

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

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  $\alpha$ -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.

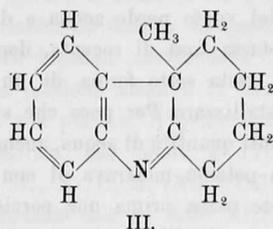
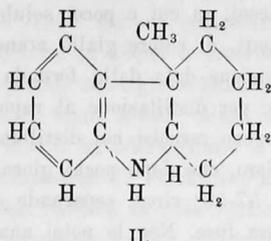
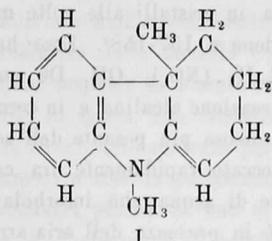
(4) Loc. cit., 24, b, 112.

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

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

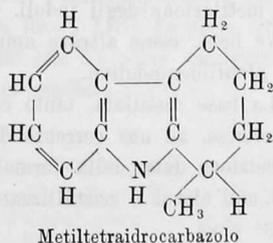
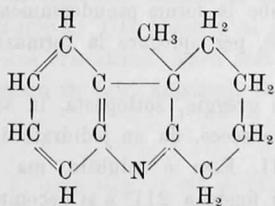
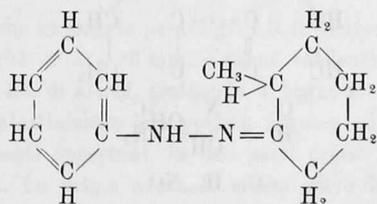
(7) Le esperienze vennero eseguite coll'aiuto del dott. G. Testoni.

complete la formola segnata II; la quale, ossidata con permanganato potassico, perde due atomi di idrogeno per dare un alcaloide della composizione  $C_{13}H_{15}N$  rappresentabile colla terza delle formole qui sotto segnate:



Che così sia, viene dimostrato, oltre che dall'analogia di questi mutamenti con quelli operati sulla trimetilmetilenindolina (<sup>1</sup>), dalla sintesi della terza di queste basi per condensazione del fenilidrazone dell' $\alpha$ -metilcheto-esametilene.

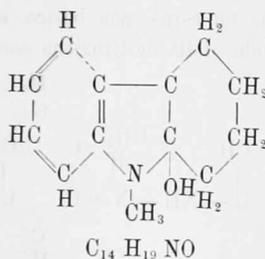
Questo fenilidrazone si condensa in due modi contemporaneamente, e dà oltre la predetta base anche un corpo, non basico, di carattere indolico che sarà il metiltetraidrocarbazolo, della costituzione sottosegnata:



(<sup>1</sup>) Gazz. chim. it. 28-6-342.

La base  $C_{14}H_{17}N$ . Per avere puro questo alcaloide, ho trattato il prodotto basico greggio della metilazione del tetraidrocarbazolo, con acido picrico in soluzione alcoolica. Il picrato che si ottiene, si purifica cristallizzandolo dall'alcool, in cui è poco solubile. Si separa in cristalli alle volte molto sviluppati, di colore giallo aranciato, che fondono a  $157-158^\circ$ . Esso ha la composizione data dalla formola  $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$ . Da questo picrato, per distillazione al vapor d'acqua, a reazione alcalina e in corrente di idrogeno, raccolsi nel distillato un prodotto oleoso più pesante dell'acqua e incolore, che dopo pochi giorni solidificò. Seccato rapidamente fra carta, fuse a  $57-58^\circ$  circa, separando delle goccioline di acqua che intorbidavano la massa fusa. Non lo potei analizzare, perchè in presenza dell'aria arrossa rapidamente e si altera. Nel vuoto perde acqua e diventa liquido. Estratto con etere e seccato con potassa fusa di recente, dopo eliminazione del solvente a bassa temperatura, resta sotto forma di un liquido denso, leggermente roseo, capace di cristallizzare. Per poco che si innalzi la temperatura, esso libera, invece, abbondanti quantità di acqua, anche quando l'estratto eterico dopo lungo soggiorno sulla potassa, mostrava di non cederle più affatto umidità. Distillandolo nel vuoto passa prima una porzione acquosa torbida, ma la maggior parte del prodotto distilla costante a  $180-181^\circ$  e 31 mm. Non cristallizzò più affatto, dopo questo trattamento e constava esclusivamente della base di Zanetti e Levi.

Probabilmente, questo alcaloide idrato contiene una molecola d'acqua più della base  $C_{14}H_{17}N$  e gli compete la formola costituzionale:



Un termine analogo, quantunque prevedibile, non è ancora stato ottenuto dalla metilazione degli indoli. Esso costituirebbe la forma pseudoammonica, e serve bene, come altrove ampiamente esporrò, per spiegare la formazione delle alchilidenindoline.

La base distillata, tanto come il prodotto greggio, sottoposta, in soluzione eterica, ad una corrente di acido jodidrico secco, dà un jodidrato della composizione data dalla formola  $C_{14}H_{17}N \cdot HI$ . Esso è solubile, ma non molto, nell'alcool e cristallizzato ripetutamente fonde a  $211^\circ$  e si decompone a  $225^\circ$  circa.

La base  $C_{13}H_{17}N$ . Scaldando il jodidrato fusibile a  $211^\circ$ , con acido jodidrico e fosforo, per 6 ore a  $150^\circ$  e quindi per altre 6 a  $200-230^\circ$ , resta

nel tubo un iodidrato cristallino incolore, corrispondente alla quasi totalità del prodotto messo a reagire. Separato per filtrazione su lana di vetro, cristallizzato, precipitandolo con etere dalla soluzione alcoolica; e in seguito cristallizzato dall'alcool assoluto fonde a 196°-197°. La sua composizione è rappresentata dalla formola  $C_{13}H_{17}N.HI$ . Sciolto in acqua e trattato con soluzione acquosa di picrato sodico, diede un picrato color giallo chiaro, molto solubile in alcool, che cristallizzato dal benzolo fonde a 161° circa. La base che si libera dal iodidrato per azione degli alcali, ha odore simile a quello del timolo e ricorda perfettamente la trimetilindolina di Ferratini (1). Essa è secondaria, perchè dà una nitrosoammina che fornisce la nota reazione colorata di Liebermann, e perchè si combina con grande facilità coll'isocianato di fenile. La sua composizione si deduce da quella del suo iodidrato.

La base  $C_{13}H_{15}N$ . Si ingenera ossidando a bassissima temperatura, con permanganato potassico a reazione alcalina la base  $C_{13}H_{17}N$ . Estratta con etere, fu trasformata nel suo picrato, il quale è un corpo giallo carico assai poco solubile in alcool etilico, che fonde a 170° ed ha la composizione data dalla formola  $C_{13}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Avendo sempre operato su piccole quantità di prodotto non ho fatto altri derivati di questa base, ma nei diversi trattamenti ha mostrato di avere le proprietà delle indolenine; il suo odore poi assomiglia perfettamente a quello della trimetilindolenina (2) quantunque sia molto meno marcato.

*Sintesi della base  $C_{13}H_{15}N$ .* La gentilezza del prof. N. Zelinsky, che mi ha spedito un saggio dell' $\alpha$ -metilchetoesametilene da lui scoperto, mi ha messo in grado di preparare, per via sintetica, questa base; per il che io mi sento molto grato all'illustre chimico russo e gli dichiaro la mia viva riconoscenza.

Il chetone da me impiegato pesava gr. 1,3, fu convertito nel suo fenilidrazione che bolle a 204°-205° e 33 mm., e venne condensato con gr. 7 di cloruro di zinco, sciolti in 4,5 di alcool, scaldando a bagno maria per un'intera giornata. Il prodotto, alcalinizzato con potassa acquosa ed estratto con etere, fu diviso, con trattamenti opportuni, in due parti presso a poco uguali, l'una basica e l'altra no. La prima aveva lo stesso odore della base ottenuta dall'ossidazione, e gli stessi caratteri; non divenne cristallina, ma è probabile che divenga tale, stando in riposo e lentamente. Diede un picrato  $C_{13}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$  identico al suddescritto, che fuse a 170°. La parte indolica divenne cristallina. Anch'essa diede un picrato che ha color rosso-bruno e si separa in agghi finissimi. Non è ancora stato studiato.

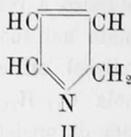
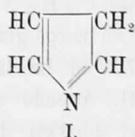
(1) Gazz. chim. it., 23, b, 115.

(2) Loc. cit., 28, b, 372 e 437.

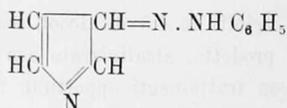
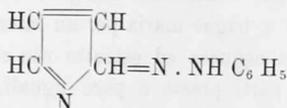
Considerazioni sulla trasformazione del nucleo pirrolico  
in piridico.

In una Nota, pubblicata recentemente, in questi Rendiconti <sup>(1)</sup>, ho manifestato alcune idee su questa reazione, che è fra le più interessanti ed è rimasta quasi unica in tutta la chimica organica. Una recente pubblicazione di E. Bamberger e G. Djierdjian <sup>(2)</sup> mi induce a precisare meglio il mio concetto, anche per render noto che gli studi per arrivare ad una completa spiegazione di questa reazione non sono stati sospesi, ma che in questo laboratorio vengono alacramente proseguiti.

In alcune reazioni il pirrolo ed in genere i composti pirrolici, reagiscono invece che nella forma ordinaria, in una delle due forme tantomere:



In questi ultimi tempi ho osservato che il benzolazopirrolo di Fischer e Hepp <sup>(3)</sup> trattato con fenilisocianato si combina facilmente, e dà una fenilurea della formola bruta  $\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{ON}_4$  fondente a  $108^\circ\text{-}110^\circ$ . Il pirrolo invece con fenilisocianato non reagisce affatto. Mentre i pirroli non hanno carattere basico marcato, il benzolazopirrolo ha carattere decisamente basico. Si può dare quindi che ad alcuni benzoazopirroli, invece che la costituzione azoica, compete quella fenilidrazonica, derivante dall'una o dall'altra delle forme soprascritte; e che, per esempio, il benzolazopirrolo abbia o l'una o l'altra delle due formole seguenti:



La prima sarebbe più probabile, per la tendenza che hanno i radicali acidi ad occupare nei pirroli la posizione  $\alpha$ ; anch'essa però non è affatto provata, ed ho espressa questa opinione sulla costituzione del benzolazopirrolo come una cosa possibile, semplicemente. È del resto noto che alcuni benzolazofenoli hanno costituzione fenilidrazonica <sup>(4)</sup>, ed altri invece quella di azoderivati.

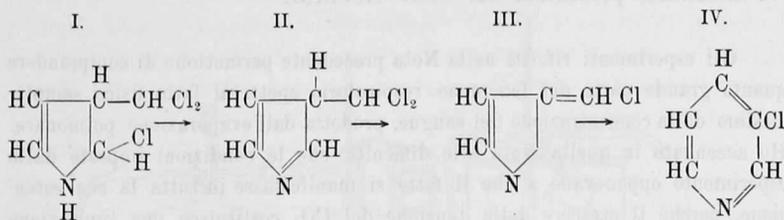
<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, IX, 1° sem., pag. 21.

<sup>(2)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesell., XXXIII, 537.

<sup>(3)</sup> Ber. der deutsch. chem. Gesell., XIX, 2251.

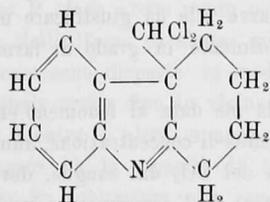
<sup>(4)</sup> Mac Pherson, Ibidem, XXVIII, 3, 2414.

Data la possibilità di queste forme tantomere del pirrolo, ho pensato che la formazione di  $\beta$ -cloropiridina dal pirrolo, col cloroformio, potesse interpretarsi ammettendo che il cloroformio agendo sul pirrolo si addizionasse al doppio legame in modo da dare un prodotto della costituzione rappresentata dalla prima delle formole qui sotto segnate; e che da essa si arrivasse alla cloropiridina attraverso gli stadii espressi dal seguito di queste formole:



Analoga ipotesi si può fare per il caso in cui si supponga che il residuo — CH Cl<sub>2</sub> del cloroformio si attacchi al carbonio sito nel posto  $\alpha$  derivando le formole relative, invece che dalla forma tantomera I del pirrolo, dalla seconda.

Questa interpretazione diventa probabile, se si pensa che, tra i corpi pirrolici, il tetraidrocarbazolo, secondo Zanetti e Levi (<sup>1</sup>), con cloroformio dà un prodotto basico non mono, ma bensì biclorurato della composizione C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub>. In questa reazione il cloroformio agisce come i joduri alcoolici, e il derivato che si forma deve avere la seguente costituzione:



che si può riferire alla seconda delle quattro formole scritte sopra. L'assenza in questo caso di un idrogeno rende impossibile la formazione di un derivato della forma III, ed ostacola l'allargamento del nucleo pirrolico a nucleo piridico.

Questa ipotesi io la esprimo colla massima riserva per poter continuare indisturbato queste ricerche che spero verranno a confermarla.

(<sup>1</sup>) Gazz. chim. it., 24, b, 115.