

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Chimica. — *Sull'azione del cloroformio sul tetraidrocarbazolo e sulla trasformazione del pirrolo in piridina.* Nota di G. PLANCHER e G. TESTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nei lavori che uno di noi (Plancher) da parecchi anni viene pubblicando in questi « Rendiconti », è raccolta una lunga serie di laboriose ricerche, che hanno svelato, in tutte le sue particolarità, l'azione dei joduri alchilici sui corpi di natura pirrolica.

Esse costituiscono la prima parte del quesito più generale, dell'azione cioè dei derivati alogenici degli idrocarburi, come quello che, trattandosi di derivati monosostituiti, doveva presentarsi nella forma più semplice. I risultati sono noti, e tutti si spiegano facilmente ammettendo che la reazione avvenga per successiva addizione del joduro alchilico al doppio legame ed eliminazione di idracido. È una azione inoltrata assai, che accumula intorno al nucleo pirrolico alchili in gran numero e non s'arresta finchè tutte le lacune preesistenti o formatesi nei vari stadi, non sono colmate e l'azoto ha raggiunto la sua forma ammonica quaternaria.

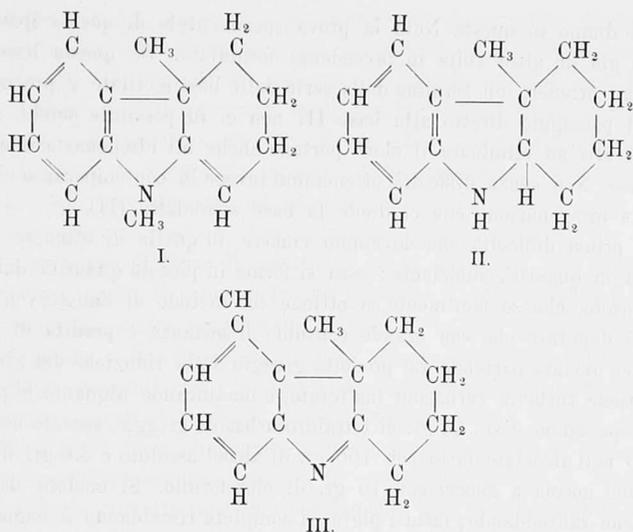
L'azione del cloroformio sui pirroli non poteva essere essenzialmente diversa da quella dei joduri alcoolici; sebbene più limitata negli effetti, è però più complessa, e conduce allo stadio finale coll'intervento di una sola molecola di cloroformio per una di corpo pirrolico, in modo che giova supporre, come si vedrà in fine, che il cloroformio ripeta due volte quel processo di addizione che caratterizza l'azione dei joduri alcoolici.

Lo studio associato delle due reazioni doveva spiegare e ha di fatto, per ciò che diremo, spiegato il modo d'agire del cloroformio.

Soprattutto ha servito bene il raffronto tra la formazione delle indolenine coi ioduri alcoolici, e la formazione di una indolenina clorurata più complessa che si ottiene dal tetraidrocarbazolo col cloroformio. Fu però di grande aiuto l'aver scoperta la vera natura delle basi che si ottengono dal tetraidrocarbazolo per metilazione; esse ci diedero quel materiale sperimentale che invano ricercammo nella serie del pirrolo e dell'indolo (¹).

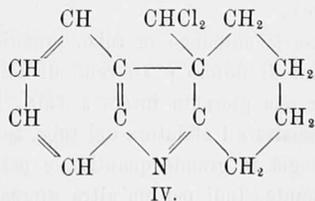
Come abbiamo già reso noto, il tetraidrocarbazolo dà la base (I), dalla quale per riduzione e smetilazione con acido jodidrico e fosforo, si ottiene la base (II) e da questa per ossidazione la base III, ottenuta anche per sintesi.

(¹) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., pag. 219 e seguenti.



Per chi si richiami alla mente le analoghe reazioni degli indoli, è chiaro che la base III è appunto il prodotto immediato dell'azione dello joduro di metile sul tetraidrocarbazolo, e che si dovrebbe poter isolare, se congruamente si potesse limitare la reazione operando a più bassa temperatura; essa sarebbe, cioè, ciò che in quella serie di prodotti sono le indolenine, e la sua formazione si deve spiegare come quella della β,β,α -trimetilindolenina da $\alpha\beta$ -dimetilindolo (1).

Mentre il cloroformio col pirrolo dà la β -cloropiridina (2) e coi metilindoli le corrispondenti clorochinoline metilate (3), col tetraidrocarbazolo la sua azione si arresta ad una prima fase del tutto comparabile alla formazione delle indolenine. Dai due reagenti si elimina una molecola di acido cloridrico e s'attacca alla molecola del tetraidrocarbazolo un gruppo CHCl_2 , come il $-\text{CH}_3$ nel caso contemplato come possibile per la base III. La base clorurata che così si forma deve adunque avere la formola di costituzione IV:



(1) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., pag. 120.

(2) Ciamician e Dennstedt, Gazz. Chim. It. XI, 300. — Ciamician e Silber, Gazz. Chim. It. XVII, 11.

(3) Magnanini, Gazz. Chim. It. XVII, 246.

Noi diamo in questa Nota la prova sperimentale di questa ipotesi che abbiamo già un'altra volta in precedenza formulata. Da questa base siamo riusciti ad ottenere un termine della serie delle basi metilate e precisamente la II. Il passaggio diretto alla base III non ci fu possibile perchè i mezzi riducenti atti ad eliminare il cloro portano anche all'idrogenazione ulteriore della base. Non senza difficoltà ottenemmo invece la contemporanea dechlorurazione e idrogenazione che ci diede la base sopradetta (II).

La prima difficoltà che dovvemmo vincere, fu quella di ottenere la base clorurata in quantità sufficiente; essa si forma in piccola quantità dal tetraidrocarbazolo, che se facilmente si ottiene col metodo di Zanetti (1), non si può però depurare che con grande consumo di sostanza e perdita di tempo; l'abbiamo avviata partendo dal prodotto greggio della riduzione del carbazolo, che contiene tuttavia carbazolo inalterato, e modificando alquanto le pratiche della preparazione così: 10 gr. di tetraidrocarbazolo greggio, seccato nel vuoto e sciolto nell'alcoolato fatto con 100 gr. di alcool assoluto e 3.6 gr. di sodio, si trattano goccia a goccia con 16 gr. di cloroformio. Si modera dapprima la reazione raffreddando; fattasi pigra, si completa riscaldando a bagnomaria, per mezz'ora circa, fino cioè a reazione neutra. Si distilla la maggior parte dell'alcool, si diluisce con poca acqua e si estrae tre volte con etere. La soluzione eterea viene sbattuta replicatamente con acido cloridrico al 10 %, impiegandone in tutto circa 300 ccm. Saturando il liquido acido con potassa ed estraendo con etere si ottiene la base clorurata, che da questo solvente si separa per concentrazione e raffreddamento. Ne constatammo la purezza a mezzo del punto di fusione e dell'analisi elementare.

Calcolato per $C_{13}H_{13}NCl_2$	Trovato
C 61.42	C 61.09
H 5.12	H 5.47

Per dechlorurarla provammo dapprima, con poco materiale ed esito poco soddisfacente, il sodio in soluzione amilica bollente; il prodotto quantunque esente da alogeni non presenta i caratteri di una sostanza unica. Meglio risponde l'azione del fosforo e dell'acido iodidrico se si osservano le dovute precauzioni operando così:

Tre grammi di base si chiudono in tubo, preferibilmente di vetro poco fusibile, con due grammi di fosforo e 10 ccm. di acido iodidrico bollente a 127°, e si scaldano per una giornata intera a 150°. Dopo raffreddamento si apre alla lampada da smaltare l'affilatura del tubo, se ne lascia uscire l'idrogeno fosforato, presente già in grande quantità, e poi si richiudono di nuovo i tubi, fondendone la punta. Indi per un'altra giornata si scaldano a 250°. Il contenuto dei tubi dopo raffreddamento si presenta come un liquido denso

(1) Gazz. Chim. It. XXIV, 3-115.

perfettamente incolore, qualche volta cosperso di resina giallo bruna; raccolto e diluito con due volumi d'acqua, s'intorbida, svolge fosfina, ma stenta a cristallizzare; scomposto con eccesso di potassa, estratto con etere e seccato con potassa fusa di recente, diede una base di aspetto oleoso che bolli così greggia a 13. mm. e 158°-162°. Il suo odore è in tutto simile a quello della base secondaria idrogenata ottenuta dalla metilazione del tetraidrocarbuzolo II, misto però alquanto ad odori ingrati di corpi indolici. Per di più conteneva un poco di alogeno. Era mestieri quindi depurarla. Per questo dapprima tentammo di farne il picrato di poi il iodidrato, ma questi due sali si prestano male, il primo è troppo solubile, il secondo stenta a cristallizzare. Provammo allora a convertire la base, nella base $C_{13}H_{15}N$ a mezzo del permanganato e fare il picrato di quest'ultima, che è assai poco solubile, ma i prodotti secondari che l'accompagnano, tuttochè in piccola quantità, ne mascherarono i caratteri rendendo dubbia l'identificazione. Meglio ci servi il bromidrato della base idrogenata. A questo scopo si salificò la base greggia con acido bromidrico acquoso saturo a 0°, cristallizzò subito il bromidrato che fu purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'alcool assoluto. Si ottenne in bei cristalli compatti ed incolori che fondono a 228° quasi senza decomposizione. L'analisi diede risultati che corrispondono alla formola



Calcolato	Trovato
C 58.18	C 58.20
H 6.72	H 7.12

La base ottenuta ha adunque alla sua volta la composizione $C_{13}H_{17}N$. La quantità del bromidrato corrisponde alla quasi totalità del prodotto.

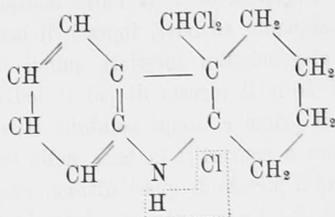
Dal bromidrato puro, la base si riottiene facilmente ed è esente da alogeni, ha odore nettamente timolico e pungente, dà una nitrosoammina e si combina col fenilisocianato. Il suo cloroplatinato è molto solubile ed il cloroaurato si riduce all'istante.

Per stabilire bene l'identità di questa base con quella della stessa composizione, ottenuta dai prodotti metilici, dovemmo anche di quest'ultima preparare il bromidrato, che ancora era sconosciuto. Lo ottenemmo liberando la base dal iodidrato fusibile a 167° e perfettamente puro e salificandola come la precedente. Il nuovo sale si mostrò in tutto identico al precedente e diede all'analisi questi risultati:

Calcolato per $C_{13}H_{18}Br$	Trovato
C 58.18	C 58.04
H 6.72	H 6.83

Mescolati intimamente i due bromidrati, in mortaino d'agata, la loro miscela fuse esattamente a 228° e solidificatasi rifuse alla stessa temperatura.

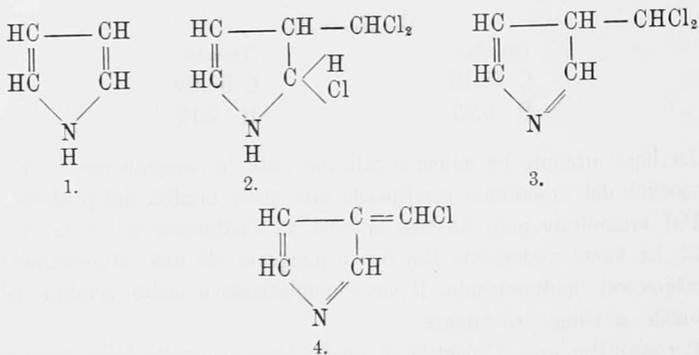
Con ciò è rigorosamente provata l'identità delle due basi di diversa provenienza, e ne consegue che la base biclorurata ha realmente la costituzione che le abbiamo attribuita IV; e che il cloroformio agisce in questo caso come il ioduro di metile addizionandosi al doppio legame indolico e dando un prodotto instabile così costituito:



che tosto elimina, nel modo indicato dal tratteggio, una molecola di acido cloridrico, ricostituendo un doppio legame tra l'azoto e l'atomo di carbonio vicino, comune ai nuclei pirrolico e benzolico idrogenato.

In base a questi fatti trova la più chiara interpretazione la trasformazione del pirrolo in piridina a mezzo del cloroformio.

Si può ammettere che avvenga così:

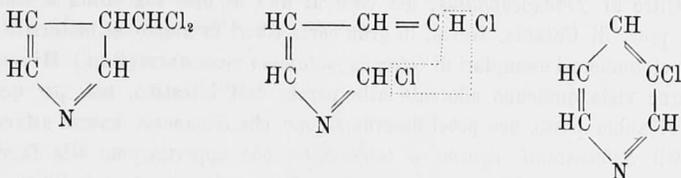


Il composto intermedio (3) che corrisponde appunto alla base clorurata del tetraidrocarbazoletto, può ulteriormente eliminare acido cloridrico coll'idrogeno del posto β e dare il composto (4) che facilmente poi si traspone in β -cloropiridina; la ragione quindi per la quale nel tetraidrocarbazoletto la reazione si arresta e non arriva all'allargamento del nucleo azotato, è da ricercarsi nell'assenza di un idrogeno capace di dar luogo ad una seconda eliminazione d'acido cloridrico.

Assai più probabile però è che il passaggio dal prodotto instabile (1) alla β -cloropiridina avvenga in seguito ad una transitoria apertura del nucleo,

(1) Gazz. Chim. Ital. XII, 211.

duvuto ad una nuova azione del residuo del cloroformio uguale alla prima, per la quale viene sciolto anche il legame rimanente tra l'atomo di carbonio α e l'atomo di carbonio β , e la successiva chiusura per eliminazione di acido cloridrico; nella quale ultima fase verrebbe compreso nel nucleo, tra gli atomi di carbonio α e β il residuo $\equiv \text{CCl}$ del cloroformio con formazione della β -cloropiridina.



L'ostacolo che secondo questa ultima ipotesi incontrerebbe il tetraidrocarbazolo nel dare l'allargamento del nucleo, dipenderebbe appunto dalla difficoltà che incontra il suo nucleo azotato ad aprirsi essendo forzato dal nucleo benzolico idrogenato.

Con questa ipotesi riesce più facile a comprendersi che (1) anche il tetracloruro di carbonio dia col pirrolo la stessa β -cloropiridina. Basta infatti pensare che l'alcoolato sodico presente, come elimina l' HCl nel modo indicato dal tratteggio, può eliminare anche due atomi di cloro che si trovino collocati come l' H ed il Cl .

Queste esperienze e queste induzioni verranno pubblicate più estesamente nella Gazzetta Chimica Italiana.

Zoologia. — *Sul modo di adesione di alcuni Nematodi parassiti alla parete intestinale dei Mammiferi* (1). Nota del dott. AGOSTINO RIZZO, presentata dal Socio TODARO.

In seguito alle mie ricerche sul modo col quale l'*Uncinaria cernua* e l'*Uncinaria radiata* si fissano alla mucosa intestinale e sulle alterazioni che vi producono (2), ho voluto estendere ad altri nematodi parassiti siffatto studio, con l'intendimento di constatare; 1°, se il fatto della produzione di clave da aspirazione come mezzo di fissazione di essi si possa riscontrare in altre specie e se vi sieno modi differenti di adesione per specie che differiscono nella costituzione della loro estremità cefalica; 2°, quali alterazioni questi parassiti producano alla parete intestinale dell'ospite.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto zoologico della R. Università di Catania.

(2) Rizzo A., *Ricerche sull'attacco di alcune Uncinarie alla parete dell'intestino*. Rend. R. Acc. dei Lincei, 1900, vol. IX, fasc. 3°, pag. 107.