

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.
1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

\bar{M}^3	{	lunghezza	30
		larghezza	15
		lunghezza della collina anteriore.	13
		" " posteriore	10
		" del tallone	7
\bar{M}^2	{	lunghezza	20
		larghezza	14
		lunghezza della collina anteriore.	11
		" " posteriore	9
\bar{M}^1	{	lunghezza	18
		larghezza	12

Chimica. — *Altre ricerche intorno all'azione dei joduri alcoolici sugli indoli* (1). Nota di G. PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota sopra questo argomento, presentata a questa Accademia nella seduta del 18 febbraio 1900 (2), sono esposti i fatti che avevo allora osservati in questo campo. Le mie ricerche non furono però sospese e debbo qui riferire gli ulteriori risultati ottenuti.

In quella Nota sono esposti alcuni spostamenti di radicali operati col riscaldamento e con essi sono spiegate alcune apparenti anomalie riscontrate nella metilazione di alcuni indoli; a pagina 119 della medesima è detto che il β -metil- α -isopropilindolo, trattato con joduro di metile, a 120°, per due giorni, invece che la β . β -N-trimetil- α -isopropilidenindolina (3), dà una sua isomera in seguito allo spostamento dell'isopropile.

Trasposizione del jodidrato di β . β -N-trimetil- α -isopropilidenindolina.

Per dimostrarlo ho voluto sottoporre al riscaldamento il jodidrato di β . β -N-trimetil- α -isopropilidenindolina sintetica fusibile a 185°-186°. Mantenendo questo jodidrato per dieci minuti tra 180° e 190°, prima rammollisce e quindi torna a solidificarsi; e raffreddato costituisce una massa giallo-bruna che cristallizzata ripetutamente dall'alcool assoluto bollente si separò in aghetti raggruppati a stella che fondono a 232° come il jodidrato ottenuto dal metilisopropilindolo.

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

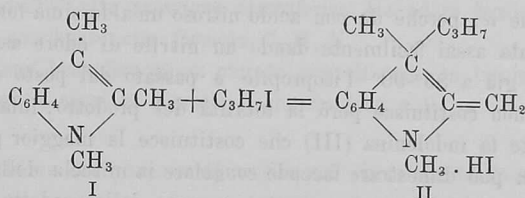
(2) Questi Rendiconti, vol IX, 1° sem., pag. 115.

(3) Gazz. chim. ital., 28, pag. 432.

Siccome entrambi i jodidati, con picrato sodico danno un picrato fusibile a 121°-122°, l'identità dei due prodotti è completamente dimostrata. Le analisi dimostrano che la base ha la composizione C₁₄H₁₃N.

Azione del joduro isopropilico sul trimetilindolo.

Per dimostrare che questa base ha la costituzione (II), la preparai per azione del joduro isopropile sul trimetilindolo di Degen e l'ottenni infatti con questa reazione:



Si scalda il trimetilindolo a 95°-100°, in autoclave, col suo doppio di joduro di isopropile; si ottiene una massa semisolida dalla quale si può separare per filtrazione un prodotto cristallino; la soluzione spremuta si scalda in autoclave altri due giorni e dà una nuova quantità di cristalli che si ricristallizzano dall'alcool insieme ai primi e fondono a 232°. Danno un picrato fusibile a 121°-122°. Furono analizzati e corrisposero perfettamente alla formola C₁₄H₁₃N.

Azione del joduro di metile sul β-metil-α-isopropilindolo.

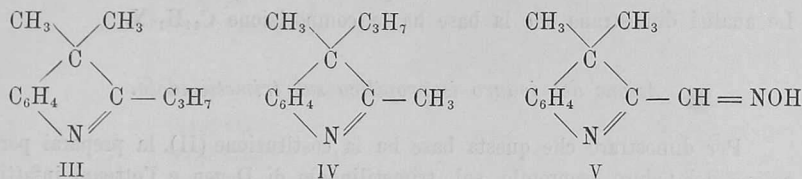
Questa reazione può essere moderata in modo da ottenere, invece del prodotto definitivo già descritto, i prodotti intermedi. Scaldando questo indolo con joduro di metile a 85°-90° per due giorni, si ottiene una massa resinosa di reazione acida che estratta con acqua acidulata cedette un miscuglio di basi che bollono verso 257° a pressione ordinaria.

Se si tratta questa miscela con acido picrico in soluzione alcoolica, si precipita un picrato in squamette giallo-chiare fondenti dopo alcune cristallizzazioni a 176°-177°.

Analizzato diede numeri che per la base corrispondono a C₁₃H₁₇N. La poca solubilità del suo picrato in alcool, l'odore, e il fatto di contenere un metile soltanto in più del metilisopropindolo fanno supporre che essa sia una indolenina, cioè: o la β-β-dimetil-α-isopropilindolenina già nota (1) o la

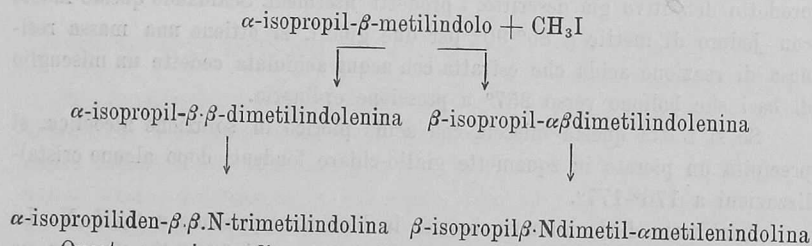
(1) Gazz. chim. ital., XXVIII, 2, 430.

β - α -dimetil- β -isopropilindolenina:



In realtà essa ha la costituzione (IV). Infatti essa contiene un metile nella posizione α , perchè dà con acido nitroso un'aldossima fondente a 186°, che si disidrata assai facilmente dando un nitrile di odore assai grato. Ciò dimostra che già a 85°-90° l'isopropile è passato dal posto α al posto β . Questa base non costituisce però la totalità del prodotto; infatti in esso è anche presente la indolenina (III) che costituisce la maggior parte del prodotto. Essa si può dimostrare facendo congelare la miscela delle basi e separando la parte cristallina che consta appunto della predetta base e fonde dopo diverse purificazioni a 80°.

Più comodamente si dimostra esponendo la miscela delle due basi all'azione del joduro di metile, a ricadere per due ore a bagnomaria. Si ottiene una massa solida e cristallina che, bollita con alcool, depone per raffreddamento dei cristalli che dopo due sole cristallizzazioni fondono esattamente a 232° e sono del jodidrato di β -isopropil- β -N-dimetil- α -metilenindolina, come lo dimostrò la sua analisi. Nell'alcool rimase un altro jodidrato molto solubile che fu precipitato con etere e cristallizzato da etere-alcool. Fonde a 186° ed ha la composizione $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HI}$; scaldato si converte in quello fusibile a 232°, esso è quindi il jodidrato di β - β -N-trimetil- α -isopropilidenindolina. Si può dare dunque questo schema:



Queste esperienze dimostrano che il radicale più pesante ha una grande tendenza ad emigrare dal posto α nel posto β , e taluno potrebbe credere che fosse sempre necessario alla trasformazione degli indoli in indoline, che si verificasse questo passaggio.

Ad eliminare questo dubbio ho preparato il β -N-dimetil- α -etilindolo che non era ancora conosciuto e l'ho sottoposto alla metilazione.

β-N-dimetil-α-etilindolo.

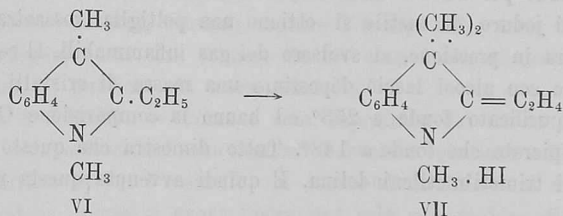
Fu ottenuto dal metilfenilidrazone del dietilchetone. Mescolando 15 gr. metilfenilidrazina con 12 gr. di chetone si ha tosto la combinazione, con separazione di acqua e riscaldamento della massa. Il metilfenilidrazone seccato con solfato di soda anidro bolle a 150° e 50 mm. oppure a 142°-143° e 22 mm. Venne condensato scaldandolo a 180°-200° con 5 volte il suo peso di cloruro di zinco granulato. L'indolo che si forma distilla al vapor d'acqua e bolle a 285°-287° alla pressione atmosferica. Ha odore fecale debolissimo.

L'analisi corrispose alla formola C₁₂H₁₅N.

In soluzione benzolica dà un picrato cristallizzato in lamine color marrone cupo solubili assai in benzolo e che fondono a 91°.

Azione del joduro di metile sul dimetiletilindolo.

Gr. 2,5 di dimetiletilindolo furono scaldati per 10 ore in tubo chiuso con 3 gr. di joduro di metile, al bagno maria. Il contenuto del tubo cristallizzato dall'alcool bollente, diede una massa di cristalli aghiformi e prismatici fusibili a 186° identificati per mezzo dell'analisi e delle sue proprietà per jodidrato di β-β-N-trimetil-α-etilidenindolina.



Resta così dimostrato che il β-N-dimetil-α-etilindolo si trasforma in β-β-N-trimetil-α-etilidenindolina senza che il radicale etilico si sposti dalla posizione α; e quindi che per passare dagli indoli alle metilenindoline non è necessario che i radicali si spostino. Gli spostamenti avvengono soltanto perchè la temperatura in certe reazioni è troppo elevata.

α-terziariobutilindolo.

Proseguendo le ricerche, ho voluto vedere quale comportamento presenti un radicale più elevato di quelli finora studiati (1). A tal uopo ho preparato

(1) Lavoro eseguito con L. Forghieri.

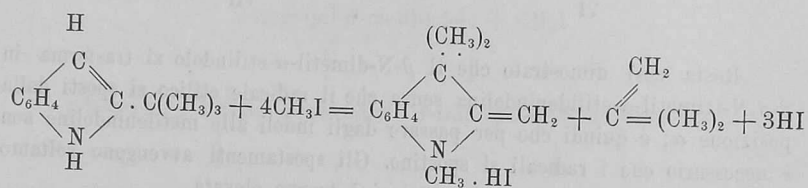
l'α-terziariobutilindolo ed ho fatto agire su di esso il joduro di metile. Questo butilindolo si ottiene dal fenilidrazione della pinacolina che si prepara assai facilmente dalla pinacolina e dalla fenilidrazina, ed è un liquido quasi incolore che bolle a 165° e 32 mm.

Venne condensato col metodo di Fischer⁽¹⁾, cioè con cloruro di zinco a 190° per 20 minuti circa; il butilindolo formatosi venne estratto distillandolo al vapor d'acqua. Distilla alla pressione atmosferica a 276°-279° senza decomporsi. Per raffreddamento si rapprende in cristalli incolori che purificati dall'etere di petrolio fondono a 73°. Si presenta in scagliette incolori che si conservano molto bene ed a lungo all'aria, sono quasi senza odore ed hanno la composizione C₁₂H₁₅N. Dà un picrato rosso-bruno fondente a 133°.

Nitrosobutilindolo. — Facendo agire sull'indolo il nitrito di amile in presenza di alcoolato sodico si ottiene il sale sodico del nitrosobutilindolo che separato convenientemente, sciolto in acqua e trattato con anidride carbonica, lascia precipitare il nitroso derivato sotto forma di polvere gialla. Seccato e cristallizzato dall'etere si presenta in bei cristallini gialli fusibili a 233°. La formazione di questo corpo ne accerta che il butilindolo ha libero il posto β e che il radicale butilico terziario non si è mosso dal posto α.

Azione del CH₃I sul terziariobutilindolo.

Scaldando per 18 ore a 110° in tubo chiuso una parte di indolo con tre parti di joduro di metile si ottiene una poltiglia rossastra. Aperto il tubo che era in pressione, si svolsero dei gas infiammabili. Il contenuto del tubo bollito con alcool lasciò depositare una massa di cristalli di un jodidrato che purificato fonde a 253° ed hanno la composizione C₁₂H₁₅N.HI. Danno un picrato che fonde a 148°. Tutto dimostra che questo corpo è il jodidrato di trimetilmetilenindolina. È quindi avvenuta questa reazione:



Cioè a dire il joduro di metile ha scacciato il butile terziario. Era da aspettarsi invece, che in questa reazione come in altri casi simili citati in questa Nota, il butile terziario passasse nel posto β. Ho ammesso altrove che in questa trasposizione il radicale che emigra si stacchi prima allo stato di joduro e che quindi si addizioni di nuovo all'indolo per

(1) Lieb. Ann. 236, 126.

dare l'indolina. Questo caso è la prova più chiara della mia supposizione; infatti qui si osserva che il joduro di butile terziario si stacca dalla molecola e non può reagire perchè a quella temperatura (già a 90°) si decompone in acido jodidrico ed isobutilene (dimetiletilene asimmetrico).

Queste ricerche verranno diffusamente esposte nella Gazzetta Chimica Italiana.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide* ⁽¹⁾. Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mi propongo di riferire succintamente in questa Nota i risultati delle ricerche eseguite in quest'anno, intorno alle soluzioni solide. Queste ricerche vennero da me eseguite in collaborazione coi signori dott. L. Mascarelli e M. Padoa e formeranno oggetto di varie comunicazioni nella Gazzetta chimica, nelle quali verranno descritte con tutto il dettaglio le varie serie di esperienze.

Scopo di questi studi era di ricercare sempre più a fondo quali analogie di costituzione occorrono a determinare la formazione di soluzione solida fra due corpi. Io mi sono inoltre proposto di cercare se possono ritrovarsi fra corpi organici quelle relazioni di isomorfismo e di formazione di cristalli misti che si verificano fra corpi inorganici e viceversa.

Nell'esporre i risultati ottenuti, seguirò l'ordine delle serie di atomi o gruppi isomorfogeni quali esse vennero da me classificate ed ordinate in un lavoro riassuntivo, pubblicato lo scorso anno ⁽²⁾.

I. *Serie 2^a*: H,OH. — Come è noto, soprattutto dai lavori di Garelli, quasi tutti i composti ciclici sono isomorfi o formano soluzioni solide coi loro derivati ossidrilati in cui l'ossidrile sia legato direttamente al nucleo. Pei composti a catena aperta si aveva finora una sola osservazione di Garelli e Calzolari, secondo la quale l'acido glicolico avrebbe un comportamento crioscopico anormale in acido acetico.

Ci parve perciò non privo di interesse di studiare nuovi casi per trarne conclusioni più sicure.

A tale scopo, usando come solvente l'etere dimetilico dell'acido succinico, vi esperimentammo il comportamento crioscopico che in esso mostrano i principali suoi derivati mono- e biossidrilati e cioè gli eteri dimetilici degli acidi malico, d-tartrico e racemico.

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

⁽²⁾ *Ueber feste Lösungen*. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, F. Enke, 1901.