

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



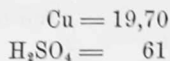
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

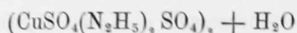
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

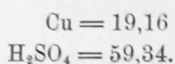
per la quale si ha:



ma sarebbero più in accordo coi calcolati corrispondenti ad una formula doppia con una molecola di acqua in più, cioè:

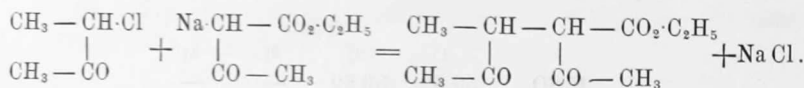


per la quale si avrebbero le seguenti percentuali:



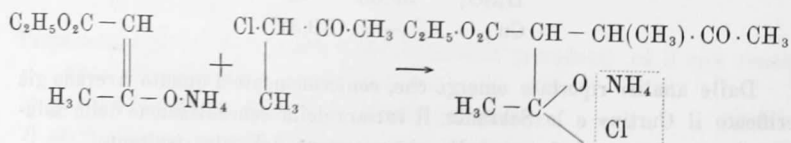
Chimica. — *Sulla sintesi del 2·3·5-trimetilpirrolo* (1). Nota di G. KORSCHUN, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Facendo agire il metil- α -cloroetilchetone sull'etere sodioacetacetico si forma l'etere α - β -diaceto-n-butirrico (etere metilacetoniacetacetico).



Per azione dell'ammoniaca su questo composto, si produce l'etere dell'acido 2·3·5-trimetilpirrol-4-carbonico. Lo stesso etere pirrolico si forma anche col metodo di Hantzsch (2), cioè per azione dell'ammoniaca sopra la miscela di etere acetacetico e del metil- α -cloroetilchetone.

F. Feist (3) suppone che le sintesi pirroliche col metodo di Hantzsch si possano spiegare colla formazione intermedia di composti di costituzione analoga a quello soprascritto (4).



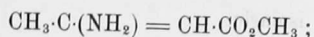
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.

(2) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 23, 1474 (1890).

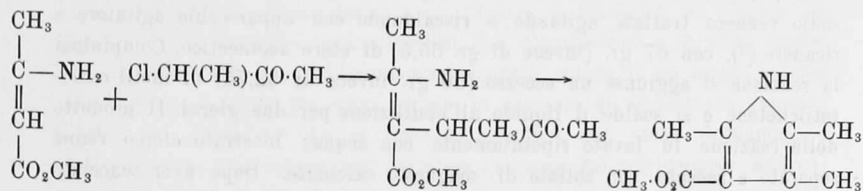
(3) Ibid. 35, 1537 (1902).

(4) Io pure ero presso a poco di questa opinione. Ibid. 37, 2197 (1904).

Però, facendo agire l'ammoniaca sopra una miscela dell'etere metilico dell'acido acetacetico e del metil- α -clorettilchetone, a freddo si forma solo l'etere metilico dell'acido β -amminocrotonico

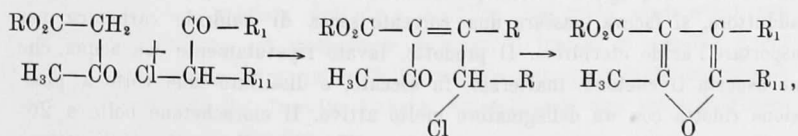


e soltanto riscaldando la miscela si ottiene il derivato pirrolico corrispondente. Questo fatto non s'accorda colla ipotesi di F. Feist, giacchè non è probabile che l'etere amminocrotonico, per riscaldamento circa a 100° con ammoniaca, dia luogo alla formazione di etere acetacetico o eventualmente del corpo $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONH}_2) = \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$. Di conseguenza la reazione deve essere spiegata collo schema di Hantzsch (1), che è il seguente:

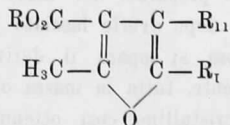


Anche impiegando l'etere etilico dell'acido acetacetico è necessario riscaldare coll'ammoniaca per avere buoni rendimenti di derivato pirrolico; è quindi probabile che anche in questo caso la formazione del derivato pirrolico avvenga secondo lo schema di Hantzsch.

Secondo le ricerche di F. Feist (2) era d'aspettarsi che nella sintesi col metodo di Hantzsch si formasse oltre al derivato pirrolico, anche il derivato furanico. I derivati furanici secondo G. Plancher e S. Albini (3) si formano secondo lo schema seguente:



mentre nella sintesi dall'etere sodioacetacetico ed un clorochetone si ottiene il derivato furanico



(1) Vedi anche M. Conrad e W. Epstein (Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 20, 3052, (1887).) che hanno preparato una serie di derivati $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) = \text{CR} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ dal composto $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}_2) = \text{CNa} - \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ coi ioduri alcoolici.

(2) Loco citato.

(3) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° sem. pag. 40.

In questo caso speciale essendo $R_1 = R_{11} = CH_3$ i due derivati furanici sono identici. Siccome io spero in seguito di poter preparare più comodamente il furanderivato dall'etere diacetobutirrico, nel caso presente mi sono risparmiato il lavoro di isolarlo.

Saponificando l'etere trimetilpirrolocarbonico, si ottenne il 2-3-5-trimetilpirrolo.

Parte sperimentale.

L'etere diacetobutirrico fu preparato in modo analogo a quello con cui J. Ossipoff ed io ottenemmo l'etere diacetopropionico (1). Grammi 12,5 di sodio ($1/2$ grammimolecola) finamente tagliuzzato, posti nell'etere seccato sul sodio vennero trattati, agitando e riscaldando con apparecchio agitatore a ricadere (2), con 67 gr. (invece di gr. 65,5) di etere acetacetico. Compiutasi la reazione si aggiunse un eccesso (60 gr. invece di 52,75) di metil- α -cloretichetone e si scaldò il liquido all'ebullizione per due giorni. Il prodotto della reazione fu lavato ripetutamente con acqua; lo strato eterico venne separato e seccato con solfato di magnesio calcinato. Dopo aver scacciato l'etere per distillazione, il residuo fu distillato a pressione ridotta, e fu così isolata una frazione, che bolliva entro pochi gradi.

Pel momento il prodotto non venne analizzato.

Il metil- α -cloretichetone impiegato, era stato ottenuto col metodo Dèmètre-Vladesco, da me alquanto modificato (3): Il metiletichetone raffreddato fortemente venne saturato con cloro secco fino a che l'aumento di peso del recipiente in cui era contenuto, e di quello in cui si faceva assorbire dall'acqua distillata l'acido cloridrico svoltosi, raggiungeva l'80 % del peso del chetone impiegato. Contemporaneamente al cloro e per lo stesso tubo adduttore, si faceva passare una corrente secca di anidride carbonica per asportare l'acido cloridrico. Il prodotto, lavato ripetutamente con acqua, che ne asporta il chetone inalterato, fu seccato, e distillato due volte a pressione ridotta con un deflegmatore molto attivo. Il clorochetone bolle a 26° a 18 mm., a 32° a 40 mm. e a 116° a 770 mm. di pressione. Si ottiene il 55 % del rendimento teorico.

L'etere diacetobutirrico preparato nel modo sopradetto reagisce lentamente coll'ammoniaca. Solo dopo averlo lasciato per giorni e giorni in contatto con ammoniaca acquosa, si separa il derivato in forma cristallina. Scaldandolo invece leggermente, tutta la massa oleosa in breve tempo si fa solida. Il corpo gialliccio, cristallino, così ottenuto, viene cristallizzato tre volte dall'alcool diluito ed altrettante dall'etere di petrolio, dopo di che si

(1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35,635; Chem. Central-Blatt. (1903), II, 1281.

(2) G. Plancher, Gazz. Chim. It., XXXIII-1-512.

(3) Bull. Soc. chim. de Paris, 3^me Serie, 76, 404, 807 (1891).

presenta in una massa filamentosa di cristalli aghiformi. Fonde a 101,5°-102,5°.

Grammi 0,2026 di sostanza diedero gr. 0,4914 di CO₂ e gr. 0,1546 di H₂O
 " 0,2812 " " cc. 18,8 di N a 11° e 758 mm.

C₁₀H₁₅NO₂ Calcolato % C — 66,23 ; H — 8,36 ; N — 7,75
 Trovato " " — 66,15 ; " — 8,48 ; " — 7,93

È poco solubile in acqua, alquanto in ligroino ed etere di petrolio; negli altri solventi comuni è assai solubile. È volatile al vapore d'acqua, e scaldato con calce viva dà dei vapori che arrossano in modo ben distinto il fuscello di abete intriso in acido cloridrico.

Per ottenere lo stesso derivato col metodo di Hantzsch ho operato nel modo seguente: Quantità equimolecolari del clorochetone e di etere acetacetico vengono posti con dell'ammoniaca acquosa satura in un ampio pallone e riscaldati a ricadere per circa un'ora in corrente di ammoniaca gassosa; bisogna fare attenzione che il derivato pirrolico, che viene formandosi e viene trasportato dai vapori, non ostruisca la canna del refrigerante. Raffreddandosi, la massa oleosa diventa cristallina e dalla soluzione acquosa sottostante si separano pure dei cristalli. La massa bruna cristallina viene separata per filtrazione e distesa su piastre porose per separarla dall'olio di cui è intrisa. Quindi, viene cristallizzata dall'etere di petrolio. Si ottiene il 26 % e più del rendimento teorico. Quando la massa oleosa, in operazioni mal riuscite, non diventa cristallina nemmeno dopo lungo riscaldamento, si distilla al vapor d'acqua fino a chè nella canna del refrigerante comincia a solidificarsi della sostanza. A questo punto il contenuto del pallone, raffreddato, si solidifica e lo si può purificare come è detto sopra.

Agitando una miscela dell'etere metilico dell'acido acetacetico con metil- α -cloretilechetone ed ammoniaca acquosa, il liquido si riscalda e per raffreddamento depone dei grossi cristalli, che allo stato greggio danno, appena distinta, la reazione del fuscello d'abete. Cristallizzati due volte dall'etere di petrolio fondono a 82°-84°.

Gr: 0,1538 di sostanza diedero gr. 0,0992 di H₂O e gr. 0,2622 di CO₂
 " 0,1494 " " " 0,1040 " " 0,2890 "
 " 0,1422 " " " 0,0988 " " 0,2752 "
 " 0,1607 " " cc. 16,5 di N a 7° e 761 mm. (13°)
 " 0,2450 " " " 24,9 " a 7° e 765 mm. (13°)
 C₅H₉NO₂ Calcolato % C — 52,12 H — 7,90

Trovato " " 52,65; 52,76; 52,78. " 8,11; 7,74; 7,72.
 N — 12,19
 " 12,39; 12,31.

Dai risultati analitici e dal punto di fusione si deduce che la sostanza è l'etere metilico dell'acido β -amminocrotonico probabilmente commisto a piccole quantità di derivato pirrolico.

Se invece la miscela dell'etere metilico dell'acido acetacetico e del clorochetone coll'ammoniaca, viene scaldata in corrente di ammoniaca, nel modo anzidetto, la reazione conduce al derivato pirrolico corrispondente. In questo caso per avere un derivato cristallizzabile, ho dovuto ricorrere alla distillazione col vapor d'acqua, essendo riuscite insufficienti le piastre assorbenti di porcellana. Cristallizzato ripetutamente dall'alcool diluito, fonde a 125°-126°. All'analisi corrisponde all'etere metilico dell'acido trimetilpirrolcarbonico

Gr. 0,2343 di sostanza diedero gr. 0,5562 di CO₂ e gr. 0,1710 di H₂O
" 0,3037 " " " cc. 21,1 di N a 11° e 771 mm. (15°).

C₉H₁₃N Calcolato % C — 64,61; H — 7,85; N — 8,46
Trovato " — 64,74; " — 8,11; " — 8,37

La sostanza è quasi insolubile in ligroino, etere di petrolio ed acqua, molto solubile negli altri solventi.

L'etere etilico dell'acido 2-3-5-trimetilpirrol-4-carbonico non si saponifica che in minima parte con potassa alcoolica bollente, perciò si tentò di saponificarlo in tubi chiusi. Al di sotto di 110° sembra che la sostanza non venga attaccata; sopra questa temperatura viene, benchè lentamente, saponificata. Fu scaldata per 50 ore a 120°-125°; anche dopo questo trattamento restano piccole porzioni di etere non saponificato.

L'acido, che così si forma, a queste temperature non è stabile ed elimina anidride carbonica. Perciò si ottiene, in sua vece, il trimetilpirrolo libero; per separare il quale si opera nel seguente modo: Si diluisce il contenuto dei tubi con tre volumi di acqua con che si separò uno strato oleoso ed un precipitato cristallino. Lo strato oleoso fu separato, e quello acquoso, dopo filtrazione dei cristalli, estratto con etere. L'estratto etero unito all'olio separato come in seguito frazionato con deflegmatore a pressione ridotta, ed indi a pressione ordinaria in corrente lenta di idrogeno secco. Passò sotto forma di olio quasi incolore a 180° e 768 mm. (12°); a 14-15 mm. bolle a 75°-76°.

Gr. 0,1528 di sostanza diedero gr. 0,4302 di CO₂ e gr. 0,1423 di H₂O
" 0,1615 " " " cc. 17,2 di N a 11° e 771 mm. (13°)

C₇H₁₁N Calcolato % C — 76,96; H — 10,21; N — 12,85
Trovato " — 76,78; " — 10,35; " — 12,81.

Il rendimento è piuttosto scarso giacchè nella saponificazione avviene] una considerevole resinificazione.

Il 2-3-5-trimetilpirrolo da me ottenuto è il primo C-trimetilpirrolo ben conosciuto. Ciamician e Dennstedt⁽¹⁾ hanno isolato dall'olio animale di Dippel una miscela di omologhi del pirrolo che corrispondono alla composizione del trimetilpirrolo, ma non poterono separarne i singoli isomeri. Anche L. Knorr⁽²⁾ distillando a secco l'acido 2-5-dimetilpirrol-4-carbon-3-acetico, ottenne un olio rosso, che ha le proprietà degli omologhi del pirrolo ed è probabilmente il 2-3-5-trimetilpirrolo; però non poté nè purificarlo, nè farne l'analisi.

Fisiologia vegetale. — *Sull'accrescimento in grossezza delle foglie persistenti di alcune Conifere.* Nota preventiva del dott. DOMENICO DI PERGOLA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Per la mia tesi di laurea eseguita nell'Istituto Botanico diretto dal prof. R. Pirotta ho iniziata una serie di osservazioni intorno ai cambiamenti che avvengono nella struttura delle foglie delle piante sempre verdi, collo scopo principale di conoscere quali rapporti esistano fra questi cambiamenti e l'età della foglia.

Rivolsi anzitutto la mia attenzione al gruppo delle Conifere, tra le quali ho potuto esaminare esemplari adulti di specie, le foglie delle quali durano in vita da tre a quindici anni, e precisamente:

Torreya californica (Torr.) della famiglia *Taxaceae*, con foglie di uno a tre anni.

Podocarpus nereifolia D. Don, della famiglia *Taxaceae*, con foglie di uno a quattro anni.

Dammara australis Lamb., della famiglia *Araucariaceae* con foglie di uno a dodici anni, e

Araucaria Bidwillii Hook. pure della famiglia *Araucariaceae*, con foglie da uno a quindici anni.

Procedendo allo studio comparativo delle foglie di uno stesso ramo nei diversi individui della medesima specie che ebbi a mia disposizione, ho potuto constatare che *ha sempre luogo un aumento nello spessore della foglia e che esso è graduale dal primo agli ultimi anni.*

Siffatto aumento di spessore è dovuto a due ordini di cause, cioè:

- 1° *ad aumento nel numero degli elementi istologici;*
- 2° *ad accrescimento notevole in lunghezza delle cellule del tessuto a palizzata,* che si mantiene sempre invariato per il numero delle cellule.

⁽¹⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. 14, 1338 (1881).

⁽²⁾ Ibid. 19, 49 (1886).