

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

L'elettroaffinità del gruppo a cui è unito il residuo perossidico -O-O- determina dunque l'andamento della reazione che l'ossigeno in esso contenuto è capace di compiere con maggiore facilità; sia il passaggio da elemento monovalente a ossigeno libero (reazione riducente, propria dei derivati di ossidi anfoteri), sia il passaggio da elemento mono-bivalente (reazione ossidante, propria di quel perossido che deriva da una anidride fortemente acida).

**Chimica.** — *Sulla trasformazione della chinolina in metilchetolo* (1). Nota di M. PADOA e A. CARUGHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'importante passaggio dai nuclei pirrolici a quelli piridici, scoperto da Ciamician e Dennstedt (2), venne illustrato con esempi assai numerosi e ad esso venne data in questi ultimi anni una chiara interpretazione teoretica.

Il maggior numero di queste reazioni ha luogo quando si facciano agire sui pirroli o sugli indoli, derivati alogenati del metano. Così cloroformio e bromoformio danno con pirrolato potassico (o con pirrolo e alcoolato sodico) rispettivamente  $\beta$ -cloro e  $\beta$ -bromopiridina (Ciamician e Dennstedt, l. c.).

Impiegando il ioduro di metilene si ottenne la piridina (3); col cloruro di benzale si formò  $\beta$ -fenilpiridina (4). Gli alchilpirroli danno con cloroformio e bromoformio  $\beta$ -cloro e  $\beta$ -bromopiridina (5); il 2.3.5 trimetilpirrolo bollito con acido cloridrico concentrato dà diidrolutidina; e nello stesso modo il  $\beta$ -etilpirrolo passa a diidropicolina (6).

Trasformazioni del medesimo tipo può subire anche il nucleo indolico; e così dal metilchetolo per azione del cloroformio fu ottenuta la chinaldina (7). Analogamente la trimetilindolina diede  $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilchinolina (8) e l' $\alpha$ - $\beta$ -dimetilindolo venne trasformato in  $\beta$ -cloro- $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilchinolina (9).

Sul modo di interpretare questi passaggi ed in ispecie quelli operati a

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

(2) Berichte XIV, 1153; id. XV, 1172. Vedi anche Ciamician e Silber, Berichte XVIII, 721.

(3) Dennstedt e Zimmermann, Berichte XVIII, 3316.

(4) Ciamician e Silber, Berichte XX, 192.

(5) Bocchi, Gazz. Chim. Ital., XXX, I, 89, 96.

(6) Ciamician e Dennstedt, Berichte XIV, 1341; Dennstedt e Zimmermann, Berichte XIX, 2196.

(7) Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 556.

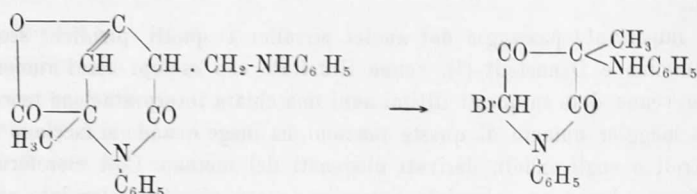
(8) Ferratini, Gazz. Chim. Ital., XXVII, I, 75.

(9) Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 1905, I, 162.

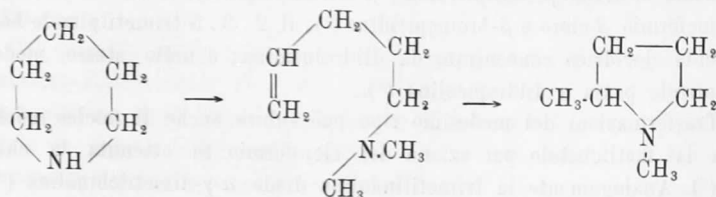
mezzo del cloroformio, scrisse già in modo esauriente Plancher <sup>(1)</sup>; questo autore ha dimostrato che il cloroformio si addiziona dapprima per dare composti intermedi che in alcuni casi si possono isolare (tetraidrocarbazolo ecc.); da questi composti intermedi per successiva apertura e nuova chiusura del nucleo si ottengono i corpi con nuclei azotati esatomici.

Assai interessanti sono pure le trasformazioni ottenute semplicemente per via pirogenica da Aimé Pictet <sup>(2)</sup>; questi, facendo passare attraverso tubi riscaldati al rosso-scuro  $\alpha$ -metilpirrolo ottenne piridina. Dal benzilpirrolo ottenne  $\beta$ -fenilpiridina e dal metilchetolo, chinolina.

Le trasformazioni dirette e indirette dei nuclei eterociclici pentatomici in nuclei esatomici sono dunque assai numerose; al contrario, quasi mancano esempi di trasformazioni compiute nel senso inverso, se se ne eccettua la seguente che avviene in una sostanza molto complessa <sup>(3)</sup>.



e l'altra che si ottiene colla metilazione della piperidina passando però attraverso un composto a catena aperta <sup>(4)</sup>



Benchè si tratti di reazioni di carattere pirogenico non facilmente interpretabili, neppure tralascero di ricordare che Hoffmann e Königs <sup>(5)</sup> ottennero indolo facendo passare dei vapori di tetraidrochinolina attraverso canne roventi; e che nello stesso modo ottennero indolo dalla dimetildiidrochinolina e pirrolo dalla piperidina.

<sup>(1)</sup> Plancher, questi Rendiconti, 1900, I, 121, 222; Plancher e Testoni, Id., 1901, I, 304; Plancher e Carrasco, Id., 1904, I, 573, 636; 1905, I, 162, 704.

<sup>(2)</sup> Berichte XXXVIII, 1946.

<sup>(3)</sup> Reissert, Berichte XXIII, 542.

<sup>(4)</sup> Ladenburg, Berichte XVI, 2057; Merling, Liebigs Annalen 264, 310; Ladenburg, Mugdau e Brzostovicsz, Liebigs Annalen, 279, 344.

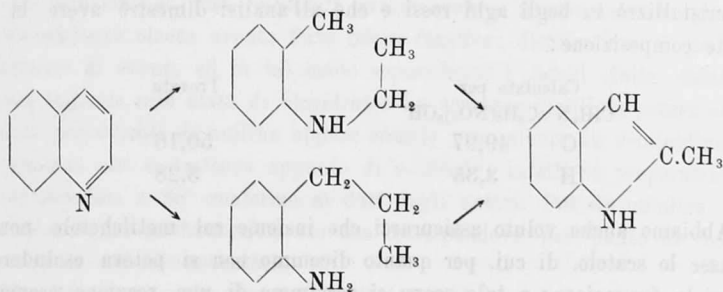
<sup>(5)</sup> Berichte XVI, 738, 739.

Da ciò che precede si comprende che l'effettuare in modo semplice un passaggio fra un nucleo esatomico azotato ed uno pentatomico pure azotato, presenta tuttora un certo interesse.

Questo risultato noi abbiamo potuto ottenerlo, trasformando la chinolina in metilchetolo e realizzando così la reazione inversa a quella già citata ottenuta da Pictet.

Continuando lo studio dell'azione idrogenante del nickel sui composti eterociclici <sup>(1)</sup> abbiamo voluto sottoporre al processo catalitico di riduzione la chinolina. In questo caso si potevano prevedere vari risultati; la cosa più semplice che potesse accadere era la formazione di una o più chinoline idrogenate: ma si poteva anche pensare che il nucleo azotato si aprisse per dare delle aniline sostituite e finalmente che avvenisse la formazione di un prodotto indolico. Questo si comprende assai bene se si considerano i risultati già ottenuti da uno di noi con Carrasco (loc. cit.) operando con lo stesso metodo catalitico l'apertura del nucleo indolico e, inversamente, la sintesi dell'indolo dalla metil-o-toluidina. Quest'ultima previsione, che l'esperienza ha infatti dimostrato giusta, era anche sostenuta da un'altra considerazione: che cioè la formazione di un indolo della chinolina è un processo che richiede un'addizione di idrogeno e che però deve essere favorito dalla presenza del nichel riscaldato a temperatura non troppo elevata <sup>(2)</sup>.

Si può ammettere che nella chinolina, idrogenandosi il nucleo azotato, si rompa uno dei doppi legami; con che si otterrebbe o della etil-o-toluidina o della o-propilanilina.

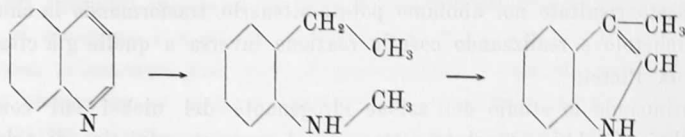


Si vede facilmente che in entrambi i casi il prodotto finale che si otterrebbe per successiva eliminazione d'idrogeno e nuova chiusura del nucleo, sarebbe il metilchetolo.

<sup>(1)</sup> Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 219; Carrasco e Padoa, id., 1906, I, 699.

<sup>(2)</sup> È noto che a temperature relativamente basse il nickel favorisce l'idrogenazione; e che, all'opposto, a temperature elevate, tende a facilitare l'eliminazione d'idrogeno.

Nel caso più improbabile che avvenisse la rottura del legame semplice fra gli atomi di carbonio  $\alpha$  e  $\beta$  del nucleo azotato, si dovrebbe avere metil-o-etilanilina e come prodotto finale dello scatolo.



Come abbiamo detto, le nostre esperienze hanno dimostrato che ha luogo la formazione del metilchetolo; non si ha per contro alcuna traccia di scatolo.

Il metodo seguito per la idrogenazione della chinolina non differisce da quello usato altre volte; facemmo passare i vapori di chinolina con idrogeno in un tubo contenente nickel preventivamente ottenuto per riduzione del carbonato a 350°. Durante il passaggio della chinolina la temperatura veniva mantenuta fra 280° e 260°; questa temperatura non è tanto alta da impedire l'addizione d'idrogeno, nè tanto bassa che non possa avvenire la volatilizzazione della chinolina e dei prodotti formati. Questi prodotti condensati in un palloncino, diedero assai bene la caratteristica reazione col fuscello d'abete; per estrarre l'indolo formato salificammo le basi con acido cloridrico diluito e distillammo in corrente di vapore. Passò una sostanza che cristallizzava lungo le pareti del refrigerante e che all'odore era facilmente riconoscibile per metilchetolo; seccato con ogni cura, il prodotto fondava, come il metilchetolo, a 58°-59°. Ne ottenemmo facilmente il picrato che cristallizzò in begli aghi rossi e che all'analisi dimostrò avere la seguente composizione:

	Calcolato per $C_9H_9N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	Trovato
C	49,97	50,16
H	3,35	3,28

Abbiamo anche voluto assicurarci che insieme col metilchetolo non si trovasse lo scatolo, di cui, per quanto dicemmo non si poteva escludere *a priori* la formazione; a tale scopo ci servimmo di una reazione cromatica caratteristica dello scatolo <sup>(1)</sup>, che consiste nell'arrossamento ottenuto trattandolo con acido solforico concentrato; ora il nostro prodotto indolico diede in tal modo una prova assolutamente negativa: il solo prodotto indolico formato è dunque il metilchetolo.

Non privo d'interesse, anche per quanto riguarda l'interpretazione del modo di formazione del metilchetolo, era l'esame dei prodotti basici. Fra

(1) Ciamician e Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 744.

questi potevano trovarsi, oltre che chinolina inalterata, anche delle idrochinoline, delle aniline sostituite provenienti dall'apertura del nucleo chinolinico, e finalmente della metilindolina.

Per separare tutte queste sostanze ci servimmo del metodo generale dei nitrosoderivati.

Dopo aver liberate le basi precedentemente salificate per separarle dal metilchetolo, e dopo averle distillate in corrente di vapore, ne preparammo ancora i cloridrati; questi vennero trattati con nitrito sodico. In tal modo la chinolina presente rimase inalterata: i nitrosoderivati delle basi secondarie vennero estratti con etere: in soluzione acquosa rimasero i diazocomposti delle basi primarie e il cloridrato di chinolina.

L'estratto etero venne concentrato, poi la sostanza rimasta, trattata con stagno e acido cloridrico; in seguito, dopo aver alcalinizzata la massa con potassa e dopo aver distillato in corrente di vapore, passò un olio basico. Da questo ottenemmo un picrato giallo che fuse a  $146^{\circ}$ ; l'analisi diede i numeri seguenti:

	Calcolato per	Trovato
	$C_8H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$	
C	47,95	47,75
H	4,02	4,34

I caratteri e la composizione di questa sostanza corrispondono a quelli della metil-*o*-toluidina. Di metilindolina non riscontrammo traccia alcuna.

La soluzione acquosa riscaldata svolse azoto e rimase notevole quantità di una sostanza oleosa avente forte odore fenolico; distillammo il prodotto in corrente di vapore ed in tal modo separammo i fenoli dalla chinolina rimasta indietro allo stato di cloridrato. La sostanza distillata poteva essere o fenolo proveniente da anilina oppure cresolo proveniente da *o*-toluidina; ci assicurammo che si trattava appunto di *o*-cresolo; infatti ne preparammo il picrato che fuse a  $88^{\circ}$  conforme ai dati degli autori. Poi da un'altra porzione ottenemmo un bromoderivato che corrispondeva pel punto di fusione ( $56^{\circ}$ - $57^{\circ}$ ) al 3-5-bibromocresolo.

Da ciò che precede rimane chiarito il contegno della chinolina nelle condizioni d'esperienza da noi realizzate: una parte passa a metilchetolo, un'altra parte perde, dopo l'apertura del nucleo, uno o due atomi di carbonio, per dare metil-*o*-toluidina e toluidina; ed il resto passa inalterato. La presenza delle toluidine è un fatto che concorre a sostenere la interpretazione da noi data della formazione del metilchetolo, almeno per ciò che riguarda la temporanea apertura del nucleo azotato; ma su ciò non crediamo di aver dato una spiegazione completamente soddisfacente e intendiamo riparlare prossimamente.

La reazione da noi ottenuta potrà, almeno lo speriamo, estendersi ad altri corpi eterociclici azotati; e così non è improbabile che si possano ottenere composti pirrolici dalle piridine: cosa che del resto abbiamo già verificata sommariamente e per la quale ci riserbiamo uno studio più preciso. Una volta generalizzata questa reazione, si potrà ritenere dimostrata in modo soddisfacente l'invertibilità di una delle più interessanti trasformazioni che conti la chimica organica.

**Chimica.** — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* (<sup>1</sup>). Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

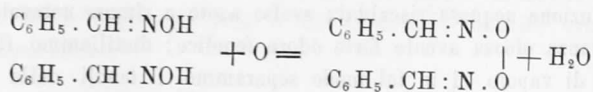
II.

Parte sperimentale.

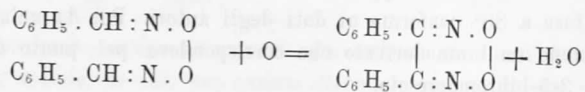
Fenildinitrometano



Nella IV Memoria sull'« isomeria della benzaldossima », E. Beckmann (<sup>2</sup>) dimostra che facendo agire tanto sulla  $\alpha$ - che sulla  $\beta$ - benzaldossima il cosiddetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico  $d = 1,4$  e da anidride arseniosa), in soluzione eterea, si ottiene il perossido della benzaldossima (azobenzenilperossido):



il quale sospeso in etere e trattato con altro *acido nitroso* si trasforma nel perossido della diossima del benzile:



Soggiunge inoltre che questo stesso perossido di diossima si può ottenere facendo agire sulla soluzione eterea della  $\alpha$ - o della  $\beta$ - benzaldossima l'*acido nitroso* fino a che il precipitato, dapprima formatosi, si sia ridisciolto.

D'altra parte R. Scholl (<sup>3</sup>) nella sua Memoria sull'« azione del tetrossido di azoto sulle chetossime aromatiche e sulle gliossime » dice che le esperienze

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

(<sup>2</sup>) Berichte, 22, 1588 (1889).

(<sup>3</sup>) Berichte, 23, 3496 (1900).