

19. Guido LA PAROLA. — Sull'isonitroso α , β diindolile.

La reazione ⁽¹⁾ che permette la ricerca di piccole quantità di indolo in soluzione acquosa per aggiunta di acido nitrico fumante o di acido nitrico trattato con soluzione al 0,02 % di nitrito potassico, non ha avuto fin'oggi soddisfacente interpretazione.

Secondo M. Nencki (l. c.), operando in particolari concentrazioni di vapori nitrosi, si perviene ad un composto rosso $C_{16}H_{13}(NO)N_2.HNO_3$ che egli chiamò nitrato di nitrosindolo, perchè con la scoperta del composto stesso presumeva — si era nel 1875 — di avere stabilito che il peso molecolare dell'indolo, piuttosto che quello rispondente alla formula C_8H_7N , fosse doppio.

Osservò egli che il composto rosso tende ad alterarsi e non riuscì a definire se il prodotto in cui si trasforma per soluzione in alcali e precipitazione con acido acetico corrispondesse alla formula $C_{16}H_{13}N_3O$ ovvero a $C_{16}H_{13}N_3O_2$ (secondo lui rispettivamente nitroso e nitroindolo); osservò ancora che per altre concentrazioni di ossidi nitrosi la sua formazione è accompagnata da prodotti secondari dai quali gli riuscì difficile separarlo.

Nel 1891 Zatti e Ferratini ⁽²⁾ per azione del nitrito sodico sull'indolo in soluzione acetica, ottennero il composto che oggi va con il nome di nitrosoindolo: una nitrosammina bimolecolare di colore giallo; ed insieme ottennero una sostanza rossa che supposero fosse il composto di Nencki, senza peraltro riuscire a provarlo, per le difficoltà incontrate nella purificazione. Così, il composto di Nencki rimase di costituzione sconosciuta ⁽³⁾.

Alcune proprietà del prodotto liberato dall'acido nitrico — il così detto nitrosoindolo di N. — mi fecero recentemente supporre che esso fosse in semplice relazione con l'isonitroso α , α diindile di Nadelung ⁽⁴⁾ o con l'isomero isonitroso α , β diindolile di Schmitz-Dumont e Hamann ⁽⁵⁾,

⁽¹⁾ NENCKI, Ber., 8, 722 (1875).

⁽²⁾ Gazz. chim. ital., 20, 702 (1890); 21, II, 19 (1891).

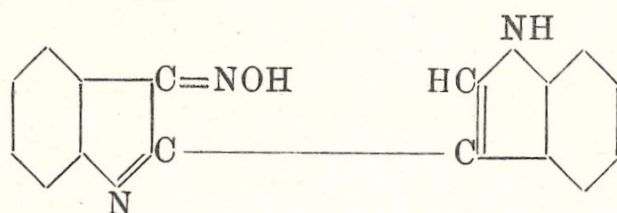
⁽³⁾ BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, V. J. Springer, Berlino, 4^a ediz., vol. XX, 308 (1935).

⁽⁴⁾ Ann., 405, 58 (1914).

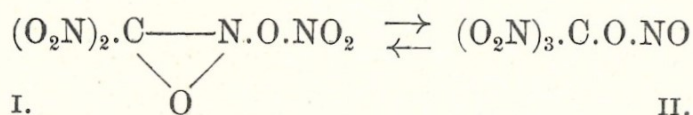
⁽⁵⁾ Ibid., 504, I (1933).

sostanze, la cui formula grezza $C_{16}H_{11}N_3O$ differisce per due atomi di idrogeno in meno dalla formula data da N.

Non fu difficile accertare che il composto che ci interessa è identico a quello di Schmitz-Dumont:



che questi ed i suoi collaboratori ottennero dal diindolo attraverso la decomposizione con alcali del suo dinitrosoderivato e la cui formula di struttura, in occasione della discussione di quella del diindolo, è stata ammessa anche da B. Oddo ⁽⁶⁾. Vi sono riuscito evitando gli effetti secondari degli ossidi nitrosi che, come si è ricordato, ostacolarono le ricerche di Nencki prima e di Zatti e Ferratini poi, impiegando il tetranitrometano il quale, come è noto, può agire ⁽⁷⁾ secondo le due strutture:



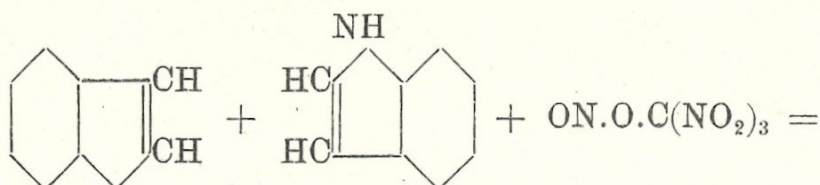
che ricordano quella della ipoazotide $(O_2N) \cdot O \cdot NO$.

L'esperienza ha confermato la previsione; facendo agire a freddo, in soluzione alcoolica, due molecole di indolo ed una di tetranitrometano avviene principalmente la seguente reazione:



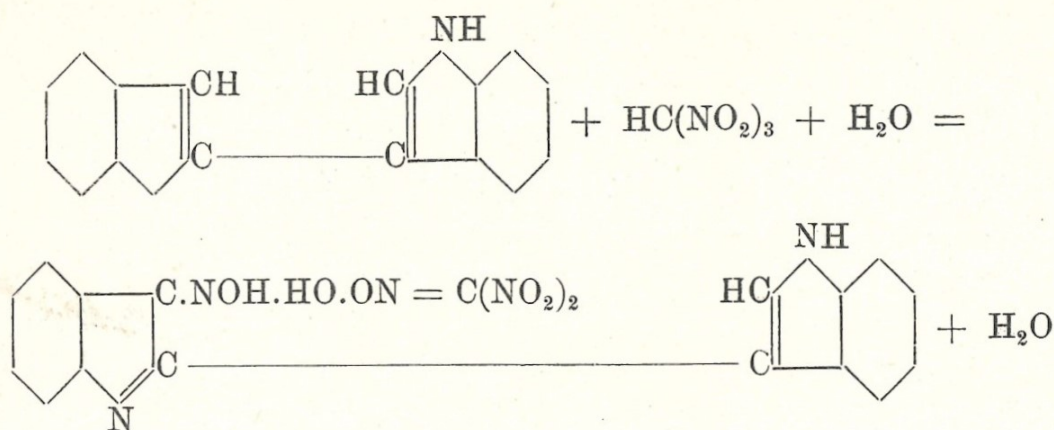
cioè si forma il nitroformiato del nitrosindolo di Nencki (identico con il nitroformiato d'isonitroso α , β diindolile) che si separa quasi totalmente e allo stato di purezza dalla soluzione raffreddata a circa 0° , con una resa di oltre il 70 % del teorico.

La sua formazione avviene per la simultanea azione esercitata dal tetranitrometano nella formula (II) come nitrante e come ossidante:



⁽⁶⁾ Gazz. chim. ital., 63, 898 (1933).

⁽⁷⁾ Ber., 52, 400 (1919).



Sostituendo al tetranitrometano l'ipoazotide sciolta in acido nitrico, come si opera per ottenere la reazione colorata, il meccanismo d'azione deve essere lo stesso.

A meglio chiarire questa reazione studierò l'azione del tetranitrometano sugli indoli sostituiti.

PARTE SPERIMENTALE

1. — *Identificazione dell'isonitroso α , β diindolile nel precipitato rosso che si forma trattando una soluzione acquosa di indolo con acido nitrico fumante.*

Il precipitato rosso ottenuto secondo le indicazioni di Nencki (l. c.) venne trattato con soluzione di KOH al 5 % nella quale si sciolse per la maggior parte, colorando il liquido in giallo arancio; la soluzione alcalina sottoposta alla corrente di CO₂ dette un precipitato rosso mattone, che dopo prolungato lavaggio con acqua ed essiccamento a 100° si sciolse in H₂SO₄ concentrato con colorazione verde-azzurro, mentre la parte che non si era disciolta nella soluzione di KOH dava una colorazione rosso violaceo intenso.

Il precipitato rosso mattone sotto questo aspetto si comportava, dunque, come l'isonitroso α , β diindolile; tuttavia, invece che a 242° fuse con decomposizione a 220-222°, cominciando già da 170° ad alterarsi nel colore e nella consistenza.

Visto che con una cristallizzazione dall'alcole non si aveva alcun cambiamento, si pensò di purificare il prodotto attraverso il cloridrato e a tale scopo si disciolse a caldo in alcole diluito addizionato con acido cloridrico. Raccolto il composto, separatosi per raffreddamento in massa fioccosa rosso amaranto con riflessi metallici, infusibile, se ne decompose una parte con ammoniaca concentrata, nella quale si disciolse solo scarsamente. La polvere rossa ottenuta, dopo lavaggio con acqua ed essiccamento a 100°,

questa volta fuse con decomposizione a 225-226° senza che innanzi apparisse alcun indizio di alterazione.

Risultato identico si ebbe da un'altra porzione del cloridrato, da cui si mise in libertà la base per soluzione in KOH al 5 %, filtrando e saturando con CO₂.

Mescolando il prodotto con un campione d'isonitroso α , β diindolile che fondeva con decomposizione a 238°, il p. f. salì a 235-36°.

Più esattamente si pervenne all'identificazione mediante il diacetil-derivato, che fuse esattamente a 215° anche se miscelato a parti eguali con un campione.

2. — *Preparazione dell'isonitroso α , β diindolile per azione del tetranitrometano sull'indolo.*

In una soluzione raffreddata a circa 0° di g 1,8 (2 mol.) di indolo in cm³ 10 di alcole a 92°, si fece gocciolare una soluzione egualmente raffreddata di g 1,5 (1 mol.) di tetranitrometano in 5 cm³ di alcole. Apparve subito, con aumento di temperatura, una colorazione rosso-granato che divenne molto intensa. Lasciando il tutto in frigorifero, dopo circa 6 ore cominciò a formarsi un deposito cristallino che trascorse 48 ore non accennava più ad aumentare. Venne raccolto alla pompa e lavato due volte con alcole raffreddato a 0°; dopo asciugamento all'aria pesava g 2,3. La resa non cambiò sensibilmente usando una molecola d'indolo ed una di tetranitrometano, che si riebbe in buona parte inalterato.

Il medesimo prodotto si ottenne, anche, agendo in presenza di piridina, ma con lo svantaggio della sua difficile separazione dal nitroformiato di questa base, precipitato insieme. Con il processo descritto si ebbe il nitroformiato di isonitroso α , β diindolile allo stato di purezza: cristalli colore amaranto con riflessi metallici; sebbene il prodotto si disciolga poco in alcole freddo ne colora tuttavia intensamente la soluzione; quasi del tutto insolubile in etere, viene da questo precipitato dalle soluzioni alcooliche.

La sostanza senza mutare di aspetto si altera continuamente emettendo vapori, che inazzurriscono le cartine alla salda d'amido iodurata, ed inoltre una sostanza gialla molto volatile; frattanto perde la proprietà, che mostra appena preparata, di disciogliersi in H₂SO₄ conc. con una magnifica colorazione verde-azzurra; invece si discioglie con colore rosso violaceo. L'alterazione implica principalmente la distruzione del nitroformio; però, anche una parte dell'isonitroso α , β diindolile si trasforma in un composto insolubile negli idrati alcalini.

Per passare dal nitroformiato alla base α , β diindolica si può trattarlo con KOH al 5 %: dal prodotto di recente preparazione si ha una

soluzione intensamente colorata in rosso arancio ed un precipitato pesante giallo di nitroformiato di potassio. Filtrando e trattando la soluzione con CO_2 si forma un precipitato microcristallino di colore rosso geranio mentre la soluzione rimane di colore giallo, causa un contenuto di nitroformiato alcalino; il precipitato ben lavato con acqua ed essiccato a 100° fonde con decomposizione a $240-241^\circ$.

Essendo il composto quasi insolubile in ammoniaca diluita 1:1, si può rapidamente ottenerlo dal sale, triturando questo in detta miscela, raccogliendo dopo alcuni minuti e lavando con acqua: si ricava con i caratteri già detti. Questo secondo metodo è da preferire al primo.

Si può migliorare il p. f. dei due preparati sino a portarlo a 242° , con una cristallizzazione dall'alcole.

La sua identificazione con il composto di Schmitz-Dumont fu fatta tenendo conto delle proprietà fisiche, della colorazione verde azzurra che dà con acido solforico e soprattutto per diretto confronto con un campione espressamente preparato con il processo del detto A. (l. c.); furono anche preparati il diacetilderivato ed il prodotto di riduzione $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (amino α , β diindolile) da lui descritti.

RIASSUNTO

Per spiegare il meccanismo secondo il quale si compie, nella reazione di Nencki, l'unione di due residui indolici per azione degli ossidi nitrosi, ho fatto reagire il tetranitrometano sull'indolo ottenendo l'isonitroso α , β diindolile.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.
