

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

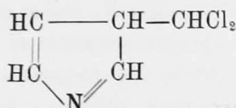
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

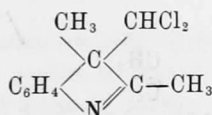
Chimica. — *Sull'azione del cloroformio sull' $\alpha$ - $\beta$ -dimetilindolo, e sulla trasformazione del pirrolo in piridina* (1). Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In diverse Note pubblicate successivamente in questi Rendiconti (2) abbiamo riferiti gli studi diretti a spiegare il meccanismo con cui si compie la trasformazione del pirrolo in  $\beta$ -cloropiridina a mezzo del cloroformio.

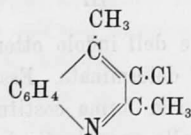
Abbiamo dimostrato che essa avviene passando attraverso ad un derivato della formula tautomerica del pirrolo (*pirrolenina*), della seguente struttura:



isolando diversi derivati di questa costituzione, il più semplice dei quali è la  $\beta$ -diclorometil- $\beta$ - $\alpha$ -dimetilindolenina (3) ottenuta dal dimetilindolo col cloroformio:



A completare il ciclo di trasformazioni, coerentemente alla nostra ipotesi, ci restava di passare da questa diclorobase indolica alla corrispondente  $\beta$ -cloro- $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilchinolina:



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

(2) G. Plancher, *Questi Rendiconti*, vol. IX, 1° sem. 1900, pag. 121; G. Plancher, *ibid.*, vol. IX, 1° sem. 1900, pag. 222; G. Plancher e G. Testoni, *ibid.*, vol. X, 1° sem. 1901, pag. 308; G. Plancher ed O. Carrasco, *ibid.*, vol. XIII, 1° sem. 1904, pag. 573.

(3) G. Plancher ed O. Testoni, *ibid.*, vol. X, 1° sem. 1901, pag. 305; G. Plancher ed O. Carrasco, *ibid.*, vol. XIII, 1° sem. 1904, pagg. 574 e 636.

Colle ricerche che descriviamo nella presente Nota, anche quest'ultima parte del quesito è risolta.

Avendo ripreso lo studio del prodotto dell'azione del cloroformio sul dimetilindolo con maggior quantità di materiale, abbiamo osservato che nel prodotto greggio si trova, oltre la base già nota, una seconda base che ha in meno gli elementi di una molecola di acido cloridrico e che non ha le proprietà di una indolenina. Cercammo allora di ottenere questa base dalla diclorometildimetilindolenina e vi siamo riusciti.

Allo scopo di differenziare queste due basi abbiamo approfondito lo studio della prima.

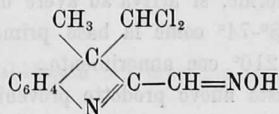
*Picrato di  $\beta$ -diclorometil- $\alpha$ - $\beta$ -dimetilindolenina.* — Trattando la soluzione alcoolica di questa base con acido picrico sciolto in alcool, si separa un composto pochissimo solubile in alcool e che purificato per cristallizzazione si presenta in cristalli giallo-rossicci fusibili a 164°-165°. Corrisponde alla formula  $C_{11}H_{11}NCl_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .

Analisi:

% Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_7Cl_3$		Trovato
N	12,25	12,28

*Ossima.* — L'ossima di questa base si ottiene trattandola in soluzione di acido acetico con nitrito potassico. Si separa voluminosa per diluizione, sotto forma cristallina. Cristallizzata dal benzolo fonde a 203°.

Deve avere la seguente formola:



Questo comportamento con l'acido nitroso è caratteristico delle indolenine.

Analisi:

% Calcolato per $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$		Trovato
C	51,36	51,27
H	3,89	3,83

*Iodometilato.* — Altra caratteristica delle indolenine è che queste basi formano dei jodometilati, che decomposti con potassa danno delle metilenindoline terziarie che si arrossano all'aria.

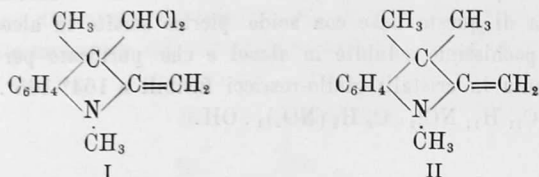
Anche di questa dicloroindolenina abbiamo fatto il jodometilato. Bollendo la base con un leggero eccesso di joduro di metile per circa tre ore si forma un prodotto cristallino, che purificato per ripetute cristallizzazioni

dall'alcool, si separa in fogliette leggerissime che riempiono tutto il solvente e fondono decomponendosi a 220°-221°.

Analisi:

	% Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NCl <sub>2</sub> J	Trovato	
C	38,92	39,11	39,08
H	3,78	4,23	3,80

La sua composizione corrisponde al jodidato della  $\beta$ -diclorometil- $\alpha$ - $\beta$ -dimetil- $\alpha$ -metilenindolina (I) analoga alla base di E. Fischer C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, ottenuta dall'indolo e suoi omologhi metilici per azione del joduro di metile (II) (1):



Infatti anche la base che si libera da questo jodidato, si colora all'aria ed ha odore affatto simile, quantunque più debole, a quello della base di Fischer.

*Trasformazione della diclorodimetilindolenina in  $\beta$ -cloro- $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilchinolina.* — Trattando la base greggia ottenuta per azione del cloroformio dal dimetilindolo con alcool diluito bollente, per raffreddamento si separano degli aghetti ed in seguito dei piccoli noduli o mammelloncini. Separando opportunamente le due forme, si arriva ad avere un prodotto che consta di soli aghetti e fonde a 73°-74° come la base primitiva, ma dà un picrato giallo-chiaro fondente a 210° con annerimento..

Sospettando che questo nuovo prodotto provenisse dall'azione successiva dell'etilato sodico sulla diclorobase, prendemmo di quest'ultima, purissima, la chiudemmo in tubo con dieci volte il suo peso di una soluzione al 10% di etilato sodico in alcool assoluto e lo scaldammo a 100° per cinque ore.

Il tubo conteneva un prodotto cristallino appena giallo, in parte agglomerato per fusione, in parte in cristalli sciolti l'un l'altro. Per diluizione dell'etilato si separò tutta la base. Fu raccolta in filtro e distillata al vapor d'acqua. Nel raccogliatore la base solidifica e così greggia fonde a 70°. Fu tutta trasformata in picrato.

*Picrato di  $\beta$ -cloro- $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilchinolina.* — La base sciolta in alcool precipita con acido picrico in soluzione etilica assoluta con picrato giallo-chiaro, pochissimo solubile in alcool assoluto. Cristallizzato da questo solvente, si separò in prismetti fondenti a 210°.

(1) E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem., 242, 349.

Analisi:

% Calcolato per $C_{17}H_{18}N_4ClO_7$		Trovato	
C	48,52	48,83	48,55
H	3,09	3,31	3,22

Queste analisi ci fanno certi che è avvenuta l'eliminazione di acido cloridrico ed il passaggio dalla diclorometildimetilindolenina alla  $\beta$ -cloro- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dimetil-chinolina. Infatti la base liberata da questo picrato cristallizzata dall'alcool diluito, è perfettamente incolore, fonde a  $75^\circ$ , si presenta in aghi setacei e non dà più l'ossima.

% Calcolato per $C_{11}H_{10}NCl$		Trovato	
C	68,93	68,80	
H	5,22	5,44	

In questo modo le previsioni fatte da uno di noi (Plancher) sono completamente verificate, ed è spiegato in modo completo il meccanismo di trasformazione del pirrolo in  $\beta$ -cloropiridina, l'interessantissima reazione di Ciamician e Dennstedt<sup>(1)</sup> che finora non ha l'eguale in tutta la chimica organica.

Riferiremo fra breve su questo argomento in modo più diffuso.

**Chimica.** — *Sull'ossidazione del pirrolo ad imide maleica.*

Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sui fluoruri dell'Uranio tetravalente.* Nota di F. GIOLITTI e G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Stabilita la composizione dell'ossifluoruro uranoso, preparammo in vari modi i fluoruri di uranio della forma  $Ux'_4$ , per tentare, se fosse possibile di ottenere il fluoruro  $UFl_4$  dello Smithells. Ottenemmo però sempre ossifluoruri.

1) In una soluzione acquosa di cloruro di uranile, acida per acido cloridrico e contenuta in un vaso cilindrico di vetro, fu immersa una lamina di platino funzionante come catodo, mentre l'anodo era costituito da un'altra lamina immersa nell'acido cloridrico concentrato, contenuto in un vaso poroso

<sup>(1)</sup> Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. ital., XI, 300; Ciamician e Silber, ibid., XVII, 11.