

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

È questo il primo caso di un idrocarburo che formi un picrato con due molecole di acido picrico.

Picrato di chinone.

Si ottiene mescolando le soluzioni eterree dei due componenti; è bene che sia presente un lieve eccesso di chinone. Per lento svaporamento a freddo si ottengono cristallini abbastanza grossi e ben formati color giallo citrino i quali fondono a 78°-79°.

All'analisi diedero numeri che corrispondono alla formola: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3,OH$.

Gr. 0,1730 di sostanza diedero 18,4 cm³ di azoto misurati a 16° e 766 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N =	12,50	12,46.

Ottenemmo con varie altre sostanze risultati negativi, cristallizzando i due componenti inalterati gli uni accanto agli altri. È però ovvio che tali risultati negativi non possono mai ritenersi decisivi. Solo un esame completo delle curve di congelamento dei miscugli di due corpi può rivelarci in modo sicuro se essi formino un composto d'addizione ed in quale rapporto. Noi facciamo ora uso sistematicamente di questo ultimo metodo, pur non trascurando ove si possa, di ottenere i composti col metodo usuale, che permette, ove riesca, di caratterizzarne meglio le proprietà.

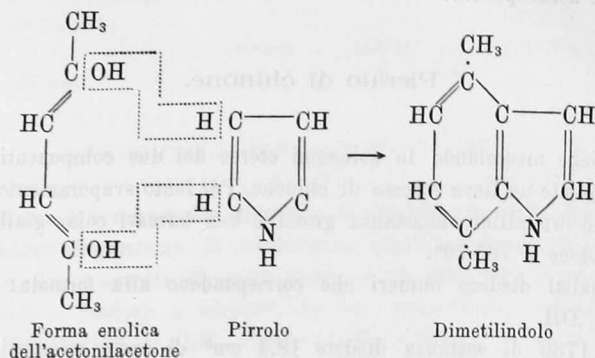
Chimica. — *Sulla trasformazione del pirrolo in indoli. Sintesi del Bz-1-4-dimetilindolo* (1). Nota di G. PLANCHER ed A. CARAVAGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota inserita in questi Rendiconti uno di noi (2) ha comunicato il fatto che, condensando il pirrolo con acetone a mezzo dell'acetato di zinco in soluzione acetica, si forma un corpo cristallino fondente a 101-102° che ha le proprietà di un indolo, della formola $C_{10}H_{11}N$.

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

(2) Plancher, questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem. 1902, pag. 212; Ber. deutsch. chem. Gesell. 35, 2607.

Ha supposto che si generasse secondo il seguente schema:



ed ha arguito che avesse la costituzione di Bz-1.4-dimetilindolo.

Per dimostrare che il corpo in questione ha realmente la costituzione supposta e che la reazione suddescritta costituisce realmente un passaggio semplice e trasparente dai pirroli agli indoli, ne abbiamo intrapresa la sintesi col metodo di E. Fischer, partendo dalla *p*-xililidrazina.

Siccome quest'ultima sostanza non era nota, l'abbiamo preparata dalla *p*-xilidina; indi abbiamo con essa preparato il *p*-xililidrazone dell'acido piruvico. Da questo, condensandolo con cloruro di zinco, abbiamo ottenuto l'acido Bz-1.4-dimetil- α -carbonico che, distillato, diede il Bz-1.4-dimetilindolo, il quale fu riconosciuto identico a quello ottenuto dal pirrolo. Così lo scopo che ci eravamo prefissi è pienamente raggiunto.

p-Xililidrazina. — La *p*-xilidina impiegata era pura, e fu identificata al suo punto di ebullizione. 44 gr. di questa base sospesa in acqua (200 cm³) e trattati con 72 cm³ di acido cloridrico fumante furono diazotati, raffreddandoli fortemente, con 25 gr. circa di nitrito sodico. La soluzione del diazocomposto filtrata e fredda fu versata, agitando, in una soluzione acquosa al 40% di solfito sodico contenente gr. 225 di sale cristallizzato, indi fu scaldata e addizionata, agitandola fortemente, di polvere di zinco e di acido acetico fino a completa decolorazione. Ancora calda fu filtrata ed addizionata di due volumi di acido cloridrico fumante.

Per raffreddamento intenso si depose il cloridrato di *p*-xililidrazina in forma di scagliette bianche lucenti. Raccolto e ricristallizzato dall'acqua fuse a 206°.

Analisi:

Calcolato per C₈H₁₀N₂Cl%.

C 55,65

H 7,54

Trovato%.

C 55,44

H 7,88.

La base che si libera da questo cloridrato, distillata al vapor d'acqua cristallizza in aghi incolori fusibili a 74°. È la *p*-xililidrazina $C_8 H_{12} N_2$. Si altera rapidamente all'aria ed alla luce.

p-Xililidrazione dell'acido piruvico. — La soluzione del cloridrato sud-descritto previamente trattata con acetato di soda, venne addizionata di acido piruvico fino a completa precipitazione. Il precipitato è giallo-chiaro e tanto fino che riempie tutto il liquido. Raccolto su filtro alla pompa, lavato con acqua, alcool ed etere, è già puro, e fonde nettamente, scomponendosi, a 164°.

Analisi:

Calcolato per $C_{11} H_{14} N_2 O_3$ %

N 13,59

Trovato %

N 13,78.

Sperando di avere migliori risultati condensando il suo etere, lo eterificammo.

Etere etilico del *p*-Xililidrazione piruvico. — L'eterificazione fu fatta bollendo 10 gr. di xililidrazione con 90 cm³ di alcool assoluto e 10 gr. di acido solforico concentrato, per 3 ore. Non procede nettamente. Il prodotto versato in acqua e ghiaccio si separa bruno gommoso, e solo con ripetute soluzioni in alcool e prudente precipitazione con pezzetti di ghiaccio si ha cristallino, lievemente colorato in giallo e fondente a 50°. Non era completamente puro.

Analisi:

Calcolato per $C_{13} H_{18} N_2 O_2$ %

C 66,66

H 7,69

N 11,96

Trovato %

C 66,58

H 7,55

N 12,40.

Si tentò quindi di preparare questo corpo anzichè per eterificazione, direttamente per azione della *p*-xililidrazina sull'etere etilico dell'acido piruvico, il quale difatti reagisce istantaneamente sulla soluzione acetica di xililidrazina. Però il prodotto così ottenuto, quantunque ben cristallizzato, non era identico al primo prodotto, fondeva verso 86° ed alla analisi mostrò di non essere un corpo puro.

Condensazione dello Xililidrazione dell'etere piruvico. — Lo xililidrazione fondente a 50° fu scaldato con ugual peso di cloruro di zinco granulato in apparecchio a ricadere. A 200° avviene una energica reazione con sviluppo di fumi che si condensano nel refrigerante in sostanza solida. La massa fusa sciolta con acido solforico diluito al 5%, cede all'etere una sostanza solubile che in parte viene ritolta all'etere da una soluzione diluita di soda, dalla quale si separa in parte cristallina (sale sodico dell'acido indolcarbonico formatosi). La parte rimasta nell'etere, saponificata con soda alcoolica, dà una soluzione che contiene lo stesso composto che la porzione precedente. Ambedue acidificate lasciano depositare un acido che,

purificato bollendolo con carbone animale la soluzione ammoniacale, riprecipitato e cristallizzato dall'alcool, fonde a 186° con sviluppo di anidride carbonica e di vapori di odore indolico debole. Esso è senza dubbio l'acido Bz-1-4-dimetilindolo- α -carbonico, che nel prodotto greggio della condensazione si trovava parte saponificato e parte allo stato di etere etilico.

Condensazione dello Xilidrazone dell'acido piruvico. — Visto il cattivo rendimento dell'eterificazione di questo idrazone e della condensazione del suo etere, stimammo più semplice e più proficuo condensarlo direttamente senza eterificarlo. Fu condensato a piccole porzioni mescolandolo intimamente con pesi uguali di cloruro di zinco granulato con apparecchio a ricadere. Pressapoco alla sua temperatura di fusione (164°) manifesta una reazione assai viva, con emissione di vapori che a stento vengono condensati, e si avverte l'odore indolico.

La massa acidificata ed estratta ripetutamente con etere, gli cede, oltre molta resina, un acido ed un indolo. Trattando l'estratto eterico con soluzione di soda l'acido passò parte in soluzione acquosa, parte si separò cristallino allo stato di sale che venne separato per filtrazione.

La soluzione acquosa ed i cristalli trattati, con acido solforico diluito separarono un acido solido alquanto resinoso che venne purificato sciogliendolo in ammoniacale e decolorando la soluzione per ebollizione con nero animale. Si riebbe poco colorato e cristallino. Dall'alcool cristallizzò in fini cristalli che fondono a 186°, come quelli ottenuti dall'etere di questo xilidrazone. Non fu analizzato.

Nell'etere primitivo spossato con soda rimase l'indolo libero originatosi evidentemente dall'acido per perdita di anidride carbonica. Esso venne recuperato distillando al vapor d'acqua il residuo eterico. Si separò cristallino dal distillato.

L'acido indolcarbonico ottenuto da queste preparazioni e dalla precedente fu unito e distillato a secco con calce. Il prodotto della distillazione si solidificò nel collettore e distillato al vapor d'acqua, si separò dalle acque distillate, per lento raffreddamento, in ciuffetti caratteristici identici a quelli ottenuti condensando il pirrolo coll'acetone.

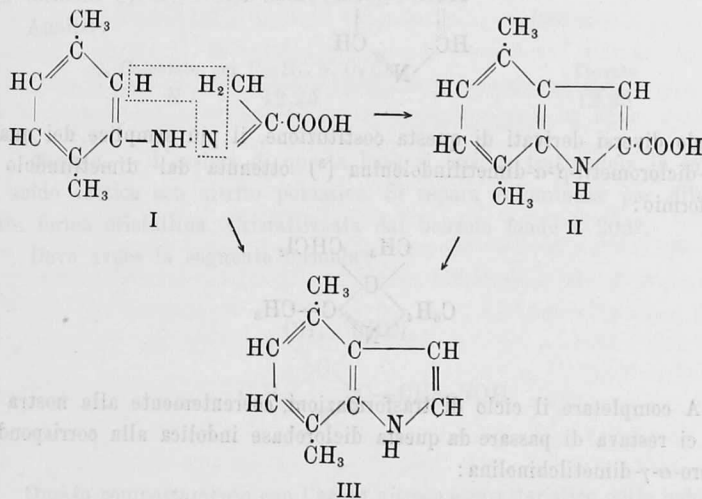
L'estratto eterico dell'indolo distillato, seccato con carbonato potassico calcinato, lasciò un residuo cristallino che, ricristallizzato ripetutamente dall'etere di petrolio ben secco, si portò a fondere a 101-102°. Si presentò in begli aghi diritti, isolati l'uno dall'altro, che sono molto stabili alla luce ed all'aria e solo dopo molto tempo assumono una colorazione bruna. Ha debole odore indolico; dà colorazione rossa col fuscello di abete intriso in acido cloridrico; colorazione violetta colla soluzione solforica di isatina; colorazione violetta alla reazione di Angeli; in soluzione benzolica dà un picrato aghi-forme minuto color rosso granato vivo. Il tutto in modo perfettamente identico coll'indolo ottenuto dal pirrolo.

Analisi:

Calcolato per C ₁₀ H ₁₁ N %		Trovato %	
C	82,69	C	82,99
H	7,64	H	7,90
N	9,67	N	9,90

La sua identità fu riconfermata mescolandolo intimamente con quello ottenuto per l'altra via suddetta. La miscela dopo diverse fusioni conservò inalterato il punto di fusione a 101-102°.

Dalla condensazione del *p*-xililidrazone dell'acido piruvico (I), si forma adunque, l'acido Bz-1.4-dimetil- α -carbonico (II), e contemporaneamente il Bz-1.4-dimetilindolo (III), per decomposizione parziale dell'acido, con perdita di anidride carbonica. La loro costituzione è provata dal noto andamento delle condensazioni indoliche secondo il metodo di Fischer, come lo indicano gli schemi seguenti:



Con ciò anche la costituzione dell'indolo ottenuto dal pirrolo con acetoniacetone resta definitivamente determinata. Essa è quale si era presupposta.

La reazione per cui esso si forma costituisce un nuovo genere di sintesi indoliche, ben distinto dalle precedenti; inquantochè in quelle si saldava sempre il nucleo pirrolico ad un nucleo benzenico preesistente, mentre in questo si fa il contrario, si costituisce, cioè, il nucleo benzenico sul nucleo pirrolico.

Tale reazione verrà estesa ad altri pirroli e ad altri γ -dichetoni, γ -chetotaldeidi e γ -dialdeidi ed è prevedibile che la succinialdeide agendo sul pirrolo dia l'indolo. A queste esperienze attende attualmente uno di noi (Plancher).