

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

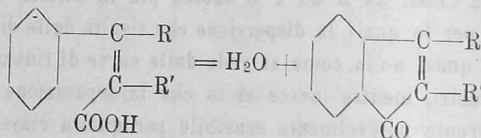
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

**Chimica.** — *Studi intorno agli indoni: VI. Sui metodi di preparazione degli indoni.* Nota di REMO DE FAZI, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

I metodi di preparazione di alcuni indoni (2) e le recenti sintesi di altri (3) hanno destato un certo interesse in questo gruppo di composti poco conosciuti, di cui si intravede una possibile applicazione in alcuni derivati che sono sostanze coloranti, odorose, e resine (4).

Un metodo generale di sintesi non esiste, ma i pochi indoni finora ottenuti sono stati preparati dagli acidi allo-cinnamici sostituiti per azione dell'acido solforico (5) o, meglio impiegando come disidratante l'anidride fosforica (6):



La preparazione degli acidi allo-cinnamici necessari a queste sintesi non è breve e, per il rendimento non elevato anche dei rispettivi indoni questo metodo non è certamente molto comodo e tanto meno industriale.

Nelle mie prime ricerche (7) accennai che le sintesi dell' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone (II) e dell' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone (I) erano state eseguite in modo differente e pratico.

Ho ora intrapreso degli studii per vedere se questa reazione sia generale e quali siano i rendimenti. Per il momento mi sono limitato a due degli indoni da me ottenuti e cioè l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone e l' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone.

La preparazione degli acidi allo-cinnamici, per la sintesi degli indoni col mio metodo, non è necessaria, ma basta ottenere gli acidi  $\beta$ -fenil-lattici

(1) Presentata nella seduta del 16 novembre 1924.

(2) Roser, Ann. 247, 129, (1888); Heyl e Meyer B. 28, 2787, (1895); Liebermann, B. 31, 2095, (1898); Bakunin, Gazz. chim. ital. 30 (2), 340, (1900); Rupe, Steiger e Fiedler, B. 47 (1), 66, (1914); Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., 45 (1), 552, (1915); Stoerner e Wolt, Ann. 409, 37, (1915).

(3) Remo de Fazi, Gazz. chim. ital. 45, (2), 143 (1915); 46 (1) 256, (1916); 49 (2) 253, (1919).

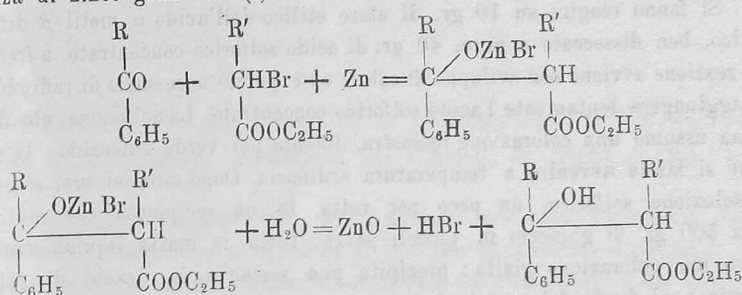
(4) Courtot, Revue générale des sciences pures et appliquées, 34, 607, (1923).

(5) Vedi Nota (1).

(6) Bakunin M., Gazz. chim. ital. 30, (2) 340 (1900).

(7) Remo de Fazi, Gazz. chim. ital. 45 (2), 143 (1915); 46 (1), 256 (1916).

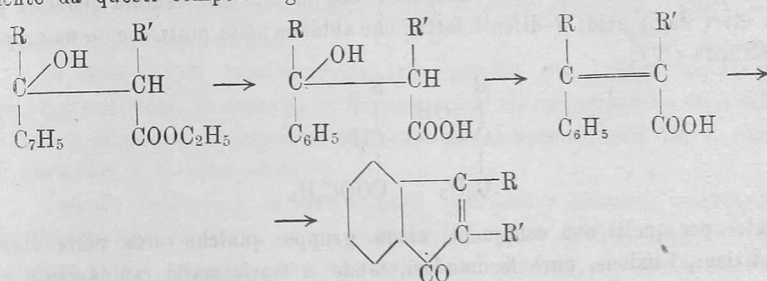
sostituiti per azione degli  $\alpha$ -bromo-eteri grassi sui chetoni aromatici in presenza di zinco granulare <sup>(1)</sup>:



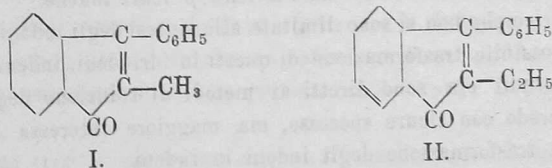
In generale da 100 gr. del chetone impiegato si ottengono non meno di 100 gr. dell'etere corrispondente, qualora la reazione sia eseguita secondo le indicazioni già comunicate <sup>(2)</sup>.

Ottenuti così questi composti, non è necessario di arrivare ai corrispondenti acidi cinnamici saponificando prima l'etere e poi eliminando una molecola di H<sub>2</sub>O dall'acido lattico con procedimenti lunghi e con rendimenti bassi, ma si può partire direttamente dagli eteri fenil-lattici.

Per azione dell'acido solforico concentrato a freddo, si giunge direttamente da questi composti agli indoni con buoni rendimenti:



L' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone (I) e l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone (II) sono stati preparati con questo metodo <sup>(3)</sup>:



<sup>(1)</sup> Schroeter G. B., 37 (1) 1090, (1904) e 40 (2) 1589 (1907); Rupe e Busolt B. 40, (2), 4537 (1907); Rupe, Steiger e Fiedler B. 47 (1) 66 (1914); Remo de Fazi, Gazz. chim. ital. [45 (2), 143, (1915); 46 (1), 268 (1916); 49 (1) 242, (1919) e 49 (2), 250, (1919)].

<sup>(2)</sup> Vedi nota 7.

<sup>(3)</sup> Remo de Fazi, Gazz. chim. ital. 45 (2), 143, (1915); 46 (1), 256 (1916).

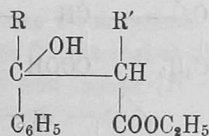


ed ora comunico anche le condizioni nelle quali è possibile di raggiungere rendimenti quasi teorici.

Si fanno reagire su 10 gr. di etere etilico dell'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difenil-lattico, ben disseccato e puro, 40 gr. di acido solforico concentrato, a freddo. La reazione avviene con sviluppo di calore ed è perciò necessario di raffreddare ed aggiungere lentamente l'acido solforico concentrato. La soluzione, che dapprima assume una colorazione rossastra, diventa poi verde-smeraldo; la reazione si lascia avvenire a temperatura ordinaria. Dopo circasei ore, si getta la soluzione solforica, un poco per volta, in un recipiente che contiene circa 500 gr. di ghiaccio in piccoli pezzi: tutta la massa liquida assume allora una colorazione gialla: precipita una sostanza in fiocchi di colore arancio e al fondo del recipiente una sostanza oleosa rossastra che, dopo poco tempo, si rapprende in un corpo solido giallo-arancio. Si filtra allora alla pompa per separare il prodotto della reazione, si lava bene con acqua e poi si cristallizza dall'alcool etilico. Si ottiene così l' $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-indone puro, in grossi e bellissimi cristalli di colore arancio che fondono a 87-87 $^{\circ}$ ,5. La quantità totale ottenuta è gr. 7,40: cioè circa il 95 % del rendimento teorico.

Dall'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -etil- $\beta$ -difenil-lattico, nelle stesse condizioni, si ottiene con eguale rendimento l' $\alpha$ -etil- $\beta$ -fenil-indone.

Altre esperienze sto eseguendo con altri eteri per la sintesi di nuovi indoni; ma fin da ora posso affermare che la reazione sembra generale per gli eteri degli acidi  $\beta$ -difenil-lattici che abbiano nella posizione  $\alpha$  un gruppo sostituito (R'):



mentre per quelli non contenenti alcun gruppo, qualche volta, nelle stesse condizioni, l'indone, pure formandosi, tende a trasformarsi rapidamente nel truxone. Così avviene, come ho già dimostrato <sup>(1)</sup>, per l'etere etilico dell'acido  $\beta$ -difenil-lattico il quale dà due difenil-truxoni, mentre l'etere etilico dell'acido  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -difenil-lattico dà l' $\alpha$ -fenil- $\beta$ -fenil-indone.

Le mie ricerche non si sono limitate alla sintesi degli indoni, ma si sono estese alla possibile trasformazione di questi in idrindoni, indeni e idrindeni.

I miei studi ora sono diretti ai metodi di riduzione degli indoni in idrindoni e credo con sicuro successo, ma maggiore interesse hanno le ricerche per la trasformazione degli indoni in indeni.

Questi composti, difficili a prepararsi, hanno già rare applicazioni <sup>(2)</sup> ma le attuali ricerche ne fanno prevedere altre e più importanti.

<sup>(1)</sup> Remo de Fazi, Gazz. chim. ital. 49 (2), 253 (1919).

<sup>(2)</sup> Courtot, Revue générale des sciences pures et appliquées, 34, 607, (1923).