

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

tutto l'etere trimetilico impiegato insieme a piccole quantità di un olio resinoso.

Riscaldando invece in tubo chiuso a 150° circa 1 molecola di etere trimetilico con 1 molecola di benzilidrossilamina (1 mol. di cloridrato + 1 mol. di acetato o etilato sodico) sciolti in alcool assoluto, dopo 24 ore aprendo il tubo sfuggì un gas di odore disgustoso e, per svaporamento del liquido alcoolico colorato in bruno, ottenni una massa resinosa bruna dalla quale, per estrazione con ligroina, ricavai buona parte di etere trimetilico inalterato. Dal residuo arrivai a ricavare con acqua una quantità irrisoria (ero partito da quantità non indifferenti di etere trimetilico) di una sostanza solida azotata che con probabilità è il derivato benzilico del prodotto ossipiridonico da me atteso. Infatti riscaldata su lamina di platino rigonfia emanando odore benzilico e fatta bollire con acido cloridrico diluito dà una soluzione che, neutralizzata esattamente, dà colorazione rosso-brunastro con cloruro ferrico.

Tentando di fare avvenire la reazione a temperature più elevate (180-190° per 6-8 ore) la decomposizione del prodotto di partenza è intensissima. All'apertura dei tubi si svolsero quantità di gas molto considerevoli, ed accanto ad una grande quantità di resina bruna pastosa non si riesce a ricavare che tracce di un prodotto solido che nemmeno si presta a saggi qualitativi.

Chimica. — *Sopra gli ammino e diazopirroli* (1). Nota di FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

In una Nota precedente (2) che riguarda l'azione dell'idrossilamina sui nitrosopirroli ho fatto rilevare che, mentre dai nitrosopirroli sostituiti con radicali alifatici si passa facilmente alle triossime od a loro derivati, nel caso in cui i sostituenti sono residui aromatici la stabilità dell'anello pirrolico aumenta col crescere di tali residui tanto che, nel nitrosotrifetilpirrolo l'anello rimane intatto e l'idrossilamina agisce soltanto da riducente, trasformandolo in amminotrifetilpirrolo, che rappresenta il primo amminopirrolo libero che finora si conosca.

Il prof. Ciamician (3), molti anni or sono, riducendo il β -nitropirrilmetilchetone riuscì ad ottenere, sotto forma di cloridrato, l'amminocomposto corrispondente, ma non gli fu possibile avere la base libera, giacchè questa immediatamente si resinifica.

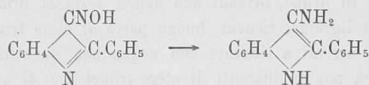
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Questi Rendiconti, V. XIV, 1° sem., pag. 699.

(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. V. XV, pag. 315.

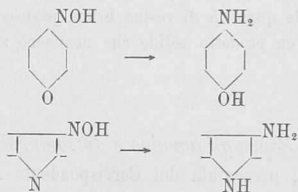
Ora siccome l'idrossilammina reagisce in questo modo, soltanto nel caso del nitrosotrifetilpirrolo, a me interessava di trovare un metodo che permettesse di arrivare, per altra via, allo stesso aminocomposto e che possibilmente fosse di applicazione generale.

Per tal ragione, basandomi sul fatto che dal nitrosifenilindolo per azione dei riducenti si passa all'aminofenilindolo.



ho sottoposto allo stesso trattamento il nitrosotrifetilpirrolo. In tal modo ottenni con ottimo rendimento l'aminotrifetilpirrolo identico a quello ottenuto per azione dell'idrossilammina; tale metodo si può estendere al nitrosodifenilpirrolo.

Questa reazione che permette di trasformare un pirrolo nell'aminoderivato corrispondente, rende sempre più evidente l'analogia di comportamento esistente tra fenoli e pirroli, come meglio risulta dagli schemi:



Alla soluzione alcoolica del nitrosotrifetilpirrolo si aggiunge polvere di zinco e poscia, scaldando a b. m. vi si fa sgocciolare acido acetico diluito con alcool. In tal modo il liquido, dapprima bruno, si scolora ed assume una bella fluorescenza violetta, si filtra rapidamente e per raffreddamento si separa l'aminotrifetilpirrolo quasi bianco; basta cristallizzarlo un paio di volte dal benzolo per averlo puro; si presenta in aghi incolori che fondono con decomposizione a 183-184°.

gr. 0,1542 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 751 mm. (corretta).

In 100 parti:

Trovato
N 9,02

Calcolato per $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$
9,03

Operando nella stessa maniera si prepara l'aminodifenilpirrolo che purificato anch'esso dal benzolo si ha in squamette splendenti colorate lievemente in giallognolo e che fondono a 187-188°.

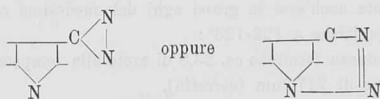
gr. 0,1404 di sostanza diedero cc. 14,9 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 742 mm. (corretta);

» 0,1904 di sostanza fornirono gr. 0,1114 di H₂O e gr. 0,5733 di CO₂.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ₁₀ H ₁₁ N ₂
C	81,88	—	82,00
H	6,44	—	6,00
N	—	12,20	11,96

Rispetto all'acido nitroso si comportano analogamente a quanto era stato trovato nello scorso anno dal prof. Angeli (1) per il caso degli aminoindoli; si ottengono cioè sostanze della forma:



Infatti per tale trattamento si arriva ai *diazopirroli* finora sconosciuti che al pari del diazofenilindolo mostrano un comportamento del tutto diverso dai diazocomposti finora noti; sono così stabili da rimanere inalterati anche all'azione dell'acido solforico concentrato.

L'esistenza di tali derivati diazoici porta una conferma alle vedute teoriche esposte dal prof. Angeli (2) molti anni or sono, riguardo alla proprietà che hanno certi aggruppamenti di imprimere all'amminogruppo la facoltà di fornire diazocomposti.

I diazopirroli sciolti in etere per azione dell'acido cloridrico gassoso danno i rispettivi cloridrati che sono anch'essi stabilissimi. Alla soluzione dell'amminotrifetilpirrolo in acido acetico si aggiunge la quantità teorica di nitrito sodico, sciolto in pochissima acqua, raffreddando con ghiaccio; si neutralizza con soluzione di carbonato sodico e così si separa il diazocomposto.

Il *diazotrifetilpirrolo* cristallizzato da poco benzolo o dall'alcool si ottiene in bellissimi aghi splendenti colorati in rosso bruno che fondono decomponendosi a 158-159°.

gr. 0,1906 di sostanza diedero gr. 0,0825 di H₂O e gr. 0,5728 di C₂O;

» 0,0985 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 737 mm. (corretta).

In 100 parti:

(1) Angeli e D'Angelo. Questi Rendiconti, V. XIII, 1° sem., pag. 258.

(2) Angeli, Gazzetta chimica, XXIII (6), 245.

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{13}N_3$
C	81,96	82,24
H	4,80	4,64
N	— 12,82	13,08

Il cloridrato si presenta in polvere giallognola; si decompone verso 160° . gr. 0,1566 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 750 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{13}N_3 \cdot HCl$
N	11,70	11,72

Il *diazodifenilpirrolo*, che si ottiene nella stessa maniera, purificato dal benzolo si presenta anch'esso in grossi aghi del medesimo colore, che fondono con decomposizione a $122-123^\circ$:

gr. 0,1620 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 747 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3$
N	16,85	17,08

Il diazodifenilpirrolo fornisce anche un cloridrato che si ha pure in polvere giallognola; si decompone verso 173° però la deficienza del materiale non mi permise di analizzarlo.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesio-propile sul piperonal* ⁽¹⁾. Nota di EFISIO MAMELI e di EZIO ALAGNA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le precedenti ricerche di uno di noi sull'azione dell'ioduro di magnesio-etile e di magnesio-etile sull'aldeide piperonica ⁽²⁾ avevano dimostrato l'importanza di questo studio, sia per le diverse sostanze nuove ottenute, come per la interessante via aperta alla sintesi di alcuni prodotti naturali. Tali ricerche avevano inoltre permesso di dare, per la prima volta, dimostrazione diretta di talune formule di costituzione e avevano condotto anche alla esatta interpretazione del comportamento del piperonal nella reazione generale dei composti organo-magnesiaci.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital., 1904, *34*, I, 358; II, 170, 409, Atti Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717; II, 315, 611.