

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

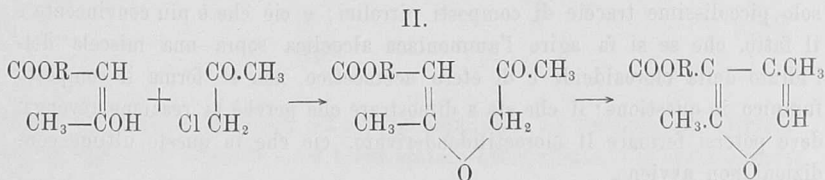
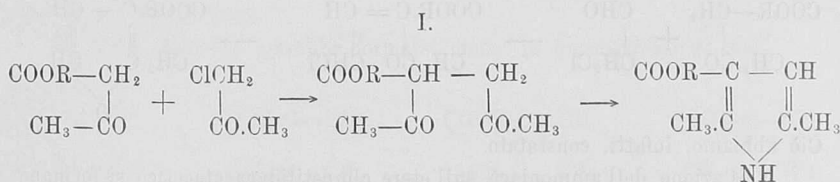
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sintesi di corpi furanici dalla cloroacetaleide* (1)

Nota di G. PLANCHER e S. ALBINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra i metodi sintetici per ottenere corpi furanici e pirrolici, è notevole il metodo di Hantzsch (2), che consiste nell'azione del cloroacetone sull'etere acetacetico in presenza di ammoniaca. Questa reazione dà luogo, come è noto, all'etere dell'acido 2.5-dimetilpirrol-carbonico ed all'etere dell'acido 2.4-dimetil-furandicarbonico (3). Ciò mostra, secondo Feist, che in questa reazione il cloroacetone, per formare il pirrolderivato, reagisce col gruppo metilenico dell'etere acetacetico in modo da dar luogo ad un γ -dichetone (I), e per formare il derivato furanico, invece, reagisce colla forma enolica dell'etere acetacetico, in modo da dar luogo ad un composto intermedio derivato acetonicco di detta forma (II).



Anche la reazione tra il cloroacetone e l'etere acetondicarbonico e ammoniaca dà un furanderivato ed un pirrolderivato in modo perfettamente analogo, quantunque in rapporti quantitativamente inversi: l'etere 2-metilpirrol-4-carbon-5-acetico e l'etere 3-metilfuran-4-carbon-5-acetico (4). Il che varrebbe appunto a stabilire, che la formazione di derivato furanico o pirrolico dipende dai due modi diversi di agire del cloroacetone.

Il desiderio di conoscere di che natura siano realmente i composti intermediari di questa reazione, unito a quello di portare un contributo ai me-

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

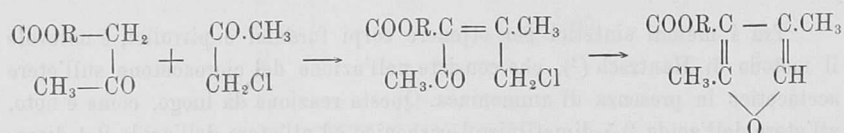
(2) Hantzsch, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXIII. 1474.

(3) F. Feist, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXXV. 1537.

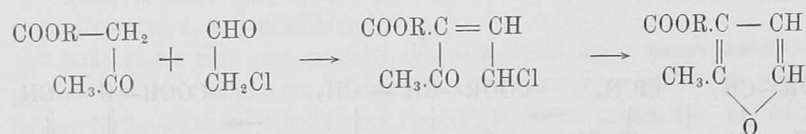
(4) F. Feist, W. Moltz, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXXII, 1766.

todi sintetici di una serie di corpi, come i pirrolici ed i furanici, sempre più importaute, è il movente di questa ricerca.

Supponemmo che la reazione tra il cloroacetone e l'etere acetacetico con ammoniaca, nel caso di formazione di composto furanico, dovesse formularsi così:



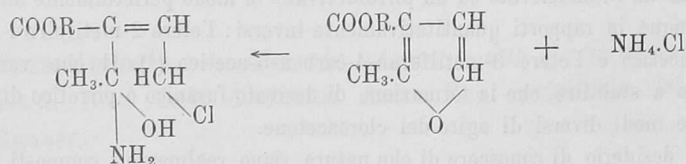
Se tale supposizione era giusta, preparando l'etere cloroetilidenacetacetico (dalla cloroaldeide e dall'etere acetacetico), che corrisponde perfettamente nella serie aldeidica al sopradetto prodotto intermedio ipotetico, e trattandolo con ammoniaca alcoolica, dovevamo ottenere appunto l'etere dell'acido 2-metilfuran-3-carbonico:



Ciò abbiamo, infatti, constatato.

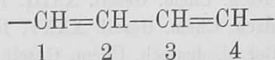
Nell'azione dell'ammoniaca sull'etere cloroetilidenacetacetico si formano solo piccolissime tracce di composti pirrolici; e ciò che è più convincente è il fatto, che se si fa agire l'ammoniaca alcoolica sopra una miscela dell'idrato della cloroaldeide e di etere acetacetico, non si forma il composto furanico in questione; il che sta a dimostrare che perchè la reazione avvenga, deve potersi formare il cloroetilidenderivato, ciò che in queste ultime condizioni non avviene.

In quanto al passaggio dal cloroetilidenderivato a quello furanico, la reazione deve intendersi così:

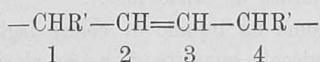


Per ciò che riguarda lo spostamento del doppio legame, esso deve apparire naturale, quando si pensi a questo.

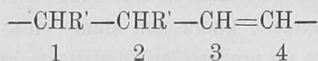
Un sistema atomico:



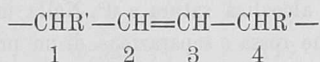
per addizione di due atomi o gruppi monovalenti passa al sistema:



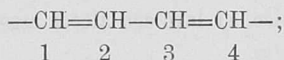
e non già a quello



Inversamente deve avvenire che un sistema

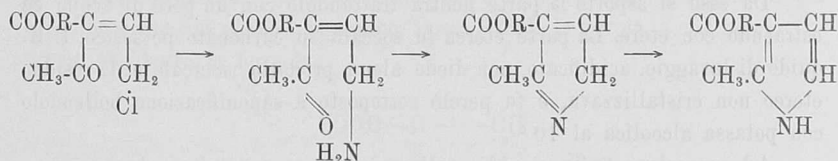


per sottrazione di due atomi o gruppi monovalenti dai carboni 1 e 4 passi al sistema:



come fa nel nostro caso.

Un corpo pirrolico potrebbe formarsi anche in questa reazione così:



Ma la sostituzione del cloro col gruppo amminico, ad esempio nel cloroacetale avviene con difficoltà e nel bromoacetale quasi affatto. Ciò avverrà anche per altri derivati della cloroaldeide; epperò la reazione che fa capo al derivato furanico prevale in modo assoluto su quella del derivato pirrolico.

Invece di adoperare la cloroacetaleide, ci siamo serviti del prodotto greggio, dell'azione dell'acido ossalico anidro sul cloroacetale, che consta dell'idrato $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (1).

L'acido cloroetilidenacetico si ottiene, come il suo corrispondente non clorurato (2), saturando a freddo con acido cloridrico una miscela equimolecolare di idrato di cloroacetaleide ed etere acetico, e lasciandola stare a bassissima temperatura per 24 ore. La sostanza, diluita in seguito, versandola su ghiaccio pesto, a poco a poco abbandona un olio giallo, che si

(1) Natteres, Monatshefte f. Chem. III, 448.

(2) Claisen e Matthews, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXXI, 735. — Ann.d. Chem. 218, 172.

lava con acqua e con soluzione diluita di carbonato sodico in imbuto a robinetto, e si secca con cloruro di calcio fuso.

Si presenta così come un liquido di colore leggermente gialliccio, che trattiene con tenacità piccole quantità di acido cloridrico.

È stato sottoposto a distillazione frazionata a 19-20 mm. di pressione.

Si decompone in parte e finora non siamo riusciti ad averlo puro.

Abbiamo impiegato un prodotto che distillava fra 105°-130°, però per la massima parte passava verso 120° a 19-20 mm., senza ulteriore purificazione.

L'etere cloroetilidenacetico fu chiuso in tubi con dieci volte il suo volume di ammoniacca alcoolica satura a 0°. Nella miscela si ebbe tosto riscaldamento, colorazione rossa e separazione di un precipitato bianco cristallino di cloruro ammonico.

Fu riscaldato per 4 ore a 150° in tubo chiuso. Il contenuto rosso-bruno dei tubi, in cui si trovava un abbondante precipitato cristallino prevalentemente di cloruro ammonico, si lavò con alcool assoluto. L'alcool fu unito al primo filtrato.

Sottoposto il filtrato a distillazione, lasciò un residuo oleoso brunastro, di odore particolare, che dava col fuscello d'abete la colorazione rossa (reazione dei pirroli).

Da esso si asportò la parte neutra trattandolo con un poco di acqua ed estraendo con etere. La parte eterea fu seccata su carbonato potassico. Il liquido di lavaggio, acidificato, non diede alcun prodotto ricercabile. Il residuo eterico non cristallizzava, e fu perciò sottoposto a saponificazione bollendolo con potassa alcoolica al 10 %.

Ad operazione finita si ebbe nella miscela un precipitato bruno.

Distillato l'alcool, si sciolse il residuo in poca acqua e fu sbattuto con etere, per togliere le impurità e la parte non salificata.

La soluzione acquosa, liberata dall'etere con una corrente di anidride carbonica e filtrata dalle resine brune separatasi, fu precipitata con acido solforico diluito e il precipitato ridiscioltto con carbonato sodico.

Riprecipitato frazionatamente con acido solforico diluito, diede nelle prime porzioni un precipitato bruniccio, e in seguito appena colorato in giallo sporco. Fu separato per filtrazione.

L'etere estrasse dal filtrato ulteriori quantità di acido meno puro.

L'acido precipitato era solubile discretamente in acqua fredda e più nell'acqua calda; solubile in alcool, etere, etere di petrolio ed acido acetico.

Ricristallizzato dall'acqua, si ebbe quasi bianco; fonde a 102°-103°.

Non dà più la reazione del fuscello d'abete. La ricerca dell'azoto diede risultati negativi.

Presenta una colorazione verde (reazione dell'indofenina) coll'isatina solforica, come compete ad un derivato furanico.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_6O_3$
I.		II.	
C	57,36	57,47	C 57,14
H	5,01	4,98	H 4,80

La determinazione del peso molecolare:

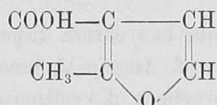
	concentr.	abbass.	peso molecolare trovato	peso molecolare calcolato per $C_6H_6O_3$
I.	0,689	0°,23	117	126
II.	0,152	0°,50	119	

Ne fu fatto il sale d'argento che diede all'analisi i seguenti numeri:

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_6H_6O_3$
46,28	46,35

Tutto quindi ci porta a credere, che nell'azione dell'ammoniaca sull'etere cloroetilidenacetacetico si sia formato l'etere metilfurancarbonico, da cui per saponificazione con potassa potemmo avere l'acido in parola, a cui perciò dovremo attribuire la formola:



di acido silvanocarbonico.

Esso è il secondo acido metilfurancarbonico conosciuto, poichè è già noto l'acido α -metilfuran- α' carbonico (1).

Scaldato da solo distilla in parte e si condensa nelle pareti fredde del tubo.

Una piccola porzione scaldata con carbonato potassico secco, dà dei vapori che si condensano sulle pareti del tubetto solo in parte e che dovrebbero essere di silvano o α -metilfurano che bolle a 65° (2).

Lo studio viene proseguito in questo laboratorio nel senso di definire meglio questa reazione ed i suoi prodotti, e di generalizzarla estendendola ad altri corpi oltre l'etere acetacetico.

(1) Hill, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXII, 608.

(2) Atterberg, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XIII, 879; Harries, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. XXXI, 38.