

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

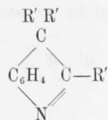
Io credo quindi di poter considerare con ragione la metilazione in ambiente alcalino come un mezzo atto a riconoscere la presenza di idrogeno mobile in tutti questi interessanti corpi, tanto quanto la sostituzione con radicali acidi; infatti, mentre dalla *trimetil* e dalla *tetrametilididrochinolina* si possono ottenere degli acilderivati, tal cosa non è possibile colla base pentametilata. Così si spiega anche come questo alcaloide non si trasformi nel suo jodometilato o nei derivati idrati che ho già descritto, ma rimanga tale e quale allo stato libero, nell'ambiente alcalino in cui si forma, malgrado la presenza del joduro metilico; come già dissi sopra in questo caso non si tratta più di una sostituzione di idrogeno, ma bensì di una addizione del joduro alcoolico; la reazione cambia quindi totalmente di natura ed è regolata solo dalla tendenza specifica della base a combinarsi in forma di ammonio.

Chimica. — *Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici.* Nota di G. PLANCHER e D. BETTINELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In due Note presentate ultimamente a questa Accademia ⁽¹⁾ uno di noi ha esposte le sintesi di alcune delle basi che si ottengono dagli indoli per l'azione dei joduri alcoolici, e con esse ha dimostrato che questi alcaloidi non sono diidrochinoline, ma bensì corpi di struttura indolica.

Ha dimostrato inoltre che i prodotti di questa reazione sono da dividersi in due classi:

La prima di basi non alchilate, all'azoto che hanno per principale caratteristica di non arrossare all'aria e di non ridurre a freddo il camaleonte. Un esempio di esse è la $\beta\beta$ *diethylametilindolenina* che si rinviene nei prodotti dell'etilazione del metilchetolo ⁽²⁾. Per esse ha proposto la formola:



Questa costituzione, accertata in modo decisivo dalle sintesi della $\beta\beta$ *atri-metilindolenina* e della $\beta\beta$ *dimethylaisopropilindolenina*, ha avuto una recente e brillante riconferma nelle esperienze di Piccinini ⁽³⁾ che ha potuto sdop-

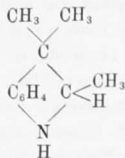
⁽¹⁾ Rend. dei Lincei, serie 5^a, vol. VII, pag. 275 e 316.

⁽²⁾ E. Fischer und Steche, Ann. der Chem., 242-259; Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. It., 27-a-389.

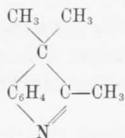
⁽³⁾ Vedi in questi Rendiconti pag. 358.

piare la β - β - α -trimetilindolina, che si ottiene per idrogenazione dalla trimetilindolenina corrispondente, nei suoi componenti otticamente attivi.

Stabilito che la base idrogenata contiene un atomo di carbonio asimmetrico, la costituzione di essa

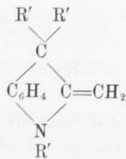


restava provata ed era confermata per la base dalla quale deriva la formola



La seconda classe è data da quegli alcaloidi che hanno un alchile legato all'azoto. La loro caratteristica più appariscente è quella di colorarsi rapidamente all'aria in un bel rosso fucsina intensissimo. Esse riducono anche a freddo il camaleonte; ridotte danno delle basi terziarie, ed anch'esse sono tali benchè non posseggano tutte le proprietà di alcaloidi terziari. Siccome poi si ottengono dalle indolenine corrispondenti per azione dei ioduri alcoolici, quest'ultime furono credute secondarie. L'esempio più noto di tali corpi è la base che si forma dal metilchetolo per azione del joduro di metile (1) e che fin qui fu detta *trimetildiidrochinolina*.

La formola che uno di noi ha proposto per tali corpi



dà ragione della maggior parte dei fatti che intorno ad essi si conoscono. La sostituibilità degli idrogeni del metilene sia cogli alchili che coi radicali

(1) Fischer e Meyer, Berl. Ber., 23-2628; Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. It., 20, 711.

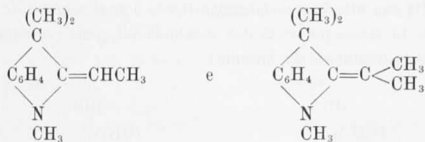
acidi che essi presentano, deve infatti riferirsi alla proprietà che ha il doppio legame di addizionare i ioduri alcoolici o i cloruri dei radicali acidi e di ricostituirsi eliminando gli idracidi.

L'aggruppamento



che essi contengono richiederebbe invero, che addizionando i ioduri alcoolici dessero immediatamente dei veri ioduri ammonici. Se ciò di fatto non si verifica, la ragione si è che la formazione dell'ammonio costituisce un ultimo stadio dell'alchilazione di queste basi, al quale non si può arrivare che quando siano già sostituiti tutti gli idrogeni del metilene.

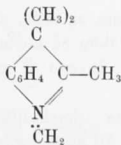
A questa seconda classe appartengono la base ottenuta da Piccinini (1) e chiamata *tetrametildiidrochinolina* e quella che Zatti e Ferratini prepararono e chiamarono *pentametildiidrochinolina* (2). Esse invece del metilene contengono rispettivamente l'etilidene e l'isopropilidene



come uno di noi ha dimostrato per la seconda e come si deduce per analogia per la prima.

Questa costituzione non era però la sola che potesse essere presa in esame per le basi terziarie.

Brunner infatti, che in questi ultimi tempi è arrivato alle stesse conclusioni a cui è arrivato uno di noi (3), lascia per la cosiddetta *trimetildiidrochinolina* la scelta tra la formola soprascritta e la seguente:



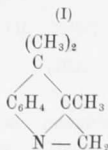
(1) Gazz. Chim. It., 28-a-191.

(2) Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. It., 20-717, 21-b-327.

(3) Berl. Berichte, 30-614.

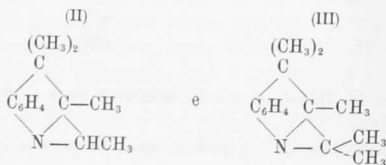
Assai poco probabile, perchè se avesse tale costituzione non potrebbe dare, per ossidazione, il $\beta\beta$ trimetilindolinone.

Un'altra formola ⁽¹⁾ poteva essere posta in discussione per la cosiddetta trimetildiidrochinolina



Essa spiegherebbe assai bene la stabilità al permanganato degli acilderivati di questa base, e neppur è esclusa dallo sdoppiamento su riferito operato dal Piccinini; basta infatti ammettere che nell'idrogenazione l'anello triatomico si apra tra i due atomi di carbonio, per poter arrivare colla successiva smetilazione alla $\beta\beta$ trimetilindolina.

Essa è resa però poco probabile da diversi fatti, e tra i già noti basti citare il seguente: Se si ammette per l'alcaloide fondamentale la formola (I) i prodotti della sua ulteriore metilazione (*tetra* e *pentametildiidrochinolina*), giacchè hanno le stesse proprietà dell'alcaloide dal quale provengono, dovrebbero avere rispettivamente le formole:



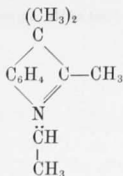
e mentre si potrebbe spiegare la formazione del $\beta\beta$ trimetilindolinone dall'alcaloide della prima formola supponendo un'idrolisi preventiva, non si può in nessun modo ammettere che si formi dalle (II) e (III) nemmeno con ipotesi ancor più arrischiate.

Abbiamo però ancora cercato un fatto, che indipendentemente da tutto il resto, ci permettesse di discutere ed escludere le due ultime costituzioni, onde la fiducia nella formola da uno di noi proposta venisse ad essere accresciuta.

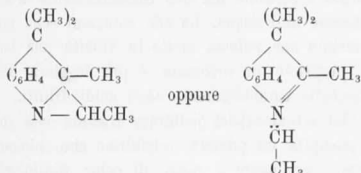
Se alla base già chiamata trimetildiidrochinolina dessimo la costituzione del metilene attaccato all'azoto pentavalente, alla tetrametildiidro-

⁽¹⁾ Abbiamo avuto la cura di escludere che queste metilendoline siano dei polimeri, per via crioscopica; ed abbiamo trovato che la $\beta\beta$ trimetilmetilindolina possiede un peso molecolare corrispondente alla formola semplice.

chinolina, che ha le stesse proprietà della base da cui deriva, dovremmo dare la formola:



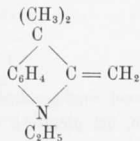
La cosiddetta trimetildihydrochinolina si forma dalla $\beta\beta$ trimetilindolenina per mezzo del joduro di metile, e se ad essa diamo o l'una o l'altra delle due ultime costituzioni esaminate, alla base che si otterrà dalla stessa indolenina mediante l'azione del joduro di etile dovranno spettare rispettivamente le formole:



In entrambi i casi cioè dovrebbe essere identica alla *tetrametildihydrochinolina*.

I fatti sperimentali che vengono qui sotto riassunti dimostrano invece perfettamente il contrario, e danno perciò il mezzo di escludere le due formole indipendentemente da altri fatti.

Noi riteniamo che la formola coll'alchilene in posizione α allo stato presente della questione sia la più soddisfacente, e il corpo qui sotto descritto è una nuova base terziaria, e precisamente la $\beta\beta$ di *metil-n-etil- α -metilenindolina*.



PARTE SPERIMENTALE

Azione del joduro di etile sulla $\beta\beta$ trimetilindolenina.

Gr. 2 di base chiusi in tubo con un lieve eccesso di joduro di etile, vennero scaldati a bagno maria per circa un'ora.

Il prodotto risultante è una massa cristallina bruna per iodio; essa, dopo eliminato l'eccesso di joduro di etile, fu cristallizzata ripetutamente dall'alcool assoluto. Si ottiene così sotto forma di scaglette incolori fusibili con decomposizione a 219°.

Analisi:

calcolato per $C_{13}H_{16}NI$	trovato	
	I	II
C 49,52	—	49,86
H 5,71	—	6,24
N 4,44	4,67	—

L'analisi II venne eseguita sul campione che si era alquanto alterato all'aria perdendo probabilmente acido jodidrico. Tuttavia questi numeri concordano ancora, pel jodidrato di *ββdimetil-n-etilametenindolina*.

Questo jodidrato è solubile ma non eccessivamente in alcool, meno nell'etere, è solubilissimo nell'acqua. Le sue soluzioni sono però assai alterabili alla luce. Trattato con potassa mette in libertà una base che possiede in alto grado la proprietà di arrossare, è più leggiera dell'acqua, quasi inodora e si ridiscioglie completamente negli acidi diluiti.

Picrato. — La soluzione del jodidrato trattata con soluzione acquosa di acido picrico precipita un prodotto cristallino che ridisciolto in alcool si separa in pagliette, raggruppate a raggi, di color giallo chiaro, che fondono a 125°.

Benzoilderivato. — Si ottiene col metodo di Schotten e Baumann agitando la base sospesa in una soluzione di soda al 10% e aggiungendo a porzioni circa il sestuplo del suo peso di cloruro di benzoile. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool nel quale è poco solubile. Si presenta sotto forma di prismetti discretamente sviluppati leggermente gialli che fondono nettamente a 140°.

Analisi:

calcolato per $C_{20}H_{21}NO$	trovato
C 82,47	82,21
H 7,22	7,36

Questo derivato, come i suoi corrispondenti, è stabile al permanganato.

Le proprietà del jodidrato, del picrato e del benzoilderivato escludono completamente che la base qui descritta sia identica alla base di Piccinini (1); infatti il jodidrato di quest'ultima fonde a 227°-228°, il picrato a 107°-108°, il benzoilderivato fonde a 102° ed è solubilissimo in alcool.

(1) Gazz. Chim. It., 28-a-190 e seguenti.