

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Il cloroformio in presenza di alcali reagisce sui pirroli e sugli indoli in due maniere distinte, quantunque concomitanti; o si ottengono prima dei diclorometilderivati, non sempre afferrabili e da questi poi per eliminazione di acido cloridrico e allargamento del nucleo si ha la cloropiridina sostituita (1), oppure come per i pirroli e indoli col posto β non occupato si hanno direttamente i prodotti aldeidici (2).

Si potrebbe supporre che l'aldeide si formasse per azione dell'acqua o dell'alcali sul gruppo $-\text{CHCl}_2$ come fa l' ω -diclorotoluolo o cloruro di benzale. Viceversa cimentando con acqua o con potassa questi dicloroderivati si passa alla cloropiridina sostituita. Sicchè è probabile che la reazione per dar luogo alla aldeide segua altra via.

Già nel lavoro sopraccitato abbiamo accennato alla possibile tautomeria che potevano presentare le aldeidi pirroliche e indoliche colla relativa forma ossimetilenica (3) ed avevamo messo in risalto un fatto interessante: che cioè la metilchetolaldeide ad esempio, era solubile in potassa concentrata; mettendo d'altra parte in maggior risalto la reazione aldeidica col provare che se esse non reagiscono col reattivo di Angeli (4), pure si comportano positivamente in un'altra reazione che quantunque meno brillante di quella di Angeli è esclusiva delle aldeidi: la reazione naftocinconica di Döbner (5); ed avevamo già avviate le esperienze per ottenere queste aldeidi coi metodi usati da Claisen (6), per i suoi ossimetilenderivati es. l'ossimetilencanfora, ma di questo si occupò nel frattempo anche Angeli e noi abbiamo lasciato da parte queste prove.

Vogliamo però porre in risalto questo fatto, che cioè anche in altri casi il cloroformio si comporta come gli eteri formici nella reazione di Claisen. Infatti in una piccola prova dall'etere acetacetico e cloroformio con alcali ottenemmo un corpo che ha tutte le proprietà del triacetilbenzolo, che com'è noto si forma per condensazione dell'ossimetilencetone che si ottiene anche con etere formico e sodio dall'etere acetacetico o dall'acetone.

Senza avere la pretesa di entrare nel campo e nelle idee di Angeli crediamo anche noi che la mancanza della sua reazione in questa serie sia dovuta unicamente al fatto che la reazione alcalina, alla quale si opera, in questi corpi favorisce la forma ossimetilenica.

Operando sul dimetilpirrolo abbiamo ottenuto la dimetilpirrolaldeide, ma altresì la diclorometildimetilpirrolenina, ed il suo prodotto finale di trasformazione, la clorodimetilpiridina.

(1) Liebigs-Festschrift, pag. 629.

(2) Vedi Rend. Acc. Linc., loco citato.

(3) Rend. Acc. Lincei, XVI, 1° sem., 132.

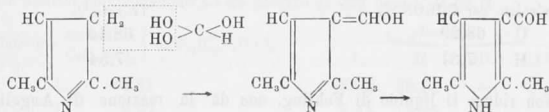
(4) Gazz. chim. it., 30, I, 41; Rend. Acc. Lincei, X, 1° sem., 355.

(5) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 27, 1, 352.

(6) Berl. Ber., 21, 1144; Liebig's Annalen., 278, 274, 282, 33.

Questi fatti completano così la serie delle trasformazioni dei pirroli col cloroformio, che nel dimetilpirrolo presenta entrambi le direzioni e fornisce anche il termine intermedio che non era stato osservato che nel tetraidrocarbuzolo e in alcuni casi speciali di indoli (1). Per l'esplicazione di essi non ripetiamo qui le serie di schemi altre volte impiegati e rimandiamo alle memorie precedenti su analoghi soggetti (2).

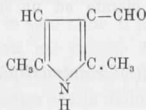
Sembra adunque che per la formazione di aldeidi il cforformio saponificandosi agisca in presenza di alcali come l'etere ortofornico sulla forma pirroleninica dei pirroli.



Sarebbe così spiegato perchè lo scatolo, che non può per tautomerizzazione formare un — CH₂ — non dà questa reazione (3). Eguale impossibilità fu constatata anche nella formazione mancata del benzolazoscato.

Azione del cloroformio sull'α-dimetilpirrolo. — Gr. 8 di α-dimetilpirrolo distillato di recente e purissimo sciolti in 100 gr. di alcool a 95 % e addizionati di cc. 36 di cloroformio furono posti a ricadere e vi si fecero arrivare, agitando con un agitatore meccanico, a goccia a goccia, gr. 25 di potassa sciolti in 25 di acqua e 200 di alcool, nel periodo di 3 ore circa. Il tutto si fece bollire a ricadere per un'altra ora. Filtrato il cloruro potassico precipitatosi, si scacciò, per distillazione al vapore, l'alcool, il cloroformio inalterato e un poco di pirrolo; quindi passò un distillato torbido con goccioline giallastre di odore basico caratteristico. Si proseguì la distillazione fino a non aver più prodotti basici nel distillato.

2-5-dimetil-3-metilalpirrolo.



Il contenuto del pallone addizionato di poco alcool per disciogliere dei grumi contenutivi, fu bollito con carbone animale, filtrato e concentrato in

(1) Plancher e allievi — Gazz. chim. ital, 30, II, 58; Rend. Acc. Lincei, 10, 1-304; 13, 1, 578; 13, 1, 632; 14, 1, 162; 14, 1, 704.

(2) Liebenfestschrift, pag. 629.

(3) Gazz. chim. ital., 32, II, 452.

capsula a bagno maria fino a 35 cc. Si separarono per raffreddamento delle squamette giallastre riunite a stelletto. Per nuova concentrazione delle acque madri si ebbe ancora una certa quantità di prodotto. Il rendimento è piuttosto scarso, circa gr. 1,2. La sostanza così ottenuta è solubilissima in acqua bollente e si separa a freddo; solubilissima in alcool, etere acetico, poco in etere solforico, quasi affatto in benzolo ed etere di petrolio. Cristallizzata ripetutamente dall'acqua si presenta sotto forma di squamette e mammelloncini incolori fusibili a 144°.

All'analisi corrisponde alla formula C_7H_9ON .

Calcolato per C_7H_9ON %		Trovato %
C	68,29	68,10
H	7,31	7,54

Non riduce il liquido di Fehling, non dà la reazione di Angeli, da quella di Döbner, la sua soluzione acquosa precipita con nitrato d'argento ammoniacale.

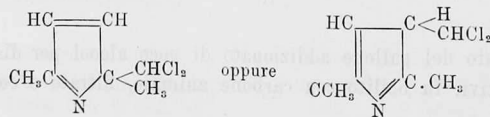
p-nitrofenilidrazone. — In soluzione alcoolica concentrata satura di p-nitrofenilidrazina e addizionata di una goccia di acido acetico, con lieve riscaldamento dà un precipitato cristallino rosso cupo di un p-nitrofenilidrazone che si deponde lentamente cristallizzato dall'alcool sotto forma di cristallini granato a riflessi metallici, in polvere è carmino e fonde a 234° se si opera con un bagno preventivamente scaldato a 200°. Una determinazione d'azoto corrisponde presso a poco alla formula richiesta.

Calcolato per $C_{12}H_{14}O_2N_4$ %		Trovato %
N	21,70	22,47

Reazione di Döbner. — Trattando l'aldeide a caldo in soluzione alcoolica con quantità equimolecolari di β -naftilammina ed acido piruvico, si ha il corrispondente acido naftocinconinico, che purificato cristallizzandolo dall'alcool, in cui è quasi insolubile a freddo, fonde a 267°.

L'aldeide dà inoltre un picrato ed un semicarbazone che non furono studiati.

2-3-dimetil(?)diclorometilpirrolenina.



Il distillato alcoolico e quello acquoso mescolati vennero ripetutamente estratti con etere, e questo venne più volte estratto con acido cloridrico al

5 %. Le acque cloridriche furono portate a secco e riprese più volte con HCl per resinificare il dimetilpirrolo inalterato. Filtrato il cloridrato dalla resina si alcalinizzò debolissimamente e si distillò in corrente di vapore. Nelle prime porzioni passano delle goccioline che hanno odore basico speciale come di amandorle bruciate, più pesanti dell'acqua, incolore; aggiungendo altra acqua si porta tutto in soluzione indi con soluzione satura di acido picrico si ebbe un picrato giallo chiaro (A) che raccolto su filtro e seccato fu ripetutamente cristallizzato dall'alcool assoluto bollente dove a freddo è pochissimo solubile e si depone in squamette rombiche fusibili a 144°.

Le analisi corrispondono ad un picrato di una base $C_7H_9Cl_2N$.

Calcolato per	$\left. \begin{matrix} C_7H_9N_2O_2 \\ C_7H_9NCl_2 \end{matrix} \right\} = C_{12}H_{12}N_4O_2Cl_2$	Trovato			
		I	II	III	IV
C	38,31	38,36	38,51	—	—
H	2,97	3,55	3,25	—	—
N	13,80	—	—	13,44	—
Cl	17,42	—	—	—	17,22

Questa base non è facile ad ottenersi e basta alcalinizzare un poco di più perchè nella distillazione essa si decomponga e si trasformi nell'altra che stiamo per descrivere, e molte volte la sua preparazione ci mancò; essa non è una base forte quantunque possenga carattere francamente basico.

Dalle acque madri del picrato, concentrate nel vuoto si separa un altro picrato più solubile del primo (B) in lunghi aghi setacei fusibili a 149°.

2-6-dimetil-3-cloropiridina. — Gr. 2 della base greggia estratta con etere e da questo recuperata per distillazione, furono posti in tubo chiuso con gr. 20 di etilato sodico al 10 % e si scaldò a 100° per 3 ore. Si separò una certa quantità di cloruro sodico. Il prodotto fu distillato in corrente di vapore. Il distillato fu acidificato con acido cloridrico e tirato quasi a secco, indi messa in libertà la base si distillò al vapor d'acqua. Essa passa sotto forma di gocce oleose pesanti più dell'acqua ed ha odore lontanamente nicotico. Coll'acido picrico in soluzione acquosa o alcoolica diede un picrato piuttosto solubile che cristallizza dall'alcool assoluto in aghi come il picrato (B) e fonde a 149°.

Il liquido alcalino che resta nel pallone dopo la prima distillazione, leggermente acidificato con acido cloridrico, non dà ombra di reazione colla p-nitrofenilidrazina, il che dimostra che la dicloropirrolenina non si trasforma in aldeide per azione degli alcali, ma invece l'alcali si limita ad eliminare una molecola di acido cloridrico.

Il picrato analizzato corrispose al picrato di una base C_7H_8NCl quale deve essere una dimetilcloropiridina.

Calcolato per	$C_{12}H_{11}O_2N_4Cl$ %	Trovato %
C	42,08	41,95
H	2,99	3,05

Questo pierato è stato descritto anche da O. Bocchi, il quale lo dà per fusibile a 150°-151° (*).

Questa reazione applicata al 2-5-metilfenilpirrolo dà risultati positivi, invece dal dimetilpirrolo asimmetrico non potemmo avere buoni risultati; l' α -metilpirrolo dà un'aldeide ma con rendimenti assai scarsi.

Completeremo queste notizie appena potremo disporre del relativo materiale, costosissimo per il cattivo rendimento di queste reazioni.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidali organici* (*).
Nota dei dott. G. BUGLIA e L. KARZAG, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

Nella Nota precedente (*) abbiamo studiato l'influenza dei vari acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue non dializzato. In questa Nota, esponiamo i risultati di altre ricerche fatte con gli stessi acidi sul siero di sangue dializzato e sui muscoli striati.

Esperimenti sul siero di sangue dializzato.

È noto che la sterilizzazione frazionata al calore, anche a temperature relativamente basse (50° C), produce nel siero del sangue rilevanti modificazioni delle sue proprietà fisico-chimiche. Gli autori (*) che si sono occupati di quest'argomento interpretano queste modificazioni come dipendenti in massima parte dalla formazione di alcali-albumina.

Nel siero che noi usammo per gli esperimenti antecedenti trovammo appunto diversi caratteri che stavano a dimostrare una trasformazione, parziale almeno, della sieralbumina in alcali-albumina. Dubitando che da questo fatto potessero dipendere i risultati da noi ottenuti, inquantochè l'effetto dovuto all'azione di neutralizzazione per l'aggiunta di H⁺ al liquido alcalino, prendesse il sopravvento su eventuali altre modificazioni che i differenti acidi tartarici potevano produrre nel siero, e desiderando d'altra parte diminuire la complessità chimica del liquido su cui si sperimentava, studiammo di nuovo l'azione degli acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue dopo averlo perfettamente dializzato.

Il siero che servì per questa seconda serie di esperimenti fu ancora siero di sangue di bufalo. Questo siero posto in un budello di pergamena artificiale venne messo a dializzare in un recipiente, contro acqua in presenza di toluolo. La dialisi venne prolungata per oltre 40 giorni durante i quali si cambiava l'acqua del recipiente due volte al giorno. Alla fine della dialisi il siero presentava questi caratteri: il suo volume era divenuto

(*) Gazz. chim. ital., 30, I, 91.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(*) Questi Rendiconti, fasc. 9°, pag. 374.

(*) Vedi G. Quagliaricello, Rend. d. R. Acc. d. Lincei, XVIII, 217, 1909.