

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

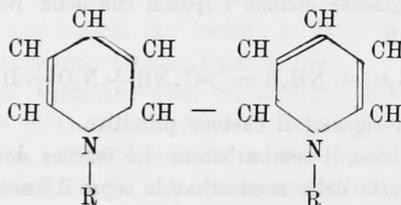
Chimica. — *Azione del jodio sull'acido malonico in soluzione piridica* ⁽¹⁾. Nota di GIOVANNI ORTOLEVA, presentata dal Socio PATERNÒ.

In seguito al risultato ottenuto coll'acido cinnamico ⁽²⁾, ho creduto opportuno studiare l'azione del jodio sulla soluzione piridica dell'acido malonico, nella speranza di ottenere i jododerivati di quest'ultimo, non ancora conosciuti.

Aggiungendo jodio all'acido malonico in soluzione piridica, si ha difatti una reazione piuttosto energica e si ottiene come prodotto finale una sostanza bianca cristallina, che fonde con decomposizione a 250-252°.

Credetti dapprima, che questo composto fosse un monojodomalonato di piridina, tanto più che i dati analitici erano molto vicini alla composizione di un corpo così costituito e contenente una molecola di alcool di cristallizzazione. Il fatto però, che il prodotto non elimina alcool di cristallizzazione, ma si altera, divenendo bruno, quando è lungamente riscaldato a circa 150°, non avvalorava certamente questo primitivo modo di vedere. Il prodotto inoltre non presentava nessuno dei caratteri richiesti da un composto di tal natura; basti solo dire, che per azione del carbonato sodico, anche a caldo, non eliminava piridina.

Una stupenda colorazione azzurra che si manifesta, quando la sostanza in soluzione acquosa viene ridotta con amalgama di sodio, mi mise sulle tracce della vera natura del prodotto; questo comportamento infatti è caratteristico dei sali di piridinbetaina, dai quali per riduzione con amalgama di sodio si ottengono, secondo Krüger, ⁽³⁾ derivati azzurri di una dipiridina così costituita:



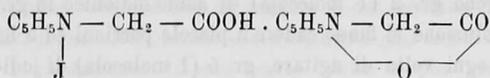
E allora era facile pensare che nel mio caso si fosse ottenuta una piridinbetaina, e che il composto fusibile a 250-252° fosse appunto il jodidrato di questa base; ciò ch'era tanto più facile supporre, inquantocchè il nitrato di argento ne precipita il jodio quantitativamente.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Palermo.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital., vol. XXIX (I), pag. 503.

⁽³⁾ Journ. für pr. Ch. [2], t. 44, pag. 130.

Dai dati analitici più sotto riportati risulta, che il prodotto è precisamente un *jodidrato basico di piridinbetaina*:



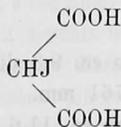
composto molecolare della piridinbetaina col suo jodidrato.

La formazione di questo composto non si può spiegare se non ammettendo, che dall'acido malonico per azione del jodio si ottenga l'acido monojodoacetico

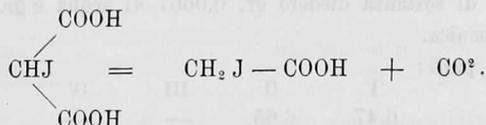


il quale, trovandosi in presenza di un eccesso di piridina, reagisca con questa base nell'istesso modo che l'acido monocloroacetico, che dà cloridrato basico di piridinbetaina (1).

E però bisogna anche ammettere che l'acido monojodoacetico si formi dall'acido monojodomalonico



instabilissimo, il quale nelle condizioni di esperienza più sotto indicate, si decomponga secondo l'equazione



Del resto questo modo di vedere si accorda benissimo con i risultati ottenuti da Angeli (2), studiando l'azione dell'acido jodico sull'acido malonico. In questa reazione si formano gli acidi bi- e trijodoacetico, ed Angeli ammette, che il primo derivi dalla decomposizione dell'acido bijodomalonico pochissimo stabile, e l'altro forse dall'acido bijodoacetico per successiva jodurazione.

Cosicchè la presente esperienza, insieme a quelle di Angeli, dimostra che i jododerivati dell'acido malonico sono composti pochissimo stabili per la facilità con cui eliminano anidride carbonica, dando luogo ai jododerivati dell'acido acetico. Per questa ragione non è stato finora possibile poterli isolare.

(1) Journ. für pr. Ch. [2], t. 43, pag. 291.

(2) Gazz. chim. ital., 1893, vol. XXIII (I), pag. 430.

Iodidrato basico di piridinbetaina.

Si disciolgono gr. 2 (1 molecola) di acido malonico in gr. 5 di piridina, ed in questa soluzione si fanno cadere a piccole porzioni ed a brevi intervalli, curando anche ogni volta di agitare, gr. 5 (1 molecola) di jodio polverizzato.

Quando in tal modo se n'è aggiunto circa la metà, si nota un leggiero innalzamento di temperatura ed insieme un passeggero sviluppo di anidride carbonica; allora è bene immergere in acqua fredda prima di aggiungere tutto il resto del jodio. Così operando la reazione procede con un lento sviluppo gassoso, che poi continua per circa una mezz'ora.

Dopo un po' di tempo il liquido di color bruno si rapprende in una massa cristallina giallo bruna, la quale, stemperata con etere acetico, in cui non è solubile, e lavata con alcool, si trasforma in una polvere bianca fusibile a 175-180°. Il composto così ottenuto si purifica cristallizzandolo dall'alcool, dal quale si separa in grossi e lunghi aghi bianchi, inalterabili all'aria, che riscaldati anneriscono fortemente a 175-180° e fondono con decomposizione a 250-252°.

All'analisi:

- I. gr. 0,1707 di sostanza diedero cc. 9,3 di azoto misurati alla temperatura di 12° e alla pressione di 761 mm.
- II. gr. 0,2025 di sostanza diedero cc. 11,6 di azoto misurati alla temperatura di 14° e alla pressione di 751 mm.
- III. gr. 0,3257 di sostanza diedero gr. 0,1888 di joduro di argento.
- IV. gr. 0,1858 di sostanza diedero gr. 0,1085 di joduro di argento.
- V. gr. 0,1761 di sostanza diedero gr. 0,0667 di acqua e gr. 0,2695 di anidride carbonica.

In 100 parti:

	I	II	III	IV	V
N	6,47	6,65	—	—	—
I	—	—	31,32	31,55	—
C	—	—	—	—	41,72
H	—	—	—	—	4,21

Questi dati analitici conducono alla formola $C_{14}H_{15}O_4N_2I$ di un jodidrato basico di piridinbetaina, per cui si calcola su 100 parti:

N	6,96
I	31,59
C	41,79
H	3,74
O	15,92
	100,00

È questo un corpo insolubile in etere, discretamente solubile nell'alcool a caldo, solubilissimo nell'acqua fredda; la soluzione ha reazione acida.

Si discioglie con effervescenza nel carbonato sodico, però non elimina piridina nemmeno portando a secco la soluzione. Il sale sodico che ne ri-

sulta, cristallizzato dall'alcool assoluto, è deliquescente, ma non ha composizione costante, risultando da un miscuglio a proporzioni variabili di joduro sodico e piridinbetaina. Con nitrato di argento e con acetato di piombo precipitano i rispettivi joduri. Nell'idrato sodico si discioglie dando una soluzione incolore, che col riscaldamento diventa prima gialla e poi bruna; concentrando molto si elimina piridina. Sospesa in etere anidro, per azione dell'acido cloridrico secco, rimane in gran parte inalterata. Disciolta in acqua, con amalgama di sodio dà una bella colorazione azzurra, che sparisce per agitazione all'aria, e riappare col riposo o col riscaldamento. Questa stessa colorazione si ha anche per riduzione con polvere di zinco ed acido cloridrico, quando si neutralizza con idrato potassico.

I caratteri tutti e il comportamento di questa sostanza non lasciano dubbio, che si tratti di un jodidrato di piridinbetaina, e propriamente del jodidrato basico secondo risulta dai dati analitici.

Nella letteratura chimica non si trova alcuna notizia sui jodidrati neutro e basico di piridinbetaina; credetti perciò necessario identificare il composto ottenuto ricavandone la base libera, e tentando di trasformarlo nel sale neutro.

Facendo digerire con ossido di argento umido la soluzione acquosa della sostanza, e quindi evaporando il liquido filtrato, si ebbe un corpo che aveva tutte le proprietà della piridinbetaina libera descritta da Gerichten (1). Questo corpo fu trasformato in cloroplatinato, che si ebbe in una polvere gialla rossastra fusibile a 215° (Krüger 211°).

All'analisi:

Gr. 0,3582 di sostanza diedero gr. 0,1012 di platino.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $(C_7H_7O_2N)_2H_2PtCl_6$
Pt 28,25	Pt 28,5

Per azione di un eccesso di acido jodidrico non fu possibile trasformare il sale basico ottenuto in sale neutro; in diversi tentativi che si fecero, il sale basico rimase sempre inalterato, per come si ebbe anche a constatare con una determinazione di jodio.

Infatti:

Gr. 0,3186 di sostanza diedero gr. 0,1882 di joduro di argento.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}O_4N_2J$	calcolato per $C_7H_7O_2NJ$
J: 31,8	31,59	47,9

Tentai allora la preparazione del sale neutro, facendo agire un eccesso di acido jodidrico sulla base libera ottenuta per mezzo dell'ossido di argento umido e di fresco preparato dal cloridrato di piridinbetaina; anche in questo

(1) Berichte, 15, pag. 1251.

caso si ottenne sempre il jodidrato basico, identico a quello da me descritto, e mai il sale neutro.

In una determinazione di jodio si ebbe infatti il seguente risultato:
Gr. 0,0459 di sostanza diedero gr. 0,0272 di joduro di argento.

In 100 parti:

trovato

32,0

calcolato per $C_{14}H_{15}O_4N_2I$

31,59.

Chimica. — *Sopra alcune trasformazioni del tetraidrocarbazolo* (1). Nota di G. PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il tetraidrocarbazolo fu ottenuto da Graebe e Glaser scaldando a 300° il cloridrato di carbazolina (2), e la sua costituzione rimase indefinita, finchè Zanetti (3) dimostrò che esso ha tutti i caratteri di un vero indolo, e che perciò gli atomi di idrogeno addizionali debbono essere attaccati ad uno stesso nucleo benzenico. Zanetti riuscì a trasformarlo in acido α -indolcarbonico, e ne diede un metodo di preparazione atto ad ottenerlo in grande quantità, per la riduzione del carbazolo con sodio ed alcool amilico. In seguito, con Levi (4), dimostrò che esso reagisce con joduro di metile e con cloroformio come i veri indoli. Poco appresso Baeyer, ripetendo un'esperienza di Drechsel (5), lo preparò condensando, con acido solforico, il fenilidrazone del chetoesametilene (6). Questo modo di formazione, perfettamente analogo alle condensazioni che hanno condotto E. Fischer alla sintesi della maggior parte degli indoli, confermò per questo corpo la costituzione datagli da Zanetti.

Zanetti e Levi per l'azione del joduro di metile sul tetraidrocarbazolo ottennero una base della composizione data dalla formola $C_{14}H_{17}N$, che, secondo le idee che si avevano allora sulla metilazione degli indoli, considerarono come un derivato di una idroacridina. Durante le mie ricerche sulla metilazione degli indoli, che hanno modificata l'interpretazione, che si deve dare di questo processo, ho creduto bene di estendere lo studio a questo corpo specialmente interessante, per vedere se la metilazione, in questo caso, procede come negli altri (7).

Realmente la metilazione del tetraidrocarbazolo, avviene come quelle degli altri indoli. L'alcaloide di Zanetti e Levi ha la costituzione rappresentata dalla formola I; scaldata con acido jodidrico e fosforo a 230°, perde il metile attaccato all'azoto e dà una base idrogenata $C_{13}H_{17}N$, alla quale

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Ann. d. Chem., 163, 118.

(3) Gazz. chim. ital. 23, b, 294.

(4) Loc. cit., 24, b, 112.

(5) Journ. für. prakt. Chem. N. F., 33, 69.

(6) Ann. d. Chem., 278, 106.

(7) Le esperienze vennero eseguite coll'aiuto del dott. G. Testoni.