

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.
1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Chimica. — *Sopra alcuni prodotti di condensazione dei pirroli* (1). Nota di G. PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto da gran tempo che scaldando il pirrolo con acidi minerali diluiti, si ottiene il cosiddetto *rosso di pirrolo*, che è una polvere rossa di composizione variabile, che si origina dalla condensazione di più molecole di pirrolo con eliminazione di ammoniacca.

Così pure è noto, che facendo passare acido cloridrico gassoso in una soluzione eterea di pirrolo, dopo alquanto tempo si separa il cloridrato del tripirrolo (C_3H_5N)₃ ed è notevole che questo corpo scaldato a 300° si decompone in ammoniacca, pirrolo e indolo (2).

Analogo comportamento si osserva nei pirroli alchilati. Queste condensazioni conducono dai pirroli agli indoli, e Dennstedt recentemente trovò che il pirrolo si può facilmente convertire in indolo a mezzo dell'acido solforico direttamente.

La presenza in natura di tanti corpi che contengono il nucleo pirrolico ci fa certi, che i pirroli sono capaci di condensarsi anche in altre guise e in dipendenza della loro costituzione e dei metodi impiegati. Credetti perciò opportuno intraprendere una ricerca sistematica atta a chiarire questi processi che debbono avere somma importanza per la genesi dei prodotti naturali, alcuni dei quali di sommo interesse, come sembrerebbe, ad esempio, la formazione della urobilina dall'emopirrolo e quella di alcaloidi, delle sostanze coloranti del sangue e dei corpi clorofilliani.

Le ricerche che pubblico sono i primi saggi dei risultati ottenuti.

Esse hanno per punto di partenza lo studio di una reazione già osservata in questo laboratorio.

Zanetti e Cimatti (3) riducendo l' α . α' -dimetilpirrolo con polvere di zinco ed acido acetico ottennero, invece della α . α' -dimetilpirrolina che si attendevano, una base della composizione $C_{12}H_{17}N$, la quale evidentemente prende origine non da una semplice idrogenazione, ma bensì ancora dalla contemporanea condensazione di due molecole del suddetto pirrolo.

Fu mia prima cura di convalidare la sua composizione, ed infatti facendo passare nella sua soluzione eterea dell'acido iodidrico gassoso ne ottenni un bel iodidrato, che cristallizza dall'alcool assoluto in prismi incolori, che a 270° non fondono ancora e che all'aria umida diventano

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Dennstedt e Zimmerman, Ber. deutsch. chem. Gesell. 21, 1478; Dennstedt e Voigtländer, ibid. 27, 476; Dennstedt, ibid. 21, 3429.

(3) Ber. deutsch. chem. Gesell. 30, 1588.

verdicci. La sua composizione corrisponde alla formola $C_{12}H_{17}N$. NI. Questo processo si può spiegare così: dapprima il dimetilpirrolo per azione dell'acetato di zinco si idrolizza e l'acetilacetone formatosi si condensa con una molecola di dimetilpirrolo ancora inalterato, formando un corpo $C_{12}H_{15}N$, il quale soggiace alla riduzione e dà la base $C_{12}H_{17}N$.

La dimostrazione più diretta di questa ipotesi doveva aversi condensando il dimetilpirrolo simmetrico con acetato di zinco in soluzione acetica. Bollendo infatti per 23 ore il α . α' -dimetilpirrolo con acetato di zinco e distillando il prodotto al vapor acqueo previa neutralizzazione, ho ottenuto un corpo cristallino in squamette, ma in quantità troppo piccole per essere studiato, vista anche la sua facile decomponibilità all'aria che lo arrossa rapidamente e lo resinifica.

Coll' α - β' -dimetilpirrolo, invece, questa reazione si compie assai più facilmente. Da esso si forma una base della composizione $C_{12}H_{15}N$.

Si bolle il dimetilpirrolo con acido acetico al 90 % e polvere di zinco a ricadere per tre giorni consecutivi; si decanta il liquido bollente dalla polvere di zinco rimasta inalterata e si distilla l'acido acetico nel vuoto. Il residuo si satura con potassa e si distilla a vapore. Insieme a poco dimetilpirrolo inalterato passa una sostanza che si condensa nella canna del refrigerante e nel raccoglitore. Essa viene raccolta per filtrazione e seccata rapidamente nel vuoto su acido solforico. Cristallizzata ripetutamente dall'alcool assoluto si ha in aghi incolori che fondono a 74°.

L'analisi e la determinazione crioscopica del peso molecolare fatte in benzolo, dimostrano che le compete la formola $C_{12}H_{15}N$.

Questo nuovo composto all'aria assume una colorazione verde, è basico: a freddo non reagisce col joduro di metile, non dà le reazioni dei pirroli con isatina e col fenantrenchinone; assai debolmente e in modo incerto la reazione del fuscello d'abete.

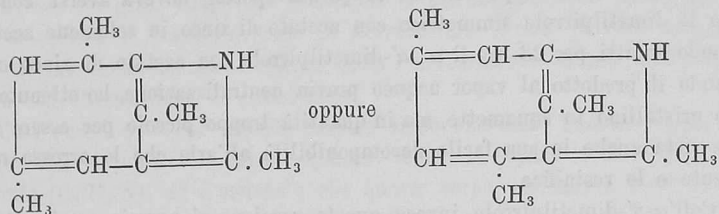
Non dà con acido ossalico anidro la reazione degli indoli di Angeli. Il suo cloroaurato dà degli aghi o dei prismi giallo-chiari; fonde a 109° ed ha corrisposto all'analisi. Il cloroplatinato si presenta in cristalli aranciati e fonde con decomposizione a 213°.

Come si vede nelle identiche condizioni il dimetilpirrolo simmetrico e il dimetilpirrolo asimmetrico si comportano differentemente. Il primo viene condensato e ridotto, il secondo solo condensato. La stessa base $C_{12}H_{15}N$ sopradetta si ottiene infatti condensando il dimetilpirrolo asimmetrico con acetato di zinco; anzi questo è il metodo migliore per ottenerla. Si scaldano per 24 ore a ricadere gr. 5 di dimetilpirrolo asimmetrico, gr. 150 di acido acetico al 90 % e gr. 10 di ossido di zinco. La base si separa come è detto sopra. La reazione avviene secondo la seguente equazione:



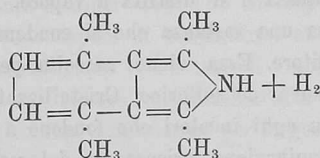
e si può interpretare nel senso che l' α - β' -dimetilpirrolo si idrolizza dapprima in metillevulinaldeide e questa si condensa col pirrolo ancora inalterato, con eliminazione di acqua.

Le formole che si possono assegnare a questa nuova base sono le seguenti:



e allo stato attuale è ben difficile dire quale delle due sia la più probabile.

Mentre per la base di Zanetti e Cimatti, lasciando impregiudicata la questione dell'idrogenazione, si può assumere la seguente formola:



Secondo quanto è stato detto, era prevedibile che i pirroli potessero dare prodotti simili di condensazione coll'acetonilacetone. Essi si ottengono realmente.

Condensazione del pirrolo con acetonilacetone.

Se si bolle per 40 ore il pirrolo con acetonilacetone in soluzione acetica con acetato di zinco, si cristallizza l'acido acetico ed il pirrolo inalterato nel vuoto, resta un residuo rossastro che distillato al vapor d'acqua dà un prodotto volatile e cristallino, che seccato e cristallizzato dall'etere di petrolio si separa in aghi incolori di odore debole e caratteristico, fusibili a 101°-102°. La sua composizione data dall'analisi corrisponde alla formola $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$; esso si è dunque ingenerato secondo l'equazione:

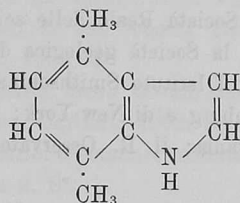


Il nuovo prodotto non ha proprietà basiche, dà la reazione dei pirroli e degli indoli col fuscello d'abete, e in quella coll'isatina solforica in soluzione acetica ad una colorazione violetta. Fusa con acido ossalico anidro, dà

la reazione di Angeli e la massa si scioglie in acido acetico glaciale con colorazione violetta. In soluzione benzolica dà un picrato che cristallizza in aghi rosso-granato.

Conservato a lungo assume un leggero odore indolico.

Queste proprietà fanno presumere che esso sia un corpo indolico e per la sua sintesi è probabile che abbia la formola :

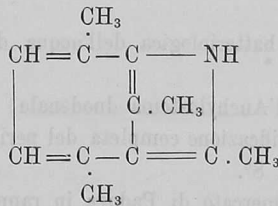


Questa reazione costituirebbe quindi un *passaggio* molto semplice dal *pirrolo ad un indolo*.

Condensazione dell'α-β'-dimetilpirrolo con acetonilacetone.

Due gr. di dimetilpirrolo e 3 gr. di acetonilacetone si scaldano con tre gr. di ossido di zinco in 100 cm. di acido acetico al 90 %. Il residuo della distillazione nel vuoto, distillato al vapor d'acqua, fornisce un prodotto cristallino gialliccio che solidifica nel refrigerante.

Dall'etere di petrolio secco si separa in squamette bianche di splendore setaceo che hanno la composizione C₁₂H₁₅N e fondono a 135°. È un corpo basico che non dà le reazioni pirroliche e dà un cloroaurato giallo-chiaro fusibile a 157° con decomposizione. Probabilmente possiede la formola :



Sono in corso le esperienze atte ad accertare la costituzione dei composti qui descritti e spero di poterle fra breve riferire.

Mi è grato ringraziare i signori dottor F. Cattadori ed E. Tornani pel valido aiuto prestatomi.