

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

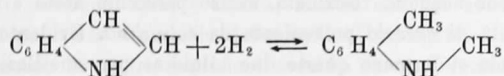
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

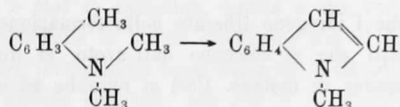
Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di preparazione dell'n-metilindolo.* Nota di O. CARRASCO e M. PADOA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (2) noi abbiamo dimostrato come si possa, valendosi dell'azione catalitica del nickel, ottenere l'apertura del nucleo indolico, e, reciprocamente, come si possa dalla metil-o-toluidina ottenere indolo. Unico fattore delle due reazioni inverse l'una dell'altra, è la temperatura: a circa 200° si apre il nucleo indolico, a 300-330° la base nominata perde idrogeno e dà indolo.



Una volta ottenuti questi passaggi con l'indolo, e principalmente la sintesi, era da tentare di ottenere per la stessa via i suoi omologhi; questi tentativi formano l'argomento della presente Nota, e diedero in parte buoni risultati.

Era da prevedere che dalla dimetil-o-toluidina si formasse dell'n-metilindolo:



ed infatti l'esperienza ha confermato la nostra previsione.

La dimetil-o-toluidina (che gentilmente ci venne fornita dalla Badische Anilin- u. Soda-Fabrik) venne fatta passare goccia a goccia in un tubo, della lunghezza di circa 60 cm., che conteneva il nickel ridotto, riscaldato a 300-330°.

Al prodotto ottenuto, che dava fortemente le reazioni degli indoli, venne aggiunto tanto acido cloridrico da renderlo lievemente acido; in seguito, distillando in corrente di vapore, passò il prodotto indolico con tracce di nitrili. Il distillato venne estratto con etere, dibattuto con potassa, seccato e concentrato; il residuo etereo fu distillato a pressione ordinaria e passò quasi tutto costantemente a 240°. Si ebbe così un liquido oleoso, di odore indolico caratteristico; il picrato ottenuto da questo liquido fuse a 149-150°

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

(2) Questi Rendiconti, 1906, I, 699.

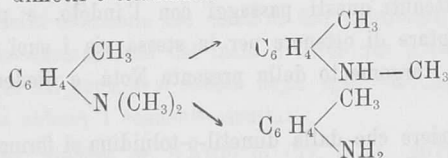
come quello dell'*n*-metilindolo ottenuto da E. Fischer e Hess ⁽¹⁾ partendo dal metilfenilidrazione dell'acido piruvico.

L'analisi del nostro picrato diede i seguenti risultati:

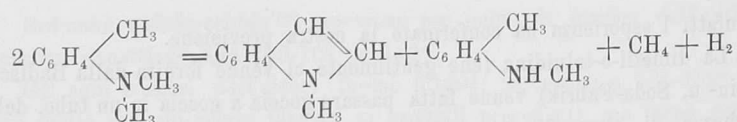
	Calcolato per C ₉ H ₉ N · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH	Trovato
C	49.97	49.69
H	3.35	3.76

Ciò che rimase dopo la distillazione in corrente di vapore del prodotto primitivo, fu filtrato per eliminare poche resine che erano in sospensione, e trattato con nitrito sodico. Estraeendo con etere, separammo i nitriti delle basi secondarie: e potemmo così identificare la *metil-o-toluidina*, formatasi in piccola quantità.

La soluzione acquosa, riscaldata, svolse parecchio azoto e vi trovammo notevole quantità di *cresolo* proveniente da *toluidina*. Evidentemente, oltre che *n*-metilindolo si formano queste due toluidine per smetilazione parziale o completa della dimetil-*o*-toluidina:



Immaginando che l'idrogeno liberato nella formazione dell'indolo vada ad attaccarsi ai metili che si staccano dall'azoto, si deve ammettere la formazione contemporanea di metano. Così si avrebbe ad esempio:



Noi non abbiamo fatta l'analisi dei gas sviluppati; piuttosto ci siamo curati di aumentare il rendimento del metilindolo. Facendo l'operazione nel modo descritto ottenemmo un rendimento del 6% sulla dimetiltoluidina adoperata; con una semplicissima modificazione siamo riusciti ad innalzarlo dal 6 al 24%: basta far passare una corrente di idrogeno insieme alla dimetiltoluidina. Le ragioni di questo fatto non sono facili a comprendere, tanto più se si consideri che la formazione del metilindolo avviene con eliminazione d'idrogeno, e che quindi in ogni caso dovrebbe essere così favorito il processo di smetilazione. Forse l'azione dell'idrogeno è quella di

⁽¹⁾ Berichte, XVII, 562.

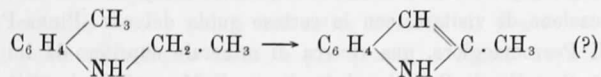
mantenere libera la superficie del nickel da qualche corpo che altrimenti vi si deporrebbe, diminuendone l'attività.

Sperammo di poter aumentare nello stesso modo il rendimento dell'indolo dalla metiltoluidina (Carrasco e Padoa, l. c.): senonchè il risultato ottenuto non fu così soddisfacente come per l'n-metilindolo; riuscimmo soltanto a portare il rendimento dal 6 all'8 %.

Ad ogni modo, considerato il costo dei prodotti di partenza, e la facilità dell'operazione, crediamo che i metodi di sintesi da noi esposti, tanto per l'indolo come per l'n-metilindolo, siano consigliabili anche come metodi di preparazione.

Nei due casi da noi descritti non si tratta evidentemente di reazioni paragonabili a quelle comunemente chiamate pirogeniche; infatti ricordiamo che von Baeyer e Caro (1) facendo passare delle aniline sostituite attraverso canne roventi, ottennero sempre indolo; mentre che per noi i risultati sono diversi volta per volta a seconda delle aniline impiegate.

Così secondo le nostre previsioni avrebbe dovuto formarsi del metilchetolo dalla etil-o-toluidina:



Infatti si poteva pensare che se anche da principio si fosse formato un anello esatomico, e cioè la chinolina, questa a sua volta sarebbe passata a metilchetolo (2). Senonchè le nostre esperienze non ci hanno dato in questo caso risultati sicuri; ottenemmo bensì dalla etil-o-toluidina prodotti di carattere indolico, in piccola quantità; ma non ci fu possibile separarne alcun indolo allo stato di purezza; riscontrammo invece la formazione di molta toluidina proveniente dal distacco del gruppo etilico dall'azoto.

Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio.*

Nota di I. BELLUCCI e S. RUBEGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Berichte, X, 1262.

(2) Padoa e Carughi, questi Rendiconti, 1906, II, 113.