

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

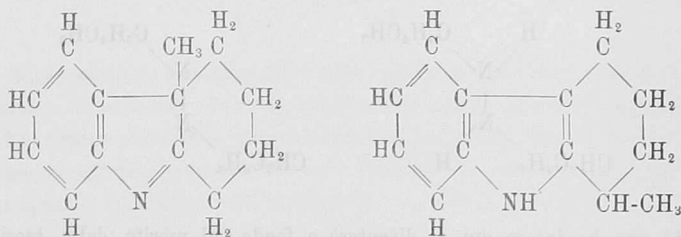
1904

Noterò a questo proposito come in una Nota presentata con A. Callegari nella seduta precedente io abbia dedotto che siccome la p. nitroso dimetil-anilina forma soluzioni solide colla nitroanilina, essa deve possedere almeno allo stato cristallino la struttura di un vero nitrosoderivato e non la costituzione tautomera chinomica. Alla stessa conclusione giunse ora per tutt'altra via ed a mia insaputa G. Velardi (1) nel laboratorio del prof. Angeli.

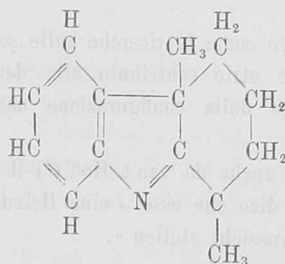
Chimica. — *Sulla preparazione e sulle trasformazioni di alcuni corpi della serie del tetraidrocarbazolo.* Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In una Nota presentata da uno di noi (3) a questa Accademia sono descritte alcune esperienze eseguite col dott. G. Testoni nella serie del tetraidrocarbazolo colla preparazione di diversi derivati in relazione colla azione del ioduro di metile sul tetraidrocarbazolo ivi studiata.

In essa sono estese le condensazioni indolica e indoleninica alla serie del carbazolo, ed è dimostrato che condensando il fenilidrazone dell' α -metilchetoesametilene si ottiene una carbazolenina e precisamente la 7-metil- Δ_8 -carbazolenina, ed il 3-miltetraidrocarbazolo.



Le ricerche furono proseguite con lo stesso dott. Testoni ed estese al fenilidrazone del α - α_1 - dimetilchetoesametilene. Esso per condensazione con cloruro di zinco alcoolico ci diede, come composta la teoria da uno di noi esposta (4), unicamente la 3-7-dimetil- Δ_8 -carbazolenina



(1) Rendic. Società Chimica di Roma, 1904, 24 aprile, pag. 53.

(2) Presentata nella seduta del 15 maggio 1904.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., pag. 218 e segg.

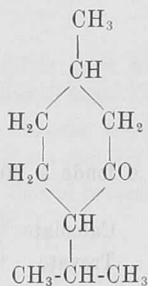
(4) Plancher e Bonavia, Gazz. Chim. It., XXXII, II, pag. 419.

di cui analizzammo il picrato fondente a 123°, che corrisponde per l'appunto a quello di una base C₁₄ H₁₇ N.

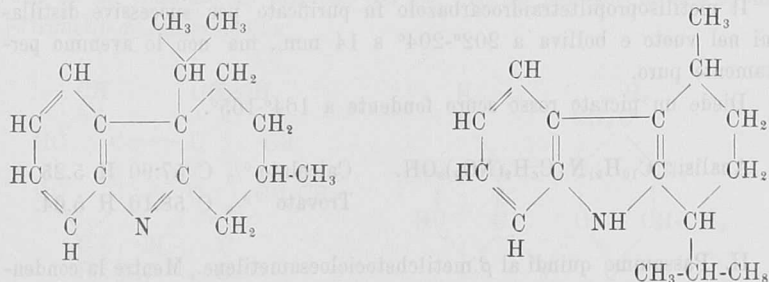
Analisi: C₁₄H₁₇N · C₆H₂(NO₂)₃OH. Calcolato % C 55.94 H 5.00
Trovato % C 55.80 H 5.20.

Abbiamo ripreso quelle ricerche allo scopo di generalizzare vieppiù queste condensazioni, e di sperimentare sui corpi carbazolici risultanti l'azione dei joduri alcoolici e del cloroformio.

I. Abbiamo rivolta la nostra attenzione ad altri chetocicloesametileni con catene laterali, ed abbiamo cominciato dai più accessibili; primo d'ogni altro il mentone.



Il fenilidrazone del mentone bolle nel vuoto a 203°-205° a 15 mm.; fu condensato bollendolo per dieci ore con cloruro di zinco alcoolico. Diede una base la 4-metil7-isopropil-*A*_N-carbazolenina ed il 3-isopropil-6-metil-tetraidrocarbazolo.

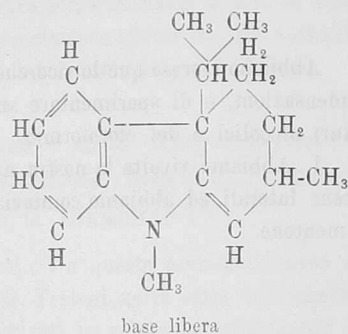
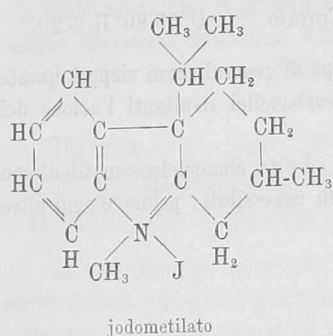


La carbazolenina bolle nel vuoto a 170°-171° a 14 mm. e raffreddandola fortemente, si può far cristallizzare: e incolore, quasi indora e dà un picrato giallo chiaro che fonde a 166°-167°.

Analisi: C₁₆H₂₁N · C₆H₂(NO₂)₃OH. Calcolato % C 57.90 H 5.25
Trovato % C 57.97 H 5.54.

Quindi la base libera possiede la formola C₁₆H₂₁N.

Essa, trattata con joduro di metile, dà un jodometilato della costituzione seguente:



che cristallizza dall'alcool-etero e fonde a 209°-210° decomponendosi.

Analisi: $C_{17}H_{24}NI$. Calcolato % C 55.28 H 6.50
 Trovato % C 55.57 H 6.90.

Trasformato in clorometilato per digestione con cloruro d'argento, diede un cloroaurato ed un cloroplatinato cristallini. La base che la potassa libera da questo jodometilato si assomiglia in tutto all'altra omologa inferiore ottenuta per azione del joduro di metile sul tetraidrocarbazolo (1).

Il metilisopropiltetraidrocarbazolo fu purificato per successive distillazioni nel vuoto e bolliva a 202°-204° a 14 mm., ma non lo avemmo perfettamente puro.

Diede un picrato rosso scuro fondente a 164°-165°.

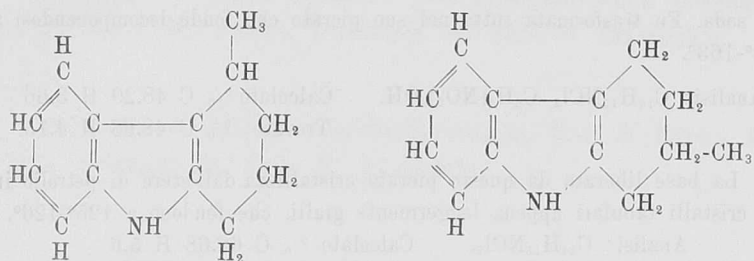
Analisi: $C_{16}H_{21}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$. Calcolato % C 57.90 H 5.25
 Trovato % C 58.10 H 5.04.

II. Passammo quindi al β -metilchetocicloesametilene. Mentre la condensazione del fenilidrazone del mentone dà cattivi rendimenti in tetraidrocarbazolo, quello del β -metilchetocicloesametilene si presta per ottenere un metiltetraidrocarbazolo puro ed in discrete quantità.

Il fenilidrazone fu condensato con acido solforico in soluzione alcoolica alla temperatura ordinaria per 24 ore.

(1) Plancher. Questi Rendiconti, IX, 1° sem., pag. 220.

Il tetraidrocarbazolo che si ottiene, è il 6-metiltetraidrocarbazolo o il 4-metiltetraidrocarbazolo.

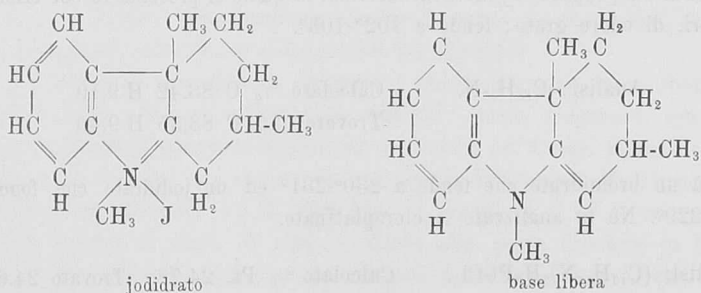


Pur non potendo stabilire quale delle due formole spetti a quello da noi ottenuto, inquantochè dalla sintesi tanto l'uno che l'altro possono formarsi con eguale probabilità, possiamo tuttavia asserire che uno di essi si trova in grande prevalenza sull'altro per modo che dai successivi processi di purificazione risulta un solo composto. Esso si presenta in bei cristalli rombici ben sviluppati che fondono a 98°-99°.

Analisi: $C_{13}H_{15}N$. Calcolato % C 84.32 H 8.10
 Trovato % C 84.28 H 8.50.

Esso non ha proprietà basiche; odora leggermente di indolo, dà un picrato rosso, non dà con acido ossalico anidro la reazione di Angeli.

Con joduro di metile reagisce analogamente al tetraidrocarbazolo, vale a dire da un jodidrato di una base con due CH_2 in più cioè la N-4[oppure 6]-7-trimetil- A_2 -carbazolenina



che non si potè avere cristallizzata e fu invece trasformata nel suo picrato, che si presenta in fogliette giallo-chiare fondenti a 143°-144°.

Analisi: $C_{15}H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Calcolato % C 57.01 H 5.00
 Trovato % C 56.92 H 5.36.

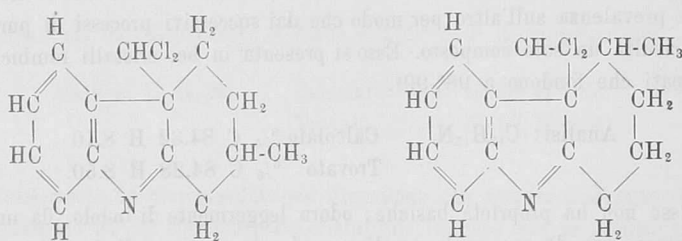
Col cloroformio il detto metiltetraidrocarbazolo dà, in presenza di etilato sodico, a 55°-60°, delle resine rosso-brune ed una base clorurata che fu purificata estraendola con acido cloridrico al 20 % e liberandola dal cloridrato con soda. Fu trasformata tutta nel suo picrato che fonde decomponendosi a 162°-163°.

Analisi: $C_{14}H_{15}NCl_2 \cdot C_6H_5(NO_3)_3OH$. Calcolato % C 48.29 H 3.66
 Trovato % C 48.66 H 4.15.

La base liberata da questo picrato cristallizza dall'etere di petrolio in bei cristalli tabulari appena leggermente gialli, che fondono a 125°-126°.

Analisi: $C_{14}H_{15}NCl_2$. Calcolato % C 62.68 H 5.6
 Trovato % C 62.75 H 5.98.

Essa possiede l'una o l'altra delle seguenti formole:



Il metiltetraidrocarbazolo, da noi preparato, facilmente si riduce; con acido jodidrico e fosforo a 230° assume due atomi di idrogeno e dà la corrispondente 6-[oppure 4]-metilcarbazolina, la quale si presenta in bei cristalli incolori, di odore grato; fonde a 102°-103°.

Analisi: $C_{13}H_{17}N$. Calcolato % C 83,42 H 9,10
 Trovato % C 83,55 H 9,40

Dà un bromidrato che fonde a 230°-231° ed un jodidrato che fonde a 227°-229°. Ne fu analizzato il cloroplatinato.

Analisi: $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Calcolato % Pt. 24.78. Trovato 24.65.

Queste ricerche verranno fra breve riferite più estesamente.