

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sopra una nuova ossidazione dell' α -metilindolo*
Nota di G. PLANCHER ed U. COLACICCHI (¹), presentata dal Socio
G. CIAMICIAN.

Sono ben note le utili applicazioni dell'acqua ossigenata e dei perossidi alla ossidazione delle più varie classi dei corpi organici, che hanno dato modo di risolvere molte questioni di costituzione mediante ossidazioni limitate e caratteristiche, e di fornire nuovi metodi di preparazione di nuove classi di composti. Nella maggior parte dei casi si opera a reazione acida o a reazione alcalina e in presenza di sostanze catalizzanti come i sali ferrosi ecc. Si trova sempre però una certa difficoltà per queste reazioni quando si agisca con corpi insolubili o scarsamente solubili in acqua.

Da qualche tempo noi ci serviamo della soluzione eterea di acqua ossigenata. Questo reattivo ci venne fornito dalla ditta Carlo Erba di Milano (²) che ora lo pone anche in commercio a diverse concentrazioni. Noi abbiamo sempre creduto utile adoperare la soluzione al 15 %. Questa soluzione se conservata in vetro che non ceda tanto facilmente alcali, o che sia stato vaporizzato con acido cloridrico si conserva a lungo, se è tenuta in luogo fresco ed al buio.

Noi l'abbiamo impiegata in numerose ossidazioni delle quali renderemo conto in seguito ed abbiamo riscontrato che essa presenta molti notevoli vantaggi; che dà dei prodotti facilmente separabili e sovente delle ossidazioni quantitative. Oramai siamo riusciti ad escludere ogni pericolo in queste reazioni operando a piccole porzioni, ma in una prima operazione un poco in grande avendo concentrata la miscela dell'acqua ossigenata e della sostanza organica con una corrente d'aria, tutto ad un tratto si ebbe, con esplosione molto viva, la decomposizione dell'acqua ossigenata e la combustione completa dell'etere e del prodotto.

Per ora ci preme di rendere noto un nuovo modo di ossidarsi dell' α -metilindolo che abbiamo osservato con questo reattivo.

Tutti i modi di ossidazione del metilchetolo e dei suoi derivati portano alla rottura del nucleo con formazione degli acidi, antranilico o dei suoi prodotti di sostituzione. Solo colla fusione con potassa si può ottenere l'acido α -indolcarbonico. Invece con l'acqua ossigenata si arriva ad un corpo che ha la composizione di due molecole di metilindolo meno due idrogeni, più un atomo di ossigeno.

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

(²) Vedi anche: Carrasco, Gazz. chim. 1909, 47

Questo corpo l'abbiamo ottenuto nel modo che segue:

In una bevuta furono messi gr. 4 di metilchetolo con 20 cc. di acqua ossigenata eterea al 15 % e tenuti in luogo fresco per alcuni giorni. Dopo qualche ora comincia a separarsi una sostanza gialla cristallina, e dopo alcuni giorni rimane tutta una crosta giallo verdiccia. Separata tale sostanza per filtrazione, si purifica cristallizzandola ripetutamente coll'alcool assoluto nel quale è pochissimo solubile e fonde a 209°-210°. È quasi insolubile nella maggior parte dei solventi organici. Non dà la reazione di Angeli degli indoli. Bollita con acido acetico glaciale dà una colorazione rossa. Trattata con H₂SO₄ concentrato si scioglie colorando la soluzione intensamente in azzurro e la soluzione così ottenuta diluita con acqua diventa verdastra e separa dei fiocchetti verdi. Con potassa concentrata o alcoolica resta inalterata.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

In 100 parti:

C 78,23 H 6,07 N 10,07

Data la difficoltà di trovare per questa sostanza un solvente che si presti per le determinazioni crioscopiche noi abbiamo stentato a trovarne il peso molecolare. Questa serie di determinazioni in naftalina, che però intendiamo di controllare, sembra concludere all'incirca per la formula C₁₈H₁₆ON₂.

I.	Conc. %	0,623	Δ	0,17	PM 253
II.	"	1,161	"	0,27	" 296
III.	"	1,257	"	0,33	" 263

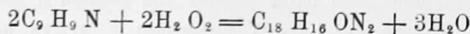
Peso molecolare medio = 271

A tale sostanza compete dunque la formula bruta C₁₈H₁₆ON₂.

Infatti:

Calcolato per C ₁₈ H ₁₆ ON ₂		Trovato
C	% 78,26	78,23
H	" 5,80	6,07
N	" 10,15	10,07
PM	" 276	271

Ed essa risulta dalla unione di 2 molecole di metilchetolo a mezzo di un atomo di ossigeno ed eliminazione di due atomi d'idrogeno secondo la seguente equazione:



Riduzione della sostanza precedente con stagno ed acido cloridrico.

— Grammi 10 di sostanza sciolti in 100 cc. di acido cloridrico fumante, e gr. 50 di stagno furono messi a ricadere a b. m. Il liquido si colora intensamente in rosso, colorazione che va perdendosi lentamente finchè scompare

del tutto. Dopo raffreddamento si alcalinizza con liscivia di soda e poi si distilla al vapor d'acqua. Passa un liquido oleoso incolore di odore grato che viene separato per estrazione con etere e seccato su carbonato potassico calcinato. Evaporato l'etere si distilla e si raccoglie un liquido chiaro limpido bollente a 224°-226° e 766 mm.

Ad un grammo di tale prodotto sospeso in acqua e addizionato di un eccesso di soluzione di soda al 20 % vennero aggiunti agitando continuamente ed a piccole porzioni 5 grammi di cloruro di benzoile. La reazione avviene con lieve sviluppo di calore e conviene raffreddare con getto d'acqua. La parte oleosa va raffreddandosi finchè si trasforma tutta in una massa solida biancastra. Si purifica cristallizzandola 2 volte dall'alcool, e si presenta in forma di bei cristalli prismatici fondenti a 91°-92°.

Il punto di fusione di tale prodotto corrisponde a quello del benzoil-diidrometilchetolo di Bamberger (1) e lo abbiamo identificato con esso preparandolo nel modo da lui indicato e fondendo il miscuglio dei due prodotti che fuse esattamente a 91°-92°.

Dunque la base da cui ottenemmo il benzoilderivato è il diidrometilchetolo, e infatti il suo punto di ebollizione corrisponde a quello dato dai citati autori. Si è originata dal prodotto $C_{13}H_{16}ON_2$ per azione di due molecole di idrogeno.

In seguito abbiamo voluto vedere se allo stesso risultato si poteva arrivare impiegando o l'acqua ossigenata in altro ambiente, oppure qualche peracido.

Abbiamo visto che l'acqua ossigenata reagisce, ma con risultati meno buoni, anche in soluzione acquosa (2), e che invece l'acido monopersolforico (acido di Caro) è molto ben adatto per avere a buon prezzo notevoli quantità del derivato descritto. Invece bollendo il metilchetolo con persolfato potassico non si ottiene alcun risultato rimarchevole. Anche con l'ozono sia in sospensione acquosa che in soluzione cloroformica si ottiene lo stesso corpo insieme ad altre sostanze non studiate.

Azione del reattivo di Caro sul metilchetolo. — Il reattivo di Caro fu preparato nel modo solito (3). Grammi 5 di metilchetolo furono messi in una bevuta con 100 cc. del reattivo di Caro e lasciati a sè per 48 ore. Dopo questo tempo si era quasi totalmente trasformato in una sostanza di colore verdognolo, che filtrata alla pompa e lavata con alcool per asportare il metilchetolo non trasformato venne cristallizzata diverse volte dall'alcool bollente da cui si deposita in cristallini colorati in giallo fondenti a 209°.

(1) Bamberger und Stemitzki, Ber. XXVI, II, 1303.

(2) Con acqua ossigenata acquosa Ch. Porcher ha ottenuto dall'indolo l'indossile e quindi l'indaco. Bull. (1909), serie IV, vol. V, pag. 526.

(3) Baeyer-Villiger, D. Chem. G. XXXIII, 124.

Questa sostanza si mostra identica a quella ottenuta coll'acqua ossigenata. Il miscuglio delle due sostanze fuse a 209°. All'analisi ha dato pure risultati concordanti per la formula $C_{18}H_{16}ON_2$.

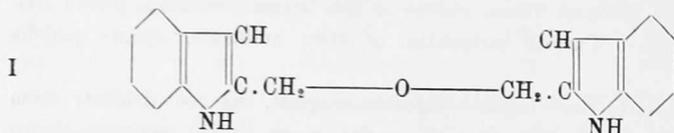
Infatti:

	Calcolato per $C_{18}H_{16}ON_2$	Trovato
C %	78,26	77,85
H "	5,80	5,99
N "	10,15	10,15

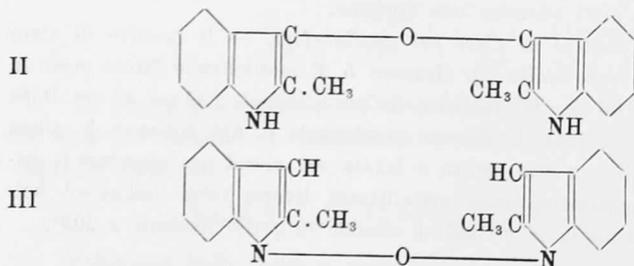
Degli omologhi dell' α -metilindolo abbiamo tentato di ossidare altresì l' α -fenilindolo, ma questo rimase lungamente inalterato; l' α - β - dimetilindolo si trasforma presto in una materia resinosa che non abbiamo pel momento potuto purificare, ma che studieremo in seguito. Appare però certo che in quest'ultimo caso la reazione procede altrimenti. In quanto al fenilindolo anche in altre reazioni esso dimostra un comportamento differente dagli alchilindoli, ma invece pel dimetilindolo si può pensare che la mancanza di idrogeni metinici liberi sia la causa del diverso comportamento,

Per quanto riguarda la formula del nuovo composto si possono fare diverse ipotesi:

L'ossigeno potrebbe essersi fissato in modo da collegare in legame etereo i due carboni metilici laterali



Noi crediamo però di dovere eliminare questa ipotesi per la facilità con cui l'ossigeno viene eliminato coi riducenti e in modo particolare col cloruro stannoso. Resta quindi da scegliere fra le altre due ipotesi



se si vuol ritenere senz'altro come improbabile che l'ossidazione si sia portata sul nucleo benzenico.

Nel primo dei due ultimi casi si avrebbe un etere derivato dall'indossile, nel secondo si avrebbe un derivato dell'N-ossindolo.

Noi non abbiamo ragioni decisive per preferire una piuttosto che l'altra delle due forme; però la II è in certo qual modo la nostra favorita, giacchè il color giallo e le diverse reazioni colorate con H_2SO_4 e con acido acetico che essa fornisce, stanno più per un affine dell'indossile che dell'N-ossindolo.

Difatti, mentre gli eteri dell'acido N-ossindol-2-carbonico ⁽¹⁾ sono incolori, l'indossile ⁽²⁾ è giallo ed i suoi eteri sono fino a bruni ⁽³⁾.

La formula però non è altro che presunta, e stiamo lavorando per decidere quale sia veramente la costituzione di questo corpo.

Ringraziamo il dott. Ugo Maggi per l'aiuto prestatoci in queste ricerche.

Chimica. — *Analisi termica delle miscele di cloruro rameoso con cloruri di elementi monovalenti* ⁽⁴⁾. Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Scopo di questo lavoro è lo studiare il comportamento termico di miscele del cloruro rameoso con cloruri di altri elementi allo stesso grado di valenza. Il comportamento delle miscele di cloruri di elementi monovalenti venne già studiato per gli alcalini da N. S. Kurnakow ⁽⁵⁾ e da F. S. Žemčuzny ⁽⁶⁾; per gli altri elementi vennero studiate solamente miscele di cloruro potassico e di cloruro d'argento del Žemčuzny ⁽⁷⁾. Vennero perciò sperimentate miscele del cloruro rameoso coi cloruri di elementi del primo gruppo, potassio, sodio, argento e di un altro elemento, il tallio, che allo stesso grado di valenza dà composti stabili che sono generalmente isomorfi con quelli di potassio.

I sali adoperati parte provenivano dalla ditta Erba, parte vennero preparati in laboratorio. Le miscele vennero, secondo le temperature, fuse in provette di vetro infusibile e in bagno a sabbia con una lampada Mecker, oppure in provette di porcellana ed in forno elettrico a resistenza. Per la misura delle temperature venne usato un termoelemento Pt — Pt Rh e un galvanometro Siemens ed Halske. Come punti fissi per la correzione degli

⁽¹⁾ Reissert, Ber. XXX, 1046.

⁽²⁾ D. Vorländer und B. Drechsler, Ber. XXXIV 1856.

⁽³⁾ Baeyer, Ber. XIV, 1741.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

⁽⁵⁾ N. S. Kurnakow u. F. S. Žemčuzny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 52, 1907, 186.

⁽⁶⁾ F. S. Žemčuzny e F. Rambach, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 65, 1910, 403.

⁽⁷⁾ F. S. Žemčuzny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 57, 1908, 267.