

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

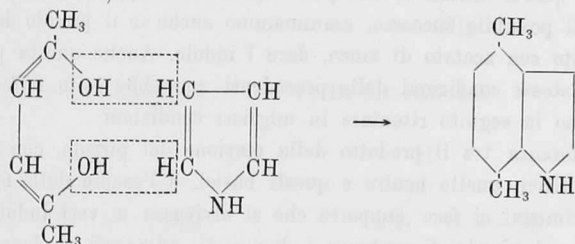
trasposizione, quando ad essa partecipa anche il nucleo aromatico, come nei derivati [III] (1).

È chiaro che di queste tre serie possibili di derivati nei singoli casi qualcuna può mancare, per difficoltà maggiore di formazione.

Chimica. — *Sopra alcuni prodotti di condensazione dei pirroli* (2). Nota di G. PLANCHER e R. CIUSA, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

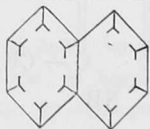
Alcuni anni or sono uno di noi (3), con diversi collaboratori, ha studiato le condensazioni che si hanno coi pirroli, a mezzo dell'acetato di zinco, sia da soli, sia con quantità equimolecolari di acetoniacetone, ed è arrivato alla conclusione che quei corpi si comportavano nel modo come se, preventivamente, una parte delle molecole si idrolizzasse in ammoniaca e nel corrispondente γ -dichetone o γ -chetoaldeide, e che in seguito questi ultimi reagissero alla loro volta sulle molecole di pirroli rimaste inalterate dando luogo ai prodotti finali della reazione.

Pei quali prodotti, a dir vero, solo in parte si potè arrivare ad accertare la costituzione. Così ad esempio, si potè esattamente stabilire che l'acetoniacetone reagisce sul pirrolo in questo modo: (assumendo in primo luogo la sua forma enolica).



venendo così a formare il Bz-4,7-dimetilindolo.

(1) Questa formola che io così propongo per l'esagono benzenico, ne spiega elegantemente e semplicemente il comportamento ancora meglio di quella data da Thiele (l. c.). Basterà dire per ora, per es., che rappresentando allo stesso modo la naftalina con la formola:



si capisce molto meglio che con qualunque altra formola data finora, perchè uno soltanto dei due nuclei mostri carattere più prettamente aromatico; e così, tra le altre cose, perchè per riduzione con l'interessante metodo di contatto descritto da Sabatier si ottenga soltanto la tetraidronaftalina.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.

(3) G. Plancher (con F. Cattadori ed E. Tornani). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2606;

Mentre questa costituzione è posta fuor di dubbio dal confronto del corpo così ottenuto, col prodotto di condensazione indolica del *p*-xililidrazione dell'acido piruvico; pei prodotti basici, ottenuti dai due isomeri dimetilpirroli, simmetrico (α, α') e asimmetrico ($\alpha-\beta'$), sia da soli che coll'acetonilacetone, la determinazione delle relative costituzioni resta tuttavia imprecisata e non ancora posta su basi sperimentali.

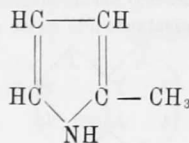
Noi abbiamo ripreso questo studio e ne comunichiamo qui i risultati, quantunque incompleti, per la partenza di uno di noi dal laboratorio di Bologna.

Anzitutto ci parve interessante vedere, se sostituendo all'acetonilacetone la succindialdeide nella reazione col pirrolo si poteva arrivare, anzi che ad un indolo metilato, all'indolo fondamentale stesso.

Avemmo a quest'uopo dalla gentilezza e dalla liberalità del chiar.mo prof. Carl Harries dell'Università di Kiel alcuni grammi della succindialdeide da lui ottenuta per scissione del pirrolo (¹). Causa però la sua grande alterabilità, la succindialdeide, che facemmo agire sul pirrolo nelle stesse condizioni che l'acetonilacetone, non ci condusse allo scopo. L'aldeide quasi istantaneamente si trasformò in un prodotto resinoso, sottraendosi pel seguito alla reazione; dalla quale non potemmo ricuperare che del pirrolo inalterato, senza tracce d'indolo.

Fallito questo tentativo, che però riprenderemo presentandosi *a priori* non privo di possibile successo, esaminammo anche se il pirrolo da solo potesse, trattato con acetato di zinco, dare l'indolo. Anche questa prova eseguita nelle stesse condizioni delle precedenti non ebbe esito felice. Questa pure dovremo in seguito ritentare in migliori condizioni.

La differenza tra il prodotto della reazione del pirrolo, con quelli dei pirroli dimetilici, quello neutro e questi basici, e l'esame della formula dei composti primitivi ci fece supporre che si arrivasse a veri indoli solo nel caso in cui nel pirrolo di partenza i due posti adiacenti al doppio legame pirrolico fossero occupati da idrogeno. Volemmo verificare anzitutto questa ipotesi facendo bollire con acetato di zinco l' α -metilpirrolo



sia da solo sia con acetonilacetone.

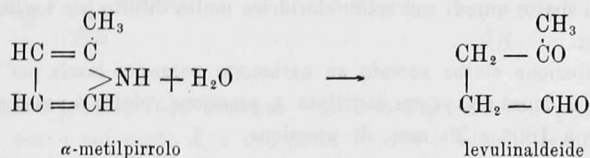
Rendiconti dei Lincei, 11, 2° sem., 210. Idem e E. Tornani, Gazz. chim. ital. 35, 1, 461. Idem e A. Caravaggi, Rendiconti dei Lincei, 14, 1° sem., 157.

(¹) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1488; 35, 1183.

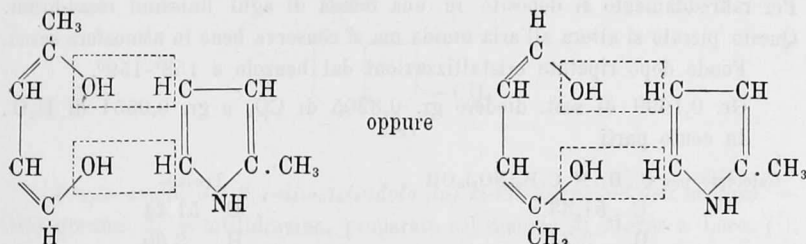
Tanto nell'un caso che nell'altro si ebbe formazione di corpi indolici, accertata qualitativamente a mezzo della formazione dei picrati colorati in modo caratteristico, rosso-granato, come li danno gli indoli.

Il metilpirrolo secondo la nostra persuasione può reagire in due modi.

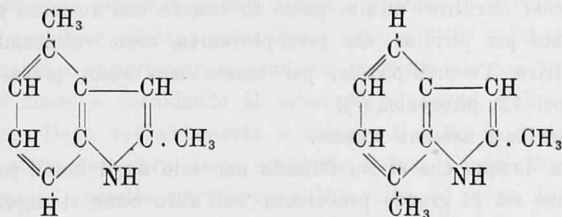
In entrambi dapprima una parte del pirrolo si deve idrolizzare in levulinaleide.



in seguito poi la levulinaleide può agire in due modi differenti e cioè



dando luogo rispettivamente ai due Py-Bz-dimetilindoli



pur restando possibile che una delle due direzioni della reazione sia la preferita e uno dei derivati si formi in assoluta prevalenza sull'altro.

Un altro modo di reagire potrebbe pure essere quello che la levulinaleide reagendo dall'altro lato del pirrolo desse luogo come nel caso dei dimetilpirroli a corpi di natura basica, analoghi ai descritti, e che possono per la stessa ragione sopra detta essere di due forme.

Condensazione dell'α-metilpirrolo con acetato di zinco. — Grammi cinque di α-metilpirrolo sciolti in cento grammi di acido acetico al 90 %

addizionati di gr. 10 di ossido di zinco si fanno bollire energicamente per 24 ore successive in apparecchio a ricadere. Trascorse le quali si scaccia la maggior parte dell'acido acetico distillandolo a pressione ridotta. Il residuo venne alcalinizzato leggermente con potassa e distillato al vapor d'acqua. Nel primo distillato si sente forte l'odore di ammoniaca, il susseguente assume odore indolico assai leggero. Si estrae ripetutamente con etere, e l'estratto si sbatte quindi con acido cloridrico molto diluito per togliergli i prodotti basici.

La soluzione eterea seccata su carbonato potassico lascia per residuo un olio bruno e denso che venne distillato a pressione ridotta e passò quasi completamente a 180° e 20 mm. di pressione.

Di fresco distillato si presenta come un olio di debole odore fecale, lentamente alterabile alla luce ed all'aria. Se ne preparò il picrato trattando la sua soluzione benzolica calda colla quantità calcolata di acido picrico. Per raffreddamento si depositò in una massa di aghi finissimi rosso-bruni. Questo picrato si altera all'aria umida ma si conserva bene in atmosfera secca.

Fonde dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo a 158°-159°.

Gr. 0,1699 di sost. diedero gr. 0,3205 di CO₂ e gr. 0,0551 di H₂O.
In cento parti

| Calcolato per C ₁₀ H ₁₁ N.C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH | Trovato |
|--|---------|
| C 51,33 | C 51,44 |
| H 3,74 | H 3,60 |

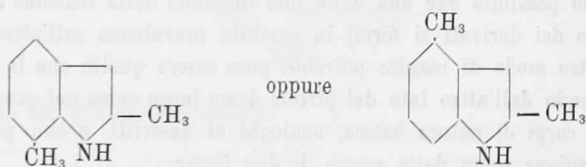
Come si vede i dati analitici concordano colla composizione voluta da un dimetilindolo.

Nell'acido cloridrico diluito passò in tracce una sostanza basica, e che fu identificata per piridina, che però proveniva, come verificammo, dal prodotto primitivo, l' α -metilpirrolo, per essere esso stato preparato secondo A. Pictet per via pirogenica (1).

Di altre basi nessuna traccia.

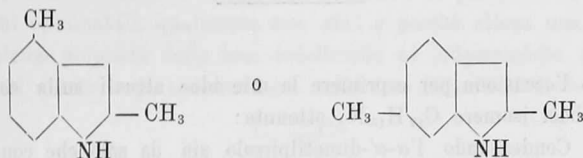
Sembra dunque che si sia formato uno solo degli indoli possibili, o almeno che uno sia in grande prevalenza sull'altro come si arguisce dal picrato che si ottiene.

Il dimetilindolo ottenuto può essere

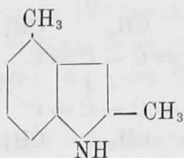


(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2793; 38, 1947.

e deve ottenersi anche condensando con cloruro di zinco il *m*-tolilidrazione dell'acetone. Anche in questo caso possono formarsi due isomeri, cioè:



Siccome i prodotti che derivano dall' α -metilpirrolo non possono avere il metile che o nel posto 4, o nel posto 7, così è verosimile che essendo l'indolo ottenuto in questa reazione identico al primo, deve avere delle due la prima forma, cioè dovrà essere probabilmente il 2,4-dimetilindolo.



Preparazione del 2,4-dimetilindolo dal m-tolilidrazione dell'acetone. — Otto grammi di *m*-tolilidrazina, preparata col metodo di Meyer e Lecco (1), furono mescolati con quattro grammi di acetone. La massa si riscalda e si separa dell'acqua. La reazione si compie riscaldando il miscuglio a bagnomaria per due ore. L'idrazone così formato si scioglie in etere e l'etere si secca con carbonato potassico anidro. Dopo evaporato il solvente si distilla l'idrazone a pressione ridotta; passa quasi tutto a 140° e 22 mm. di pressione. L'idrazone così purificato si condensa mescolandolo con 5 volte il peso di cloruro di zinco e riscaldando il miscuglio in bagno d'olio a 180° per alcuni minuti. Dopo raffreddamento si scioglie il tutto in acido cloridrico diluito e si estrae con etere. Dopo evaporato l'etere, l'indolo vien distillato col vapor d'acqua, estratto con etere un'altra volta, ed infine, dopo aver seccato la soluzione eterea, ed evaporato il solvente a bagno maria, distillato a pressione ridotta. La maggior parte passa a 180° e 20 mm. di pressione. Si ottiene un liquido denso di debole odore fecale, che fu trasformato nel picrato corrispondente aggiungendo alla soluzione in poco benzolo anidro la quantità calcolata di acido picrico. Si riscalda a bagno-maria sino a completa soluzione e per raffreddamento si ha una massa di cristalli aghiformi minutissimi d'un color rosso-bruno e perfettamente identici ai cristalli del picrato del dimetilindolo ottenuto dall' α -metilpirrolo. Questo picrato fonde

(1) B. 22, 841; B. 16, 2976.

a 158°-159° e mescolato col precedente conserva inalterato il punto di fusione (1).

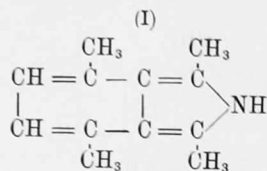
Colgo l'occasione per esprimere le mie idee attuali sulla costituzione delle tre basi isomere C₁₂H₁₅N, ottenute:

1^a Condensando l' α - α' -dimetilpirrolo sia da solo che con acetoni-acetone (I).

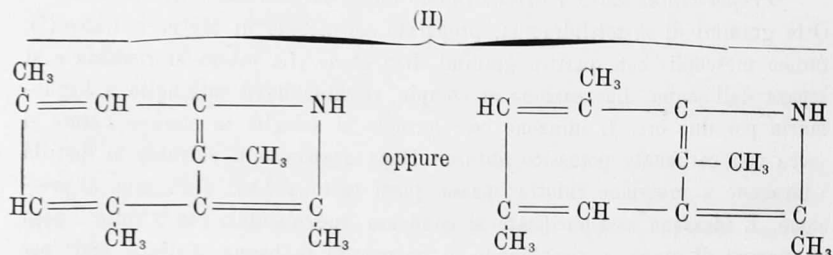
2^a Condensando l' α - β' -dimetilpirrolo (II).

3^a Condensando l' α - β' -dimetilpirrolo coll'acetoniacetone (III).

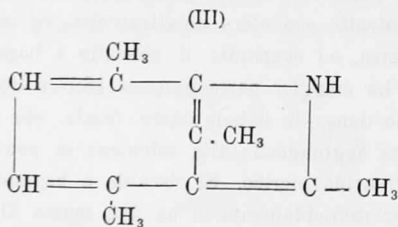
Alla prima fu assegnata come probabile la formola



alla seconda o quella

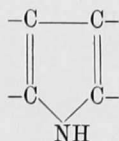


alla terza quella



(1) Il dimetilindolo da noi ottenuto è molto probabilmente identico a quello ottenuto da M. Dennstedt per azione dell'acido solforico sul cloridrato del dimetildipirrolo corrispondente all' α -metilpirrolo. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3439.

Attribuili a questi corpi la formola predetta, perchè supponevo che questa fosse una reazione tra i γ -dichetoni e l'idrogeno pirrolico e che quindi la saldatura dell'acetilacetone col pirrolo avvenisse al posto in cui si trovano gli idrogeni eliminabili, qualunque esso sia; e perchè allora non ebbi ben presente alcune proprietà delle basi indoliniche ed indoleniniche, allora allo studio. Tutti questi corpi conterrebbero nella loro formula il nucleo pirrolico



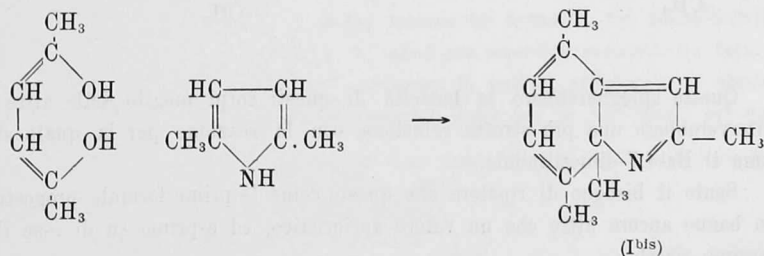
e sarebbero quindi dei veri pirroli sostituiti.

Fin d'allora mi parve eccessiva la basicità di questi corpi, che io credei in certo qual modo spiegabile coll'incremento di proprietà alcaline che presentano i pirroli superiori di fronte al pirrolo.

Ma v'ha un altro argomento che getta il sospetto su queste formole, ed è questo:

Malgrado la grande analogia e la piccola differenza che esiste tra la base ottenuta dall' α, α' -dimetilpirrolo (I), e quelle ottenute dall'altro dimetilpirrolo (II e III) esiste nelle loro formole una grande differenza. Nella prima si possono discernere due nuclei, uno idroaromatico di sei atomi di carbonio ed uno pirrolico; nelle altre invece un nucleo di sette atomi ed un pirrolico, condizioni queste che dovrebbero influire molto più sulle proprietà di queste basi.

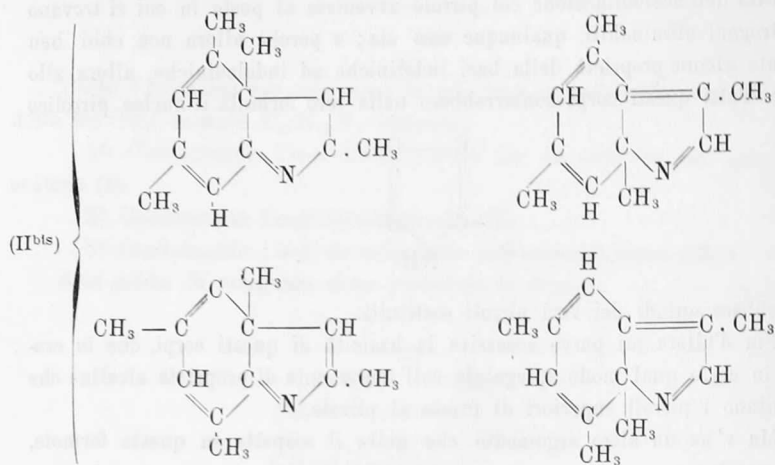
Ora propendo invece ad ammettere che, per mezzo della sua forma enolica, l'acetilacetone, agisca sempre sul doppio legame pirrolico o, per esprimermi meglio, sempre si attacchi ai due atomi di carbonio adiacenti al doppio legame.



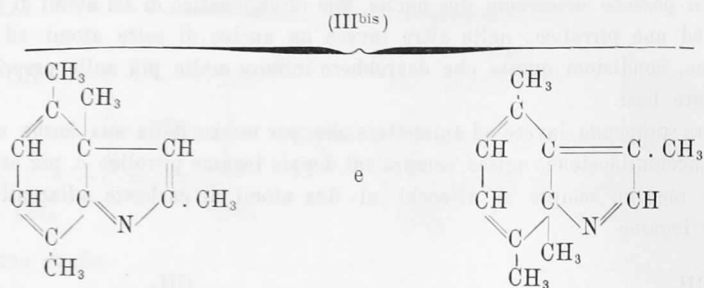
Le basi che in tal modo verrebbero a formarsi dovrebbero avere una speciale formula pirroleninica.

A quella dal dimetilindolo simmetrico spetterebbe la formula (I^{bis}) scritta sopra.

A quella dal dimetilpirrolo asimmetrico, una delle quattro (II^{bis}) formole



Per quella dall'acetilacetone e dimetilpirrolo asimmetrico sarebbero possibili due formole



Queste spiegherebbero la basicità di questi corpi meglio delle altre; conserverebbero una più stretta relazione, con la reazione per la quale si forma il Bz-4,7-dimetilindolo.

Sento il bisogno di ripetere che queste come le prime formole proposte non hanno ancora altro che un valore aprioristico, ed esprimo su di esse il massimo riserbo.

Tuttavia quanto ho esposto mostra quanto si presenti complessa la risoluzione della costituzione di questi prodotti.

G. PLANCHER.