

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

**Chimica.** — *Sopra alcune reazioni della Bz-3-Metil-Pr-3-3-2-trimetilindolenina.* Nota di G. PLANCHER ed O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle nostre ricerche sulle indolenine e sulle metilenindoline e sopra tutto come seguito ad una Nota pubblicata da Plancher nei Rendiconti della Società chimica di Roma (1) abbiamo ripreso queste ricerche che da lungo tempo nostro malgrado avevamo interrotte.

Plancher ha detto in quella Nota i motivi per cui egli ha dato a questi corpi il nome e la costituzione di indolenine; ragioni per cui egli fin da molto tempo ritiene che questa formula si presenti in tautomeria colla formula di metilenindoline come sostiene anche Kanschegg (2) ma che quest'ultima non debba ritenersi come esclusiva; di più ha messo in rilievo che egli riteneva che alcune di queste basi possedessero più spiccata la tendenza a presentare questa tautomeria, mentre altre si comportavano nettamente come metilindolenine.

Fu così che credemmo riprendere in esame un campione la Bz-metil-trimetilindolenina preparata da tempo dal dott. Ferrari in questo laboratorio, ma non pubblicata (3).

Questa base dà, secondo Kanschegg, un acetilderivato e un benzoilderivato, inoltre con acido nitroso dà un prodotto greggio che possiede le reazioni di una nitrosoammina.

Questi fatti non erano nuovi, erano stati constatati con altre indolenine ed avevano condotto uno di noi, presso a poco alle conclusioni di Kanschegg, molti anni or sono. Ma era stato altresì dimostrato che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulle indolenine era una ossima e non già una nitrosoammina e che in alcuni casi il benzoilderivato anzichè avere la composizione:  $(BH = Base) B \cdot COC_6H_5$  aveva quella  $BHC_6H_5 \cdot COOH$ , pur non essendo un sale, un benzoato; aveva cioè una molecola di acqua in più dei veri benzoilderivati (4), Kanschegg riteneva concludente per la formula di amina secondaria, il fatto che nella metilazione di questa base si forma una miscela di ioduro e di iodometilato della base primitiva.

Non allo scopo di escludere la formula metilenindolinica per queste basi, ma per dare il vero valore a quest'ultimo argomento, riservandomi di discuterlo in seguito più dettagliatamente, debbo dire fin d'ora che la prova

(1) R. Soc. Chim. Roma, III, 152.

(2) Monatshefte f. Chemie XXVI, 937; XXVII, 253.

(3) R. Soc. Chim. Roma, III, 156, vedi nota.

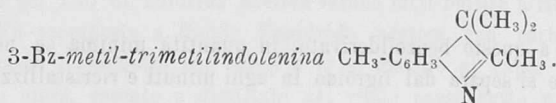
(4) Gazz. Chim. it., XXIX, I, 12.

di Pinner e Franz <sup>(1)</sup> non sembrami applicabile a questa serie. Può esistere una differenza di comportamento nella metilazione tra una base secondaria ed una terziaria solo nel caso in cui il composto che si forma dalla terziaria è un vero composto quaternario ammonico, altrimenti no. Se infatti si applicasse alla base di Fischer, la trimetilmetilenindolina, che è certamente terziaria, si avrebbe anche da essa la formazione dell'iodidrato della base primitiva, più una miscela della base primitiva e di etil e di isopropilidientrimetilindoline parte libere, parte salificate allo stato di iodidrato.

Riprendendo poi in esame questa base abbiamo potuto dimostrare che essa dà un benzoilderivato analogo a quello della trimetilindolenina, cioè con una molecola d'acqua in più di un benzoilderivato comune.

Inoltre abbiamo potuto dimostrare con tutta una serie di reazioni, che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulla base predetta è una ossima analoga a quelle delle indolenine già descritte.

PARTE SPERIMENTALE.



Gr. 10 di metilisopropilchetone e gr. 13 di *p*-tolilidrazina mescolati, separano acqua riscaldandosi, e la loro reazione si completa rapidamente se portati dopo la reazione spontanea a circa 100°. Il tolilidrazione così formatosi diluito con etere e seccato con solfato di magnesio anidro bolle a 175° e 38 mm.; è di colore leggermente giallo e imbrunisce all'aria.

Condensando questo tolilidrazione con 5 parti di cloruro di zinco anidro a 180° col metodo di Fischer si ha sviluppo di vapori e formazione di una massa bruna resinosa. Trattata la massa con potassa ed estratta con etere si separa un olio dal quale l'acido cloridrico estrae una base che liberata e seccata su potassa fusa in soluzione eterea bolle nel vuoto a 126° e 15 mm. di pressione. Migliore rendimento e quasi quantitativo si ha operando in soluzione alcoolica.

A gr. 70 di cloruro di zinco sciolto in 48 di alcool assoluto si aggiungono 20 gr. di tolilidrazione e si scaldano a bagno maria a ricadere per 36 ore in corrente di idrogeno.

La massa fredda venne diluita con acqua ghiacciata e quindi trattata con potassa in eccesso ed estratta con etere. L'etere venne evaporato e la base ripresa con acido cloridrico al 5%; liberata di nuovo e seccata su

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 38, 1539.

potassa, fu distillata due volte nel vuoto a 137° e 30 mm. e 124° a 13 mm.

Appena distillato è un olio incolore che arrossa all'aria. Il suo picrato  $C_{12}H_{12}N \cdot C_6H_3N_3O$ , si ottiene mescolando le quantità calcolate di acido picrico e di base e cristallizzando dall'alcool assoluto, fonde a 197°-198° e si presenta in due forme cristalline; minuti cristalli aghiformi che sotto l'alcool si trasformano a poco a poco in grossi cristalli di aspetto rombico.

*Benzoilderivato.* — Trattando la base con cloruro di benzoile (5 parti in soluzione di soda al 10 % a poco a poco ed agitando a freddo, si forma una massa vischiosa rossa che estratta con etere e lavata ripetutamente con soluzione di carbonato potassico fino a scomparsa del color rosso e seccata con carbonato di potassa calcinato dà per evaporazione un residuo che per aggiunta di etere di petrolio solidifica. Cristallizzato ripetutamente dall'etere di petrolio si presenta sotto forma di bei prismi incolori assai rifrangenti e brillanti che fondono a 107°.

Calcolato % per $C_{19}H_{21}O_2N$	Trovato %
H 7,12	7,56
C 77,29	77,37

Insieme a questo benzoilderivato, in quantità minima se ne forma un altro il quale si separa dal ligroino in aghi minuti e ricristallizzato si porta a fondere a 158°-160°.

All'analisi ha dato dei valori che si accostano a quelli richiesti per un composto contenente una molecola d'acqua in meno; ma non è ancora perfettamente puro.

Calcolato % per $C_{19}H_{19}ON$	Trovato %
H 6,85	6,89
C 82,31	79,46

Su questo derivato intendo ritornare con maggior copia di materiale.

*Azione dell'acido nitroso sulla 3-Bz-metiltrimetilindolenina.* — Per azione dell'acido nitroso su questa base, sia in soluzione acetica che in soluzione solforica diluita, si ha un prodotto grezzo che dà in modo non ben distinto la reazione di Liebermann delle nitrosoammine. Se però si purifica il prodotto, questo non dà più la reazione suddetta, ma è un isonitrosocomposto.

Due parti di base sciolte in 10 parti di acido acetico glaciale e raffreddate fortemente con ghiaccio, si trattano con una soluzione satura acquosa di nitrito potassico, in eccesso.

L'ossima formatasi si comincia a depositare quasi subito e la precipitazione dopo alquanto tempo si compie diluendo gradualmente con acqua. Il rendimento è quantitativo e il prodotto ottenuto fonde così greggio a 204°-

205°. Ricristallizzato ripetutamente dal benzolo si presenta in cristalli aciculari giallicci e fonde a 214°.

Calcolato % per $C_{12}H_{11}ON_2$		Trovato %
H	6,97	7,07
C	71,28	71,07

*Acetilderivato dell'ossima.* — G. 5 di ossima e gr. 25 di anidride acetica si scaldano a lieve calore fino a che un saggio trattato con soluzione di carbonato sodico non si solidifichi. Per diluizione e aggiunte di carbonato sodico diluito si separa l'acetilderivato solido che ricristallizzato dall'alcool ripetutamente, fonde a 129°-130° e si presenta in prismetti incolori. La sua composizione corrisponde a quella dell'acetilderivato  $C_{12}H_{13}ON_2 \cdot COCH_3$ .

Calcolato % per $C_{14}H_{15}O_2N_2$		Trovato %
H	6,55	6,92
C	68,85	68,82

*Bz-p-metildimetilindolenin- $\alpha$ -formonitrile.* — Per azione inoltrata dell'anidride acetica sui due prodotti precedenti si forma questo nitrile. Gr. 18 di ossima e gr. 130 di anidride acetica furono fatti bollire a ricadere per 36 ore circa. Fu scomposta a freddo l'anidride acetica con carbonato sodico, indi si estrasse il prodotto con etere e lo si distillò al vapor d'acqua. Ri-estratto con etere, seccato e distillato nel vuoto passò tutto a 144°-145° e 13 mm. Lasciato a sè solidificò in una massa cristallina che venne ricristallizzata dal benzolo Grosse tavole rombiche incolore fondenti a 50°-51°. È solubilissimo nei comuni solventi, ha odore gratissimo e molto sentito.

Calcolato % per $C_{12}H_{11}N_2$		Trovato %
H	6,56	6,72
C	78,19	78,52

*p-Bz-metil- $\beta\beta$ -dimetil- $\alpha$ -formamidossima.* — Per provare la natura nitrilica del prodotto ne fu preparata la amidossima corrispondente per azione della idrossilammina. Gr. 2 di nitrile vennero sciolti in circa 100 cc. di acqua alcoolica e si aggiunsero gr. 2 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0.5 di carbonato sodico. La soluzione fu tenuta per 24 ore in stufa ad acqua alla temperatura di 50°-70°.

Si separò un prodotto cristallino incoloro che ricristallizzato due volte dall'alcool fuse a 172°-173°.

Ha la composizione dell'amidossima corrispondente:



Calcolato % per $C_{12}H_{12}ON_2$		Trovato %
H	6,9	7,06
C	66,36	66,43

*Saponificazione del nitrile.* — Come è noto questi nitrili si saponificano in modo piuttosto complesso cosicchè per idrolisi eliminano HCN e danno l'indolinone corrispondente e solo si forma in tracce l'acido carbonico corrispondente. In questo caso la saponificazione procede in modo ancora non ben definito. Si hanno due prodotti di cui uno ha la composizione dell'indolinone corrispondente e l'altro pure della stessa composizione differisce però nei caratteri.

Gr. 9 di nitrile si pongono a ricadere per 12 ore con 50 cc. di potassa alcoolica al 20 %. Il prodotto della reazione saturato con anidride carbonica secca e filtrato, fu distillato in corrente di vapore. Passò dapprima l'alcool e quindi una soluzione incolore molto volatile di gratissimo odore di limonene, che solidificava già nel refrigerante. Questa sostanza cristallizzata dall'etere di petrolio leggero si separa in aghi minuti fondenti a 81°-82°. Essa si forma in piccole quantità.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$	Trovato %
N 8,00	8,24

Nel pallone della distillazione resta un prodotto in quantità preponderante che cristallizza dall'acqua per raffreddamento. Separato per filtrazione, cristallizzato dall'alcool si presenta in grossi prismi incolori quasi inodori fondenti a 146°-147°.

La sua composizione corrisponde a quella dell'indolinone però non dà la nota reazione di Brunner con acido solforico e bicromato solido.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$	Trovato %
H 7,43	7,70
C 75,4	75,69
N 8,0	8,41

Lo studio di questa reazione e dei suoi prodotti verrà ripreso con maggiore quantità di sostanza. Le ricerche predette dimostrano che il benzoiderivato di questa base ha gli stessi caratteri di quello corrispondente non metilato nel nucleo benzolico (1) e che il suo prodotto coll'acido nitroso non è una nitrosoammina ma bensì un'ossima.

Dall'esame dei caratteri della base libera si può dire che essa si avvicina più delle altre indolenine ai caratteri delle metilenindoline.

(1) Gazz. Chim. It., XXIX, I, 113.