

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

troppo basso per una *Centrolite*, per la quale Dana ed Hintze danno 6,19 per la specie americana, tacendosi dal Dana il peso specifico per la provenienza svedese, per la quale il Flink dà 6,068 offrendo la durezza = 5.

Nel tubo chiuso si vede un leggero appannamento, senza però formazione di gocce d'acqua. Sul carbone fonde facilmente in vetro nero, dapprima bolle, si gonfia, ma cessato il bollire si restringe in globulo nero, vedendosi chiaramente l'aureola gialla dell'ossido di piombo: attorno all'aureola gialla v'è un'aureola bianca. Schiacciando in un mortaino il globuletto, ottenuto alla fiamma riducente, si vedono striscie di piombo metallico, che si ottiene più facilmente colla soda sul carbone. Col borace la perla è rossastra a caldo, violetta a freddo. Col sal di fosforo la perla è giallognola a caldo e bianca a freddo, mostrandosi solo la reazione del ferro, però con un residuo bianco non fuso, che è la silice: col nitro la perla diviene violetta, ma opaca; arroventandola fortemente perde il violetto, diviene gialla a caldo e verdastria a freddo, quando si sia adoperato molto nitro; con poco nitro invece la perla è gialla a caldo e bianca a freddo.

Nell'acido nitrico concentrato si scioglie in parte, dando una soluzione nera con separazione d'ossido di manganese e silice: coll'acido cloridrico, particolarmente a caldo, si mette in libertà del cloro, che si vede e si sente.

Pei caratteri chimici si accorda la nostra sostanza colla *Centrolite* del Chili; ne differisce alquanto da questa e da quella di Svezia pel modo di presentarsi, per la durezza, pel peso specifico, e nella composizione chimica per essere la nostra più ricca in piombo e più povera in ferro ed in calce, oltrechè per contenere dell'acqua e tracce di magnesia.

Chimica. — *Trasformazioni dei nitrosopirroli* (1). Nota di FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Per completare le ricerche, iniziate tre anni or sono col prof. Angeli (2), sull'azione dell'idrossilammina sui nitrosopirroli, ho creduto opportuno studiare il comportamento, rispetto a questo reattivo dei nitrosoderivati del pirrolo, metilfenilpirrolo, difenilpirrolo e trifenilpirrolo, allo scopo di chiarire la struttura del nitrosopirrolo e di determinare l'influenza esercitata sulla stabilità dell'anello pirrolico dalla posizione e dalla natura dei radicali sostituenti.

Nitrosopirrolo.

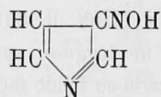
Al nitrosopirrolo preparato sei anni or sono (3), per azione del nitrito

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

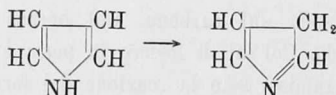
(2) Angeli, Angelico e Calvello, *Accad. Lincei* 1902, vol. XI, 2° semestre, pag. 16.

(3) Angeli e Spica, *Gazz. chim.* 29-I-500 (1899). — Spica Angelico, *Gazz. chim.* 29, II, 49 (1899).

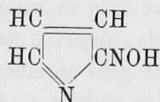
d'amile sul pirrolo in presenza di etilato sodico fu assegnata fin d'allora la struttura:



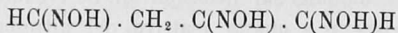
giacchè non era improbabile che l'isonitrosopirrolo derivasse da una forma tautomera del pirrolo



analogamente a quanto si era osservato per gl'indoli aventi libero il posto in β . Però se questo può ammettersi nel caso di pirroli o d'indoli sostituiti in α , non può escludersi, che, nel caso del pirrolo, in cui tutti i posti sono liberi, l'idrogeno imminico concorra alla formazione del metilene nel posto α e di conseguenza al nitrosopirrolo potrebbe anche spettare la struttura



Per decidere a quali dei due schemi fosse da dare la preferenza, venne studiata l'azione dell'idrossilammina. Infatti dalla prima formula era da aspettarsi una triossima, dalla seconda una diossima o loro derivati. L'esperienza ha confermate le previsioni giacchè trattando con idrossilammina la soluzione alcalina del nitrosopirrolo si arriva ad un composto che contiene tre atomi di azoto e che differisce dalla triossima



per una molecola di acqua in meno.

Questo fatto si verifica anche in altri casi come si vedrà in seguito.

La soluzione acquosa ed alcalina si tratta con eccesso di idrossilammina, si lascia in riposo alcune ore e quando il liquido non si scolora ulteriormente si distilla nel vuoto fino a secchezza.

Il residuo mescolato con bicarbonato di sodio viene estratto ripetutamente con acetone ed evaporando il solvente rimane indietro una massa bruna che cristallizzata più volte dall'acqua, in presenza di nero animale, fornisce aghetti bianchi splendidi che fondono decomponendosi a 248°-250°.

Per la formula $C_4H_5N_3O_2$.

Trovato	C 37,72	H 4,42	N 32,80	32,84	32,76
Calcolato	C 37,80	H 3,92	N 33,07		

Bollita con acido solforico diluito cede idrossilammina.

β -nitrosometilfenilpirrolo.

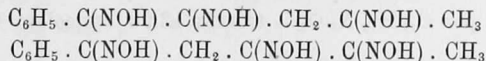
Si operò in maniera analoga, cioè trattando la soluzione acquosa alcalina del nitrosometilfenilpirrolo con forte eccesso d'idrossilammina.

Il liquido dapprima bruno, e dopo un paio di giorni quasi del tutto scolorato, per trattamento con acido acetico separa la triossima che, cristallizzata dall'alcool, si presenta in minuti aghetti bianchi che fondono con decomposizione a 205°.

Per la formula $C_{11}H_{13}N_3O_3$.

Trovato	C 56,22	H 5,80	N 17,60
Calcolato	C 56,17	H 5,53	N 17,87

Per questa triossima sono possibili due formule diverse, a seconda che l'isonitrosogruppo va dalla parte del fenile o del metile, e precisamente



Di fronte ai reattivi si comporta in maniera del tutto analoga alla triossima proveniente dal nitrosodimetilpirrolo⁽¹⁾. Come questa, fornisce un tribenzoilderivato che, purificato dall'alcool, si ha in minuti cristalli che fondono a 156°.

Azoto per $C_{32}H_{25}N_3O_6$, trovato 7,60 calcolato 7,67,

e per breve riscaldamento con acido solforico diluito dà un prodotto che differisce dalla triossima per una molecola d'idrossilammina in meno.

Azoto per $C_{11}H_{10}N_2O_2$, trovato 13,70, calcolato 13,86.

La nuova sostanza cristallizza dal benzolo e si ottiene in laminette colorate lievemente in giallo che fondono a 170°, solubili negli alcali, e per azione del cloruro di benzoile col metodo di Baumann e Schotten fornisce un monobenzoilderivato che dall'alcool si separa in minuti cristalli bianchi. Fonde a 158°-159°.

Azoto per $C_{18}H_{14}N_2O_3$, trovato 9,28 calcolato 9,15.

(1) Angelico e Calvello, Gazz. chim., vol. 34, p. I, pag. 38.

Sottoposta a prolungata azione dell'acido solforico diluito, elimina ulteriormente idrossilammina dando origine ad un composto di natura chetonica che cristallizza dall'alcool in fogliette bianche, che fondono a 105°.

Azoto per $C_{11}H_9NO_2$, trovato 7,66 calcolato 7,56.

La soluzione acetica trattata con acetato di p-nitrofenilidrazina fornisce il corrispondente idrazone, che cristallizzato dall'alcool si presenta in minuti aghetti intensamente colorati in giallo i quali fondono con decomposizione verso 200°.

Azoto per $C_{17}H_{14}N_4O_3$, trovato 17,90 calcolato 17,38.

La triossima riscaldata a lungo con acqua dà origine ad un liquido colorato in bruno che per raffreddamento solidifica. Depurandolo dall'etere del petrolio si ha in piccoli cristalli prismatici che fondono a 88° e che differiscono dalla triossima per una molecola di acqua in meno.

Azoto per $C_{11}H_{11}N_3O_2$, trovato 19,60 calcolato 19,35.

Questa nuova sostanza, per riscaldamento con acido solforico diluito, a sua volta cede idrossilammina, dando un chetone che cristallizzato anch'esso dall'etere del petrolio si presenta in lunghi aghi bianchi che fondono a 95°.

Azoto per $C_{11}H_{10}N_2O_2$, trovato 13,90 calcolato 13,86.

Trattato con p-nitrofenilidrazina, in soluzione acetica, dà il corrispondente idrazone che dall'alcool si separa in sottili aghetti fortemente colorati in giallo e che fondono decomponendosi verso 202°.

Azoto per $C_{17}H_{15}N_5O_3$, trovato 21,20 calcolato 20,77.

β-nitrosodifenilpirrolo.

Questa sostanza fu sottoposta ad analogo trattamento; però la reazione in questo caso procede più lenta ed assieme ad un derivato che differisce dalla triossima per una molecola di acqua in meno, si ottengono altri due corpi, insolubili negli alcali e molto caratteristici. Data la scarsezza del materiale, non è stato possibile studiarli; solo accennerò al fatto che uno è molto solubile in alcool, dal quale solvente si separa in cristalli rossi che sembrano rubini, l'altro meno solubile è giallo, però per sfregamento, o per prolungata ebullizione con alcool, passa in soluzione e concentrando si separa in cristalli rossi simili ai precedenti.

Il derivato anidrico della triossima purificato dal benzolo fornisce bellissimi cristalli rombici lievemente colorati in giallo. (Fonde a 141°-142°).

Azoto per $C_{16}H_{13}N_3O_2$, trovato 15,10 calcolato 15,05.

Dà un monobenzoilderivato che dall'etere petrolico si separa in minuti cristalli bianchi. Fonde a 123°.

Azoto per $C_{23}H_{17}N_3O_3$ trovato 11,10 calcolato 10,99.

Per trattamento a caldo con acido solforico diluito, il derivato della triossima perde idrossilammina dando origine ad un prodotto, probabilmente di natura chetonica, che non ho potuto analizzare per deficienza di sostanza.

β -nitrosotrifetilpirrolo.

Il β -nitrosotrifetilpirrolo per azione dell'idrossilammina a freddo rimane inalterato; se però si pone a ricadere in soluzione acquosa alcoolica, in presenza di alcali, dopo circa un paio di ore il liquido rosso bruno appare scolorato, mentre si separa una sostanza bianca fioccosa che non è altro che aminotrifetilpirrolo.

Il liquido filtrato ed acidificato con acido acetico dà una piccola quantità di sostanza gialla, molto alterabile, e della quale non è stato possibile occuparmi.

Allo stesso aminoderivato si arriva riducendo il nitrosotrifetilpirrolo con polvere di zinco ed acido acetico.

Da ciò ne segue che l'idrossilammina in questo caso agisce soltanto da riducente. Il prodotto si ottiene, cristallizzato dal benzolo, in sottilissimi aghetti bianchi che fondono a 184°-185°.

Per la formula $C_{22}H_{18}N_2$.

Trovato	C 85,55	H 6,38	N 9,13
Calcolato	C 85,20	H 5,80	N 9,03

L'aminotrifetilpirrolo, sciolto in piridina, addizionato della quantità teorica di cloruro di benzoile, dà un monobenzoilderivato che purificato dal benzolo si ha in minuti cristalli che fondono con decomposizione a 123°.

Azoto per $C_{29}H_{22}N_2O$, trovato 6,72 calcolato 6,76.

Trattato con cianato di potassio fornisce la corrispondente urea che cristallizzata, dall'alcool fonde decomponendosi a 238°.

Azoto per $C_{23}H_{19}N_3O$, trovato 11,90 calcolato 11,90.

Dal comportamento dei nitrosopirrioli sostituiti si osserva chiaramente che l'introduzione di radicali fenilici ritarda od ostacola l'idrolisi dell'anello pirrolico, ma d'altra parte la presenza dell'isonitrosogruppo favorisce l'apertura dell'anello; infatti il prof. Ciamician (1) avendo, molti anni or sono, sottoposto ad analogo trattamento i corrispondenti pirrioli liberi, trovò che dal metilfenilpirrolo si hanno soltanto piccole quantità della diossima, mentre il difenilpirrolo ed il trifetilpirrolo rimangono inalterati.

Continuerò lo studio di queste interessanti sostanze.

(1) Ciamician, Gazz. chim., vol. 21, p. I, pag. 245.