

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

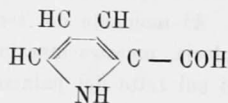
1915

Chimica. — *Derivati formilici ed aldeidici di pirroli e indoli* (1). Nota del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

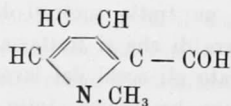
Le ricerche, le quali formano l'oggetto della presente Nota, sono una estensione di quelle, che lo scorso anno ho iniziate, per consiglio del prof. Angeli, allo scopo di sottoporre ad uno studio più approfondito e più generale le aldeidi della serie del pirrolo. A tal fine ho dovuto prima di tutto portare un perfezionamento ai metodi che servono alla loro preparazione, giacchè i processi consigliati conducevano in qualche caso a rendimenti così scarsi da rendere pressochè inaccessibili alcuni termini.

Ancora nel luglio dello scorso anno (3) ho dimostrato come dai composti alogenati del magnesio-pirrolo, scoperti da B. Oddo, è possibile di ottenere, in modo sollecito e con rendimento molto migliore in confronto degli altri metodi conosciuti, l' α -pirrolaldeide di E. Bamberger e G. Djerdjan (4). A tal riguardo fo notare come alquanto più tardi, e precisamente nel fascicolo dei Berliner Berichte pubblicato il 26 settembre 1914, W. Tschelinzeff ed A. Terentjeff (5) hanno proposto lo stesso mio metodo per la preparazione della medesima aldeide.

Come è noto, mentre la cosiddetta aldeide α -pirrolica



non presenta molte delle reazioni comuni alle vere aldeidi, e fra altro non addiziona il residuo = NOH della biossiammoniaca per formare il corrispondente acido idrossammico, l'aldeide N-metil- α -pirrolica



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

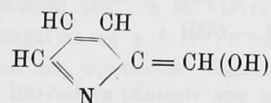
(2) Pervenuta all'Accademia il 9 agosto 1915.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 2° sem., pag. 65.

(4) Berl. Ber. 33 (1900), pag. 536.

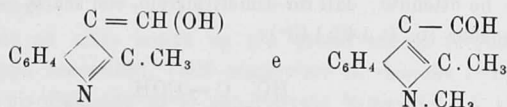
(5) Berl. Ber. 47 (1914), pag. 2652.

dà invece anche questa caratteristica reazione, verificata finora solo qualitativamente a causa della rarità e dell'instabilità del prodotto (¹). Inoltre, siccome nella medesima occasione venne accertato, pure qualitativamente, che, al contrario dell'aldeide N-metilata, l'aldeide α -pirrolica fornisce un sale sodico, si ritornò a proporre per quest'ultima la struttura di composto ossimetilenico



la quale spiega molto meglio le anomalie riscontrate.

Non altrettanto significativo riuscì lo studio comparato del comportamento dei corrispondenti derivati α -metilindolici:



Infatti mentre da un lato l'aldeide α -metilindolica non dette origine in nessun modo ad acido idrossammico, dall'altro lato dall'aldeide N-metil- α -metilindolica, per quanto si variassero le condizioni d'esperienza, si riuscì ad ottenere soltanto tracce d'un sale di rame, che si colorava in violetto con percloruro di ferro: tal risultato attribuimmo allora con ragione al fatto che si tratta d'un'aldeide ortobisostituita (²). Ed in realtà, anche altre esperienze comparative, da me eseguite sui due derivati (condensazioni con fenilidrossilammina, con acetofenone; azione di potassa alcoolica e di acido nitroso), fornirono solo i prodotti di partenza in massima parte inalterati.

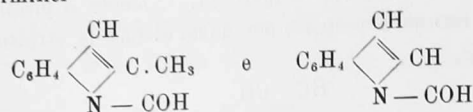
Col fine di prepararmi l'aldeide β -indolica, per la quale era da aspettarsi che le reazioni avessero luogo più facilmente e con buoni rendimenti, risultando così veramente significative, e poichè, a detta di Ellinger, il rendimento in tale aldeide nell'azione di cloroformio e potassa sull'indolo è assai scarso (³), ho voluto provare se, partendo dai composti alogenati del magnesio-indoli, fosse stato possibile, per azione dei formiati alchilici, d'ottenere le aldeidi con buon rendimento. Ma in tal modo tanto l' α -metilindolo (da cui, come più accessibile, cominciai la ricerca) quanto l'indolo stesso mi fornirono bensì assai piccole quantità delle β -aldeidi, ma i prodotti principali delle reazioni furono rispettivamente un composto cristallino p. f. 76°,5

(¹) A. Angeli e L. Alessandri, questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 2° sem., pag. 93.

(²) Anche le aldeidi apiolica ed asarilica, fra altre, ortosostituite, non danno acidi idrossammici.

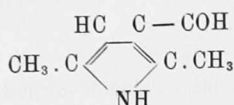
(³) Berl. Ber. 39 (1906), pag. 2515.

ed un olio che solo a temperatura molto bassa cristallizza, isomeri delle rispettive aldeidi e che, bolliti con alcali caustico diluito, dettero α -metilindolo e indolo, ed entrambi anche acido formico. Si tratta evidentemente dei derivati formilici

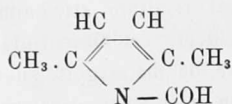


Allora ho rivolto le mie ricerche ai derivati pirrolici. L'aldeide $\alpha\alpha$ -dimetilpirrolica era già stata preparata da G. Plancher ed U. Ponti per azione di cloroformio e potassa su quel pirrolo, mentre non poterono aver buoni risultati applicando la medesima reazione all' $\alpha\beta$ -dimetilpirrolo (¹).

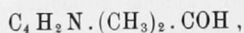
Per azione di formiati alcoolici sui composti alogenati di questi magnesio-pirroli ho ottenuto: dall' $\alpha\alpha$ -dimetilpirrolo, con scarso rendimento, l'aldeide di Plancher (p. f. 142-143°)



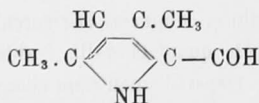
ed in maggior quantità il derivato formilico, non ancora conosciuto, che fonde a 35°.



dall' $\alpha\beta$ -dimetilpirrolo, con discreto rendimento, la nuova aldeide (l'ossim^o ha p. f. 131°):



che assomiglia molto nell'aspetto all' α -pirrolaldeide, fonde a 89° e per ossidazione con permanganato potassico in soluzione acetonica fornisce l'acido 2-4-dimetilpirrol-5-carbonico già conosciuto (²), per cui non v'è dubbio le spetti la struttura di α -aldeide:



(¹) Questi Rendiconti, vol. XVIII (1909), 2° sem., pag. 469.

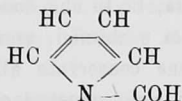
(²) Gazz. chim. ital., vol. XIX (1889), pag. 88.

Ambedue queste aldeidi, riscaldate sotto forma di sale sodico secco in tubo chiuso a 100° con una molecola di ioduro di metile, dettero i rispettivi derivati metilici, i quali, per analogia a quanto fu accertato per l'aldeide N-metil- α -metilindolica, preparata in condizioni analoghe (1), sono da ritenersi sostituiti all'azoto.

Dall' $\alpha\alpha$ -dimetilpirrolaldeide ebbi un tal derivato con buon rendimento e potei purificarlo ed analizzarlo: ha p. f. 96°, e con biossiammoniaca fornì, soltanto in certe condizioni, una colorazione rosso-ciliegia col percloruro di ferro.

Dall' $\alpha\beta$ -dimetilpirrolaldeide ottenni, con scarso rendimento, oleoso, il metilderivato, che tentai di purificare per distillazione e del quale non ho potuto analizzare se non l'ossima (p. f. 145°). Tale N-metilderivato reagì solo in parte con biossiammoniaca, dando poi col percloruro di ferro una colorazione rosso-mattone.

Rimandando ad altro tempo un più esteso studio di queste sostanze ancora non troppo accessibili, volli completare le ricerche comparative iniziate sopra l' α -pirrolaldeide ed il suo derivato N-metilico. A tale scopo ho ripetuto con maggiori quantità di prodotti e più d'una volta la preparazione, da me proposta, dell' α -pirrolaldeide dallo ioduro di pirrol-magnesio e formiato alcoolico, e l'ho ottenuta con discreto rendimento e molto pura. Però, a parer mio, è da completare lo studio della reazione per quanto riguarda il prodotto liquido indicato da Tschelinzeff e Terentjeff (2) come una miscelanza di pirrolo e formiato alchilico, che rimarrebbero inalterati, giacchè è assai probabile, per analogia con quanto ho constatato nei casi soprariferiti, che contenga l'N-formil-pirrolo.



Tale liquido ha invero punto d'ebollizione ed altre proprietà fisiche molto vicine a quelle del pirrolo, ed è verosimile ne contenga: ma da alcune osservazioni mi risulta che possiede anche notevoli caratteri chimici differenziali, oltre ad un contenuto d'azoto quasi coincidente con quello calcolato per il derivato formilico. Inoltre la formazione d'un tal derivato spiegherebbe come gli autori citati, pur migliorando con molta diligenza e perizia le condizioni d'esperienza, non sien riusciti a migliorare il rendimento oltre un certo limite.

Ho preparato il sale sodico di questa α -pirrolaldeide in stato di purezza: all'analisi dette una percentuale di sodio coincidente con quella cal-

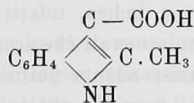
(1) Loc. cit., questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 2° sem., pag. 98.

(2) Loc. cit., Berl. Ber. 47 (1914), pag. 2652.

della piccola quantità di prodotto disponibile, non sono riuscito ancora ad ottenere libero l'acido idrossammico.

Del resto le difficoltà incontrate nell'isolare gli acidi idrossammici di queste N-metilaldeidi pirroliche, seppure essi, specialmente nel caso dei pirroli polisostituiti, si formano realmente, devono essere inerenti alle particolari proprietà di tali derivati idrossammici contenenti azoto a funzione basica.

Ho accennato sopra che in soluzione acetonica l'ossidazione con permanganato potassico mi ha permesso di passare dalla 2-4-dimetilpirrolaldeide all'acido 2-4-dimetilpirrol-5-carbonico: ho constatato che anche l' α -metilindolaldeide, nelle stesse condizioni d'esperienza, dà con buon rendimento l'acido 2-metilindol-3-carbonico, identico in tutto a quello già conosciuto (1)



Plancher invece, operando in soluzione acquosa alcalina, da tale aldeide non poté ottenere se non acido acetilantranilico (2) Si può dunque affermare fin da ora, che questo metodo di ossidazione si presta a realizzare il passaggio da tali composti aldeidici agli acidi corrispondenti, in modo più generale (3).

Accennerò infine che, per azione del nitrato d'etile sullo ioduro di α -metilindol-magnesio, ho ottenuto con discreto rendimento il 3-nitro-2-metilindolo, identico, per le proprietà e l'analisi, al derivato medesimo ottenuto da A. Angeli e F. Angelico (4) per azione pure di nitrato d'etile sopra l' α -metilindolo in presenza di sodio. Tenuto conto dei risultati soprariferiti, avuti nell'azione dei formiati alchilici, non è escluso affatto che si ottenga insieme anche un derivato N-sostituito: ricerche ulteriori in proposito chiariranno la questione.

Terminando questo cenno riassuntivo, compio il gradito dovere di ringraziare il laureando sig. Mario Passerini per il valido e diligente aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste esperienze, che verranno descritte dettagliatamente nella Gazzetta chimica italiana.

(1) Berliner Berichte XXI (1888), pag. 1926; e Gazz. chim. ital. XXII (1892), 2°, pag. 20.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVI (1907), 1° sem., pag. 130.

(3) Invero Ellinger (loc. cit.) ottenne acido β -indolcarbonico da β -indolaldeide in soluzione acquosa alcalina.

(4) Questi Rendiconti, vol. XXII (1903), 1° sem., pag. 345.