

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

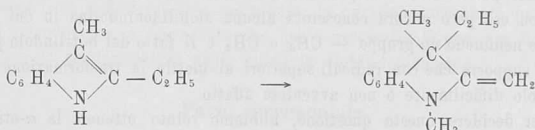
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

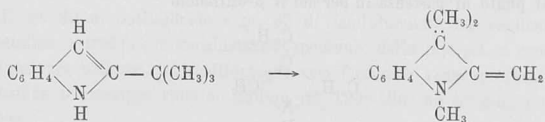
Chimica. — *Sul β-etilindolo e sulla α-etilideneβ.β.N-trietilindolina* (1). Nota di G. PLANCHER ed O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

All'inizio delle ricerche di uno di noi sulla alchilazione degli indoli alcuni fatti lasciavano supporre che fosse impossibile arrivare ad una indolina contenente esclusivamente delle catene — C₂H₅ o = CH — CH₃.

Infatti si sapeva che per azione del joduro di metile sul α-etil-β-metilindolo si formava una base in cui il gruppo etilico dalla posizione α si portava nella posizione β (2) per dar luogo con un metile alla formazione del gruppo = CH₂ in α; e non sembrava allora essere acconcio il radicale etile a trasformarsi in = CH — CH₃.



Il terziario butilindolo trattato con joduro di metile eliminava addirittura il radicale $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ | \text{CH}_3 \end{array}$ e lo sostituiva con quello — CH₃ da cui il = CH₂ laterale (3)



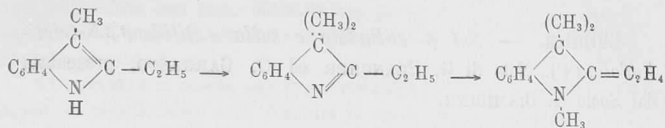
Queste idee si sono venute grado a grado modificando: fu dimostrato infatti che qualora la temperatura sia sufficientemente moderata, si può ar-

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

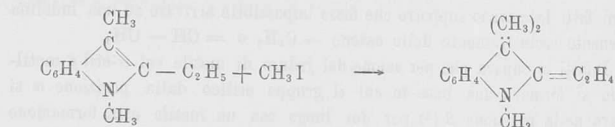
(2) Gazz. chim. ital., 28 b, pag. 389; *ibid.*, 28 b, 391; *ibid.* 32 b, 389 e 414 e questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 118.

(3) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem., 1902, pag. 186.

rivare alla base con l'etilidene nel posto α come era in α l'etile dell'indolo (1)



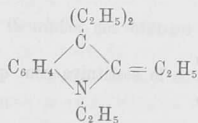
e ancora (2)



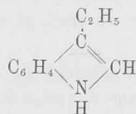
che non è quindi necessario alcun spostamento; ma che la trasposizione avviene solo per l'elevata temperatura e la durata del riscaldamento.

Non era però ancora conosciuta alcuna alchilidenindolina in cui non si trovasse nemmeno un gruppo $-\text{CH}_3$ o CH_2 e il fatto del butilindolo poteva lasciar supporre che con radicali superiori al metile la trasformazione avvenisse solo difficilmente o non avvenisse affatto.

Per decidere questa questione, abbiamo voluto ottenere la α -etiliden- β , β , N -trietilindolina.



Il punto di partenza fu per noi il β -etilindolo



che a questo scopo preparammo per sintesi dal fenilidrazone della butilaldeide normale.

Riguardo a questo dobbiamo dire che nella letteratura chimica esisteva già il β -etilindolo, avendolo ottenuto A. Pictet e Duparc (3) per distillazione

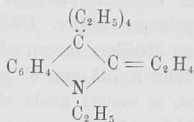
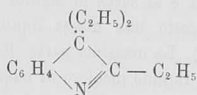
(1) Gazz. chim. ital., 32b, pag. 389 e seg., 414 e seg.

(2) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem. 1902, pag. 185.

(3) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 20, pag. 3417.

a secco dell'acido lattico con anilina e cloruro di zinco; però alcuni dati di questi ricercatori non concordano coi nostri. Probabilmente a causa di impurità formatesi in quella reazione e che potevano restare tenacemente aderenti alla sostanza.

Questo indolo quando si scaldi con joduro di etile, resta in parte inalterato e in parte si trasforma in una miscela di basi, probabilmente l'indolenina e la alchilidenindolina corrispondente:



Sottoposto il miscuglio delle basi ad ulteriore trattamento con joduro di etile si ha unicamente la seconda di queste basi.

Resta così definitivamente eliminata la questione accennata in capo a questa introduzione, e dimostrato che non è necessaria la presenza di metili per avere la trasformazione degli indoli in alchilidenindoline.

Parte sperimentale.

β-etilindolo. Per arrivare a questo corpo con un metodo che non lasciasse dubbio sulla sua costituzione, ne facemmo la sintesi col metodo di Fischer, condensando cioè il fenilidrazone della aldeide butirrica normale con cloruro di zinco anidro in soluzione alcoolica. Con ciò veniva escluso anche il dubbio che potessero avvenire, nella reazione di formazione, degli spostamenti dovuti all'alta temperatura.

Il fenilidrazone venne preparato mescolando a poco a poco e con raffreddamento gr. 20 di butiraldeide e gr. 33 di fenilidrazina. La reazione già manifestatasi a freddo con riscaldamento spontaneo della miscela, si completa al bagnomaria bollente. Il fenilidrazone così formatosi venne purificato per distillazione a pressione ridotta. Bolliva tra 190°-195° ad 80 mm. circa di pressione.

Se lo si condensa con cloruro di zinco anidro, si ha una reazione vivissima con sviluppo violento di vapori fastidiosissimi per l'odore fecale nauseante ed intenso ancor più di quello dello scatolo, del prodotto indolico formantesi; la quale spesse volte operando in palloni di vetro dà luogo alla rottura del recipiente e conseguente perdita di prodotto.

Ne facemmo quindi la condensazione colla soluzione alcoolica assoluta di cloruro di zinco, impiegando per 25 gr. di fenilidrazone 70 gr. di cloruro di zinco sciolti previamente in 50 di alcool assoluto e raffreddati. Anche in

questo modo mescolando i prodotti si può avere reazione tumultuosa; la si evita invece aggiungendo alla soluzione di cloruro di zinco bollente in apparecchio a ricadere, e mediante imbuto a robinetto a goccia a goccia il fenilidrazione diluito con poco alcool assoluto. L'aggiunta dura lo spazio di un'ora, e la reazione si completa tenendo il pallone immerso per dodici ore in bagnomaria bollente.

La massa raffreddata e diluita con acqua e con acido cloridrico si estrae con etere. L'estratto eterico si lava con acqua e si secca in seguito con carbonato potassico anidro. Distillando l'etere restò una massa liquida densa che venne distillata in corrente d'idrogeno (1). La massima parte distillò tra 280° e 290° a 755 mm. di pressione, in un liquido incolore di odore fecale disgustoso al sommo grado ed intensissimo, che raffreddato con ghiaccio e sale solidificò. Nella maggior parte dei solventi ordinari è solubilissimo e fonde al calore della mano. Si separa cristallizzato dal ligroino raffreddandone la soluzione, satura a temperatura ordinaria, con miscela frigorifera. Dopo ripetute cristallizzazioni si ebbe purissimo e incolore completamente, sotto forma di scagliette fondenti a 43°. Non fu analizzato tal quale, ma sotto forma di picrato.

Il picrato fu preparato trattando l'indolo colla quantità calcolata di acido picrico in soluzione benzolica concentratissima e precipitando con poco etere di petrolio. Fu purificato ridisciogliendolo in benzolo e riprecipitandolo di nuovo come è detto. Dopo tre cristallizzazioni, il punto di fusione rimase costante a 114°-115° (Pictet e Duparc danno come punto di fusione del picrato del loro indolo 143°; il loro indolo si mantenne liquido).

Analisi:

gr. 0,1307 di sostanza diedero gr. 0,2470 di CO₂ e gr. 0,1307 di H₂O
 $C_{10}H_{11}N.C_6H_5(NO_2)_2OH = C_{16}H_{15}O_7N_4$.

Calcolato %		Trovato %	
C	51,34	C	51,54
H	3,74	H	4,09

Questa analisi dimostra la composizione C₁₀H₁₁N dell'indolo. Per evitare di maneggiarlo non abbiamo fatto altre ricerche sul β-etilindolo e siamo andati direttamente alla nostra meta.

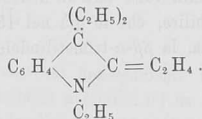
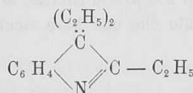
Azione del joduro di etile sul β-etilindolo.

β,β,N-trietil-α-etilidenindolina. Gr. 10 di etilindolo distillato e gr. 40 di joduro di etile furono chiusi in bevutina in un piccolo autoclave e scal-

(1) Esperienze da noi fatte, ci hanno insegnato che questo è il metodo migliore per ottenere, evitandone l'odore disgustoso, anche grandi quantità di *scatolo* per condensazione del fenilidrazione della propionaldeide. Si opera identicamente.

dati a 120° per 18 ore. Il prodotto della reazione pecioso e fortemente colorato in bruno, che non sembrava volesse cristallizzare, fu stemperato in acqua, acidificato con 10 cc. di acido cloridrico al 10 % e distillato a vapore. Passò così il joduro di etile ed un poco di indolo inalterato.

Il residuo del pallone fu alcalizzato fortemente con idrato sodico e si continuò a distillare. Passò un olio denso che si colora rapidamente in rosso all'aria, ed ha un marcato odore indoleninico simile a quello della $\beta\beta$ -diethyl- α -metilindolenina (1) vale a dire mentolico, insieme con un altro odore dolciastro. Dal distillato fu separata la parte basica, dal resto che è indolo inalterato, acidificando con acido cloridrico al 5 % e sbattendo ripetutamente la soluzione con etere. Il prodotto che da tale soluzione cloridrica si libera con alcali ha mostrato di essere un miscuglio; evidentemente delle due basi:



Fu estratto con etere, seccato e rimesso a reagire con joduro di etile nelle stesse anzidette condizioni.

Il prodotto nuovamente ottenuto non divenne cristallino; se ne liberò quindi la base distillandolo a vapore con soda. Si poté subito notare che mancava a questo prodotto l'odore indoleninico del primo, ma possedeva solo un debole odore amminico dolciastro. Distillato nel vuoto bolli quasi totalmente a 187° e 40 mm. di pressione. Era incolore, ma si colorò con grande rapidità in rosso fucsina; ragione per cui non credemmo di poterlo con buon esito analizzare.

Picrato. Come al solito, ne facemmo il picrato colla quantità calcolata di acido picrico. Anche in questo trattamento la base si altera ed il picrato riesce bruno-verdastro. Diluito con alcool assoluto, con poche cristallizzazioni fatte rapidamente, si portò a fondere costante a 102°-103°.

Analisi:

gr. 0,2195 di sostanza diedero gr. 0,4618 di CO₂ e gr. 0,1153 di H₂O
 $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3.\text{OH} = \text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_7$.

Calcolato %		Trovato %	
C	57,54	C	57,38
H	5,67	H	5,87

Quest'analisi dimostra che la base ha la composizione richiesta dalla formula:



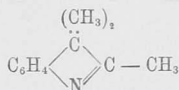
(1) Gazz. chim. ital., 28 b, pag. 344.

che le compete per la sintesi, e dimostra che in quest'ultima reazione, restando inalterata la trietilindolenina, la trietilindolenina, per azione del ioduro di etile, si è anche essa trasformata nella prima.

La parte non basica di queste reazioni non fu ulteriormente studiata, consta evidentemente dell'indolo inalterato ed ancora in parte di indoli ulteriormente etilati.

NOTA. — A. Reissert (1) ha recentemente trovato che la chinolina e le sue omologhe quantunque basi terziarie sono capaci di benzoilarsi, col metodo di Schotten e Baumann, e che i composti risultanti hanno una composizione corrispondente alla somma di una molecola di base ed una di acido benzoico (1-benzoil-2-ossi-1-2-diidrochinolina, ecc.).

Senza voler fare un addebito a Reissert di non averlo riferito, mi preme di stabilire, che io già nel 1899, avevo trovato che una base sicuramente terziaria, la $\beta\beta$ - α -trimetilindolenina



coll' identico trattamento si comporta allo stesso modo (2). Colgo altresì questa occasione per richiamare l'attenzione del predetto chimico sul modo di benzoilarsi delle indolenine e delle metilenindoline (3), del quale desidererei riservarmi lo studio.

G. PLANCHER.

Chimica. — *Sulle combinazioni della β -fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche* (4). Nota di G. PLANCHER e G. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto fin dal 1889 che le β -alchilidrossilammine reagiscono colle aldeidi, dando luogo alla formazione degli N-eteri dell'iso-aldoossime corrispondenti.

Così, ad esempio, Behrend e Leuchs (5) dalla β -etilidrossilammina e

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 38, 1603 e seg., (1905).

(2) Gazz. chim. it. 29, (1899), I, 112; Central Blatt. 1899, II, 436.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 117 (1900); Gazz. chim. it. (1900) 30, II, 551; Ibid. (1902) 32, II, 450 e 411.

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

(5) Ann. d. Chem. 252. 239.