire 2 mol. di trinitrobenzol con una di metilchetolo si ottiene lo stesso composto.

$C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ .	Calc. C: 52,32;	H: 3,48;	N: 16,28
Trov. " 52,53;	" 3,55;	" 16,24.	

Aghi rossi fondenti a 152° (¹).

*α-Metilindolo-trinitrotoluolo*  $C_9H_9N \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot CH_3$ .

Si ottiene come sopra, ed è l'unico prodotto che si possa isolare mettendo a reagire i due componenti.

$C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$	Calc. C: 53,63;	H: 3,91;	N: 15,64
Trov. " 53,21;	" 4,11;	" 15,20.	

Aghi gialli fondenti a 110°. Scomposto con potassa e distillato in corrente di vapore ridà quantitativamente il metilchetolo addizionato.

*α-Metilindolo-trinitroanilina.*

$C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$	Calc. C: 50,13;	H: 3,56;	N: 19,49
Trov. " 50,08	50,20;	" 3,96	3,69; " 19,85

Aghi rosso-mattone a riflessi metallici poco solubili in alcool e fondenti a 166°.

*α-Metilindolo-cloruro di picrile.*

È stato descritto nella Nota precedente come formato da una molecola di indolo con due molecole di cloruro di picrile. Avendone ripetuto nei modi più svariati la preparazione, ci siamo convinti che non è possibile ottenere dai due componenti, come composto chimicamente puro, altro che un monopicrilderivato (²).

$C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 Cl$	Calc. C: 47,55;	H: 2,90;	N: 14,79;	Cl: 9,44
Trov. " 47,78;	" 3,17;	" 14,98;	" 9,11	

Aghi rossi fondenti a 115°.

(¹) Questo composto è stato anche descritto da J. J. Sudborough, J. Chem. Soc., 97, 773.

(²) R. Ciusa e C. Agostinelli.

*β-Metilindolo-cloruro di picrile.*

Anche questo composto è formato da una molecola di indolo con una di cloruro di picrile. Vale per questo composto ciò che è stato detto per il picrilderivato precedente (1):

$C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 Cl$	Calc. C: 47,55;	H: 2,90
	Trov. " 47,65;	" 3,24.

Aghi rossi fondenti a 120°.

*α-β-Dimetilindolo-trinitrobenzolo.*

$C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calc. C: 53,63;	H: 3,91;
	Trov. " 53,36;	" 3,90;

Aghi rossi fondenti a 175°.

*α-β-Dimetilindolo-trinitrotoluolo.*

$C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$	Calc. C: 54,84;	H: 4,20;	N: 15,05
	Trov. " 54,71;	" 4,27;	" 15,38.

Aghetti rossi fondenti a 118°.

*α-β-Dimetilindolo-cloruro di picrile.*

$C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$	Calc. C: 48,91;	H: 3,31;	Cl: 9,03
	Trov. " 48,64;	" 3,52;	" 9,43.

Aghi rosso-seuri fondenti a 140°.

*Tetraidrocarbazolo-cloruro di picrile.*

$C_{12}H_{12}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$	Calc. C: 51,61;	H: 3,58;	N: 13,39;	Cl: 8,76
	Trov. " 51,58;	" 3,83;	" 13,53;	" 8,50

Aghetti bruno-cioccolato fondenti a 121°.

*Carbazolo trinitrobenzolo.*

Si ottiene al solito modo (2).

$C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$	Calc. C: 56,84;	H: 3,15
	Trov. " 56,99;	" 3,46.

Aghi giallo-arancio fondenti a 204°.

(1) R. Ciusa e C. Agostinelli.

(2) Preparato anche da Sudborough, loc. cit.

Il composto con due molecole di trinitrobenzolo non si ottiene.

*Carbazolo 1 ½ trinitrotoluolo.*

Si ottiene quando si cerca di ottenere il composto con due molecole di trinitrotoluolo, mescolando soluzioni alcoliche concentrate bollenti di carbazolo (1 mol.) e di trinitrotoluolo (2 mol.).

$2C_{12}H_9N \cdot 3C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$     Calc. C: 53,21            ;    H: 3,25  
Trov. " 53,18 ; 53,55 ;        " 3,42 ; 3,50.

Aghi gialli fondenti a 160°.

*Carbazolo trinitrotoluolo.*

$C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$     Calc. C: 57,86            ;    H: 3,55  
Trov. " 58,06 ; 58,20 ;        " 3,97 ; 3,77.

Aghi gialli, più scuri del composto precedente, comincia a fondere a 140° e non fonde completamente che verso i 200°.

*Carbazolo-cloruro di picrile.*

Il composto con due molecole di cloruro di picrile fu ottenuto da Wedekind (loc. cit.) fonde a 160-165°: quello con una molecola di cloruro di picrile si ottiene mescolando le soluzioni equimolecolari alcoliche od acetoniche bollenti dei componenti.

$C_{12}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$     Calc. C: 52,11 ;        H: 2,65  
Trov. " 52,26 ;        " 3,08.

Cristalli rosso-scuro che si rammolliscono a 140° e fondono a 155°. Coll'acido picrico non si riesce ad ottenere che il picrato  $C_{12}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$  fonde a 182° (¹).

*Fenilindolo 1 ½ trinitrotoluolo.*

$2C_{14}H_{11}N \cdot 3C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$     Calc. C: 56,18            ;    H: 3,53  
Trov. " 56,07 ; 56,21 ;        " 3,73 ; 3,78.

Aghi gialli fondenti a 97°.

(¹) Loc. cit.

