

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulla formazione e scomposizione del nucleo indolico per mezzo dell'azione catalitica del nickel* (1). Nota di O. CARRASCO e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'idrogenazione del pirrolo in presenza del nickel suddiviso conduce, come ebbe a rilevare uno di noi (2), oltre che alla formazione della pirrolidina, ad un prodotto basico, della formula  $C_8H_{15}N$  che corrisponderebbe per la composizione sua ad un indolo completamente idrogenato. Per questa ragione e per assodare la costituzione di questa base, fummo condotti a tentare la idrogenazione diretta dell'indolo in presenza del nickel. Senonchè i risultati ottenuti, che ora qui esporremo, furono diversi da quelli attesi; ma non per questo ci sembrano privi d'interesse.

L'indolo è notoriamente una sostanza di difficile preparazione benchè esso si formi in numerose reazioni. Fra i tanti metodi che furono proposti per ottenerlo, quello che ancora era più conveniente consisteva nella trasformazione del metilchetolo in acido  $\alpha$ -indolcarbonico per fusione con potassa; quest'ultimo acido distillato con calce sodata dà l'indolo (3). Preparammo in tal modo dopo molti stenti alcuni grammi di indolo.

Ciò posto procedemmo alla idrogenazione; dopo aver fuso l'indolo in due navicelle di porcellana, le disponemmo all'interno di un tubo di vetro che conteneva pure il nickel ridotto e pel quale passava una corrente di idrogeno. La temperatura veniva mantenuta intorno a  $200^\circ$ ; in tali condizioni l'indolo volatilizzava lentamente e veniva portato sul nickel insieme all'idrogeno. All'uscita del tubo condensammo con un refrigerante i prodotti della riduzione; ottenemmo così un liquido basico che secondo le nostre previsioni doveva essere un indolo completamente o almeno parzialmente idrogenato (indolina) (4).

Da questo prodotto basico preparammo facilmente un picrato che fondèva, scomponendosi, a  $212^\circ$ - $215^\circ$  e che all'analisi diede i seguenti risultati:

Calcolato per $C_8H_9(NO_2)_3OH \cdot C_7H_5N$	Trovato
C % 46,40	46,53
H % 3,60	3,70
N % 16,70	16,87

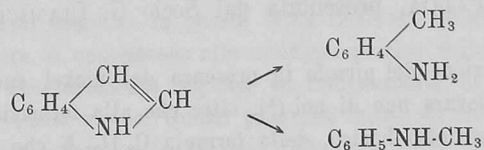
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) M. Padoa, Questi Rendiconti, 1° sem., 1906, pag. 219.

(3) Ciamician e Zatti, Ber. XXII, pag. 1976.

(4) Plancher e Ravenna, Questi Rendiconti, 1° sem., 1905, pag. 632.

L'analisi conduce dunque per la base ottenuta alla formula  $C_7H_9N$ ; e però dimostra che il prodotto di idrogenazione dell'indolo contiene un atomo di carbonio in meno dell'indolo stesso. Questo ci fece pensare che fosse avvenuta l'apertura del nucleo azotato, con successivo distacco di un atomo di carbonio, eliminatosi sotto forma di metano; tale processo poteva avvenire in due modi



e cioè avrebbe potuto formarsi la o-toluidina o la metilanilina; il primo caso era senza dubbio il più probabile poichè notoriamente è più facile il distacco di un metile legato all'azoto di quello legato direttamente al carbonio; infatti il picrato di questa base, da noi preparato, fonde come quello del prodotto di idrogenazione dell'indolo e mescolato con questo non ne abbassa il punto di fusione: ciò che dimostra l'identità delle due sostanze.

Inoltre la base ottenuta dall'indolo presenta tutte le proprietà caratteristiche della o-toluidina: con una soluzione acquosa di ipoclorito di calcio dà una colorazione bruna, assai differente da quella bleu data dall'anilina col medesimo reattivo; con acido cromico ed acido solforico dà una colorazione bleu che passa al rosso violetto, aggiungendo acqua.

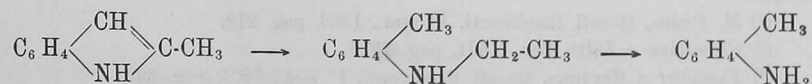
Per ragioni che saranno chiarite in seguito, noi pensiamo che l'azione idrogenante del nickel sull'indolo si svolga in questo modo: che dapprima si rompa il doppio legame del nucleo azotato con formazione transitoria di monometil-o-toluidina



e che subito dopo questa sostanza, perdendo il metile legato all'azoto, passi alla o-toluidina da noi effettivamente riscontrata.

Questo modo di considerare la reazione è confermato dal fatto che, assoggettando il metilchetolo al medesimo trattamento a cui venne sottoposto l'indolo, si ottiene pure o-toluidina. Ciò venne dimostrato dall'identità del picrato della base proveniente dal metilchetolo col picrato della o-toluidina; ritenemmo superflua una nuova analisi.

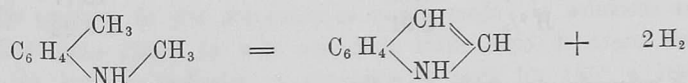
Secondo quanto abbiamo detto per il caso dell'indolo, il metilchetolo si trasformerà nel seguente modo:



Non possiamo addurre alcuna ragione per ritenere che all'apertura del nucleo indolico preceda la formazione di indolina, per addizione di due soli atomi di idrogeno, ma non possiamo però escluderlo in modo assoluto.

Ciò posto per rendere ragione delle altre esperienze che ora anderemo esponendo, dobbiamo richiamare una delle proprietà caratteristiche del nickel come catalizzatore: a temperature basse fino ai 200°-250° circa, esso agisce in presenza di idrogeno, in generale come idrogenante; a temperature più elevate tende al contrario ad eliminare idrogeno anche in presenza dell'idrogeno stesso, provocando reazioni inverse a quelle che avvengono a bassa temperatura; tipico in proposito è il caso del benzolo che si idrogena in presenza del nickel a 180°, passando a cicloesano; mentre il cicloesano fatto passare sul nickel a 270° circa perde idrogeno e ridà benzolo (1).

Questa circostanza ci ha fatto sperare di effettuare la reazione inversa a quella da noi precedentemente descritta e cioè di passare dalla monometil-o-toluidina all'indolo, eliminando dalla prima due molecole di idrogeno



Vogliamo qui ricordare che da alcune aniline sostituite si ottennero già piccole quantità d'indolo (2) facendole passare entro canne roventi e queste, come tutte le altre reazioni pirogeniche, vanno nel senso della eliminazione di idrogeno. Tuttavia, per quanto ci consta, la monometil-o-toluidina non venne sottoposta a tentativi di quel genere; mentre a noi, come è facile comprendere, interessava appunto di verificare una simile condensazione con questa sostanza.

A tale scopo adoperammo della monometil-o-toluidina proveniente dalla Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

Facciamo notare, innanzi tutto, che questa toluidina, come le indoline, ossidata col metodo di Tafel (3), in tubetto d'assaggio, tende già a condensarsi e dà nettamente la colorazione dell'indolo col fuscello di abete, sebbene il rendimento in questa reazione sia estremamente piccolo. Per condensarla a mezzo del nickel suddiviso operammo nel seguente modo.

Il liquido si faceva gocciolare lentamente entro una canna di vetro contenente il nickel ridotto riscaldato da 300° a 330° circa. I prodotti condensati all'uscita del tubo presentavano immediatamente una intensa colorazione col fuscello d'abete e l'odore indolico caratteristico, indizio certo che la formazione dell'indolo aveva luogo; il liquido ottenuto era limpido e pressochè incolore e quasi esente di nitrili: dopo aver neutralizzata la parte basica

(1) Sabatier e Senderens, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation* ecc. pag. 45.

(2) A. Bayer u. H. Caro, Ber., vol. X, pagg. 692 e 1262.

(3) Kann u. Tafel, Ber., vol. XXVII, pag. 826.

con lieve eccesso di acido cloridrico, lo distillammo in corrente di vapore; il distillato fu estratto con etere e l'estratto eterico, seccato con potassa fusa, fu concentrato a bagno maria e poi nel vuoto.

Il residuo eterico ripreso con benzolo secco, fu trattato con lieve eccesso di acido picrico in sostanza: ottenemmo così il picrato rosso caratteristico che cristallizzammo più volte dal benzolo. Questo picrato può cristallizzarsi anche assai bene dall'alcool assoluto.

Per identificare il prodotto, non poteva servirci il punto di fusione che in questo caso non è netto; ne eseguiamo adunque senz'altro l'analisi dopo averlo tenuto in stufa a vuoto a 40° per alcune ore e poi nel vuoto pneumatico con acido solforico e ritagli di paraffina, e ciò per togliere le ultime tracce di benzolo che il picrato stesso trattiene ostinatamente.

L'analisi diede i numeri seguenti:

Calcolato per $C_8H_7(NO_2)_3OH \cdot C_8H_7N$	Trovato
C % 48,53	48,77
H % 2,91	3,22

La composizione corrisponde dunque a quella dell'indolo; e che la sostanza da noi ottenuta sia realmente tale, venne posto fuor di dubbio da tutte le reazioni particolari che l'indolo fornisce.

Il rendimento di questa reazione, calcolato per indolo dal picrato puro, è del 6% circa.

Il fatto che dalla metil-o-toluidina si formi indolo non esclude che si abbiano pure altri prodotti; e così poteva suppersi che, eliminandosi una sola molecola di idrogeno, potesse formarsi, almeno in piccole quantità, della indolina. Facemmo dunque una selezione sistematica dei prodotti basici, liberati dall'indolo, a mezzo dell'acido nitroso, ma non ottenemmo che piccolissime quantità di nitroso-derivato che scomposto con acido cloridrico e stagno fornì una base unica che fu identificata facilmente per monometil-o-toluidina rimasta inalterata. Quasi la totalità del prodotto basico, dopo l'azione dell'acido nitroso e successivo riscaldamento, si convertì in o-cresolo. Ciò significa che fra le sostanze basiche ottenute vi era gran quantità di o-toluidina e però che una parte notevole della monometil-o-toluidina impiegata venne dal nickel smetilata. Rimane così esclusa la formazione di indolina.

Si conclude adunque che la monometil-o-toluidina passando sul nickel ridotto, a 300 gradi viene in parte trasformata in indolo, in parte smetilata per dare o-toluidina ed in piccolissima quantità rimane inalterata.

Riassumendo noi vogliamo porre in rilievo principalmente i seguenti fatti:

1° Che il nucleo indolico, ridotto sul nickel a 200°, si apre per dare come prodotto finale o-toluidina; che inversamente la monometil-o-toluidina

a 300° in presenza del nickel si condensa per dare indolo; si realizza così con questa sostanza una reazione invertibile.

2° Che l'azione catalitica del nickel si manifesta, oltre che nel modo sopra detto, sulla monometil-o-toluidina e probabilmente su altri corpi metilati all'azoto, nel senso di provocare la smetilazione.

Su tale argomento ci proponiamo di fare ulteriori ricerche.

**Chimica.** — *Azione dello zolfo sulle soluzioni dei sali metallici* (1). Nota preliminare di A. MANUELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Da qualche tempo sto studiando l'azione dello zolfo sui sali metallici in soluzione acquosa e le ricerche fatte finora dimostrano come esso agisca da riducente.

Ho condotto le mie esperienze in questo modo: la soluzione del sale metallico viene chiusa in tubo con dello zolfo, dopo di avere scacciato l'aria con anidride carbonica, e riscaldata in stufa fra 150° e 180°.

Sperimentai sul cloruro rameico in soluzione acida per acido cloridrico. Che nella soluzione così ottenuta sia contenuto accanto al sale rameico del sale rameoso si può vedere benissimo, poichè precipitando con potassa e sciogliendo l'idrato rameico con bicarbonato potassico, si ottiene in seno al liquido azzurro un precipitato rosso di ossido rameoso.

Osservai pure che il bicromato potassico in soluzione messo a reagire in tubo chiuso con zolfo si riduce a sesquiossido di cromo. In entrambi i casi nella soluzione si ha formazione abbondante di acido solforico.

Devo rendere noti questi fatti, quantunque le mie esperienze siano ancora qualitative ed incomplete, perchè recentemente K. Brückner, studiando l'azione dello zolfo sui solfati di diversi metalli (2) e sul cromato e bicromato potassico (3), ha osservato che lo zolfo agisce come riducente.

Il mio lavoro ha un indirizzo diverso da quello del sig. K. Brückner, poichè le condizioni di esperienza sono assai differenti; Brückner opera per fusione, mentre io opero in soluzione acquosa.

Mi riservo di continuare l'argomento sperimentando su soluzioni di altri sali quali quelli di Fe, Mn, Mo, W e di vedere l'andamento della reazione. Inoltre ho intenzione di studiare l'azione del selenio sui detti sali metallici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Monatshefte für Chemie, 27, 199, 1906.

(3) Monatshefte für Chemie, 27, 49, 1906.