

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Dalle esperienze risulta quanto segue:

Tutti gli acidi adoperati si lasciano titolare molto bene con la fenolftaleina e potassa; il contenuto di ogni cm^3 di soluzione coincideva quasi perfettamente con quello calcolato per pesata diretta.

Le curve di neutralizzazione degli acidi presentano tanti gomiti quanti sono i carbossili contenuti nella molecola. Esse passano prima per un minimo per risalire subito dopo rapidamente fino alla completa neutralizzazione. Oltre questo punto tutte le curve corrono quasi parallelamente all'asse delle ascisse, il che sta a dimostrare la scarsezza dei ioni ossidrili nelle soluzioni.

Negli acidi polibasici si osserva che i gomiti di neutralizzazione non sono molto marcati, tranne l'ultimo; ciò evidentemente è dovuto alla poca diversità di dissociazione dei sali bi- e mono-acidi che successivamente si formano.

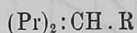
Concludendo gli ossidrili non si manifestano punto sulla curva di neutralizzazione. Questo fatto però non deve far escludere che l'H alcoolico possa comportarsi come l'H di un carbossile, se si pensa che le suddette misure si sono effettuate in soluzioni acquose diluite, condizioni favorevolissime ai fenomeni d'idrolisi. Se si idrolizzano sali formati da acido debole e base forte, e quelli formati da acido forte e base debole, a maggior ragione si idrolizzano i sali risultanti da una base e un acido entrambi debolissimi come è l'ammoniaca e potrebbe essere l'aggruppamento alcoolico.

Quindi i risultati finora ottenuti non sono per nulla decisivi sulla funzione degli OH alcoolici negli ossiacidi, poichè nè escludono la formazione di sale, nè dimostrano che sia avvenuta. Spero di arrivare a conclusioni più precise nelle ulteriori ricerche.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* ⁽¹⁾. Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'interessante proprietà che posseggono i pirroli di combinarsi con le aldeidi fu studiata successivamente da vari autori. Dennstedt ⁽²⁾ per primo condensando il pirrolo colla paraldeide ottenne un composto complesso che distillato a secco fornisce etilpirrolo e constatò che anche i chetoni hanno un comportamento del tutto analogo.

Feist ⁽³⁾ impiegò le aldeidi aromatiche ed ottenne composti del tipo:



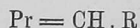
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Ber. 18, 3316 (1885); 19, 2189 (1886); 20, 850, 2449 (1887).

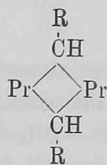
⁽³⁾ Ber., 35, 1647 (1902).

analoghi a quelli che si formano col tiofene ⁽¹⁾ e col metilchetolo ⁽²⁾, e giunse a stabilire che la sola condizione, perchè questa reazione sia possibile, è che nel derivato pirrolico uno degli atomi di idrogeno legati al carbonio del nucleo sia libero.

Dall'n-fenilpirrolo e benzaldeide ⁽³⁾ ottenne un derivato risultante da eliminazione di H₂O fra una molecola di aldeide e una di pirrolo

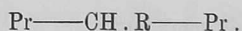


ma non escluse che questo potesse avere la molecola doppia, nel qual caso era da assegnargli la costituzione di un derivato del diidropirindolo:

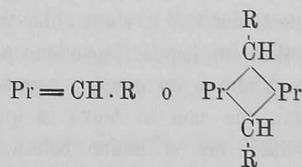


Pictet ⁽⁴⁾, in seguito, dal pirrolo e formaldeide ottenne un corpo amorfo originato da due molecole di pirrolo, più tre di aldeide meno 2. H₂O, avente la composizione C₁₁H₁₂N₂O e che dava per distillazione α-metilpirrolo ⁽⁵⁾. E facendo agire il cloruro di metilene sul pirrolato potassico ottenne l'n-metilendipirrolo ⁽⁶⁾ il quale scaldato si traspone in C-derivato che per ulteriore distillazione rigenera pirrolo.

Per quanto riguarda la formula di questi derivati resta ancora indeciso se essi abbiano formula semplice o doppia non essendone in alcun caso stato determinato il peso molecolare. Volendo ritenere che spetti formula semplice ai derivati formantisi da una molecola di aldeide per due di corpi pirrolici si può ritenere con Feist ⁽⁷⁾ probabile la formula di dipirrilmetani



Nel caso del fenilpirrolo resta ancora da decidere fra una delle due forme:



⁽¹⁾ Ber., 29, 2205 (1896).

⁽²⁾ Ann., 242, 372 (1887); Bull., 5 [4], 736 (1909).

⁽³⁾ Ber., 35, 1655 (1902).

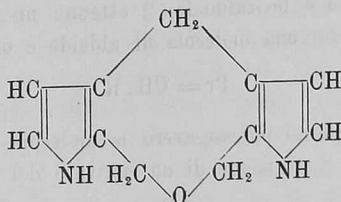
⁽⁴⁾ Ber., 40, I, 1166 (1907).

⁽⁵⁾ Ber., 40, I, 1168 (1907).

⁽⁶⁾ Ber., 40, 1168 (1907).

⁽⁷⁾ Ber., 35, 1647 (1902).

Nel prodotto della formaldeide col pirrolo, della composizione $C_{11}H_{12}N_2O$ il quale a differenza degli altri contiene ossigeno, potrebbe darsi che i due nuclei pirrolici fossero fra loro uniti per mezzo degli aggruppamenti $-CH_2-$ e $-CH_2-O-CH_2-$



e allora si capirebbe come per distillazione il gruppo $-CH_2-$ si elimini ⁽¹⁾ e invece il $-CH_2-O-CH_2-$ analogamente a quanto avviene per l'etere benzilico ⁽²⁾ dia origine al gruppo $-CH_3$.

Siccome si erano ottenuti i derivati del dipirrilmetano solo con le aldeidi aromatiche ho voluto ottenere gli analoghi con le aldeidi grasse ed ho visto che questo è possibile tuttavolta che si impieghino dei pirroli aventi un solo idrogeno metinico libero. Noto però che si ha la separazione di derivati solidi cristallizzabili solo nel caso in cui nel pirrolo vi siano gruppi negativi; nel mio caso radicali acidi come l'acetile ed il benzoile.

La formazione di derivati del dipirrilmetano non è quindi esclusiva delle aldeidi aromatiche, ma è generale a tutte le aldeidi quando concorrono opportune condizioni per evitare che la reazione si complichino.

In questa Nota per la quale avevo di mira essenzialmente di preparare materiale per le ulteriori ricerche descrivo i derivati della:

Formaldeide col 2-4-dimetil-3-acetil; 2-4-dimetil-5-acetil e 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo;

Paraldeide coi pirroli sopradetti;

Butil-, isobutil- ed eptilaldeide col 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo; rimandando ad altra Nota lo studio dei loro prodotti di decomposizione.

La formazione di questi derivati avviene abbastanza facilmente in tutti i casi in cui i corpi pirrolici impiegati rispondono alla condizione di avere un solo idrogeno metinico libero e un gruppo negativo nella molecola. Col 2-3-5-trimetilpirrolo infatti, che non si trova in queste condizioni, non si separa alcun composto solido, ma si hanno colorazioni rosse più o meno intense secondo le varie condizioni d'esperienza.

Le condensazioni con l'aldeide formica avvengono più rapidamente e si fanno usando la soluzione del commercio al 40% mescolata con la soluzione alcoolica del derivato pirrolico in presenza di una traccia di acido

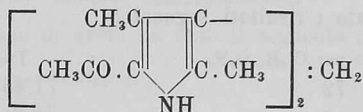
⁽¹⁾ Ber., 40, 1168 (1907).

⁽²⁾ Lowe, Ann., 241, pag. 374.

cloridrico. Colle altre aldeidi conviene agire senza solventi, e usando come mezzo di condensazione una piccola quantità di cloruro di zinco, e prolungando il riscaldamento a bagno maria più o meno secondo la grandezza molecolare dell'aldeide impiegata.

PARTE SPERIMENTALE.

Bis-(2-4-dimetil-5-acetilpirril)metano



Si forma dopo lieve riscaldamento dei componenti, in soluzione alcolica già allo stato cristallino. È difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizzabile dall'alcool assoluto in pagliette o aghetti raggruppati giallognoli fondenti a 272°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
C %	71,33	71,41 —
H	7,69	8,12 —
N	9,79	10,17 - 9,84

Bis-(2-4-dimetil-3-acetilpirril)metano



Anche questo derivato si ottiene dopo pochi minuti di riscaldamento. È costituito da una polvere giallastra finemente cristallina difficilmente solubile in tutti i solventi organici. Fonde a 268°.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	9,79	10,06

Bis-(2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metano

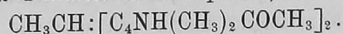


Si separa dopo un quarto d'ora di riscaldamento dalla soluzione alcolica, in bellissimi aghetti duri incolori fondenti a 257-258°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato per $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
C %	79,02	79,23
H	6,34	6,73
N	6,83	6,98

Bis(-2-4-dimetil-5-acetilpirril)metilmetano

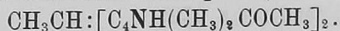


Scaldando a bagnomaria quantità equimolecolari dei due componenti in presenza di poco ZnCl_2 , dopo un'ora circa si ha la completa separazione del nuovo composto che può venire cristallizzato dall'alcool assoluto bollente. Aghetti splendenti giallognoli che fondono a 253° .

All'analisi ha dato i risultati seguenti:

	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
C %	72	71,46 - 71,48
H	8	8,09 - 8,07
N	9,34	9,64

Bis(-2-4-dimetil-3-acetilpirril)metilmetano

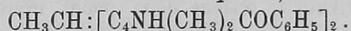


Si forma come nel caso precedente e si purifica concentrando la sua soluzione alcoolica finchè il prodotto comincia a cristallizzare sulle pareti del recipiente. Bellissime pagliette splendenti leggermente rosee. P. f. 254° .

Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	9,34	9,51

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metilmetano

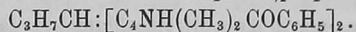


È una sostanza difficilmente solubile nella più parte dei solventi organici eccettuati l'acetone e l'alcool da cui si può cristallizzare. Prismi piccolissimi che fondono a $244-245^\circ$ in un liquido giallo.

Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	6,60	6,65

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)propilmetano

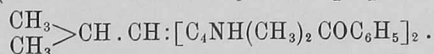


Per la formazione di questo derivato occorre un riscaldamento di qualche ora. È una polvere gialla cristallina, cristallizzabile dall'alcool assoluto da cui si deposita per raffreddamento in prismetti gialli fondenti a $217-218^\circ$.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	6,19	6,36

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)isopropilmetano

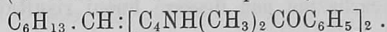


È un prodotto molto solubile in quasi tutti i solventi organici. Si purifica per successive precipitazioni con acqua dalla sua soluzione alcoolica. Flocchetti giallognoli che a 80° rammolliscono, a 100° si convertono in una massa spugnosa e a 180° fondono completamente.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N % 6,19	6,40

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)esilmetano



Questo derivato è costituito da una polvere gialla cristallina pochissimo solubile in tutti i solventi. Fonde a 178°-179°.

Una determinazione di azoto ha dato:

Calcolato per $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N % 5,66	5,62

Caratteristica di questi derivati è quella di avere punti di fusione elevati che però decrescono coll'aumentare del peso dell'aldeide; nei benzoil-derivati poi si nota la regolarità che per ogni atomo di carbonio in più dell'aldeide il punto di fusione diminuisce di 13 gradi. Caratteristico è pure il loro colore più o meno giallognolo e la loro solubilità negli acidi concentrati.

Da prove preliminari ho potuto notare che l'n- e l' α -metilpirrolo si condensano prontamente coll'aldeide formica dando dei prodotti amorfi bianchi che vanno rapidamente colorandosi fino al rosso scuro. I due dimetilpirroli isomeri non forniscono alcun prodotto solido mentre le soluzioni si colorano rapidamente fino al rosso rubino e rimangono perfettamente limpide. L'etere α -metil β -carbopirrolico dà un prodotto bianco insolubile in forma di aghetti tenuissimi.

Della formazione di questi derivati mi occuperò in seguito dopo aver studiato il comportamento dei vari ossidanti e riducenti sui prodotti già descritti, e di aver terminato lo studio della loro scomposizione pirogenica che ho già in corso.

Dirò inoltre che anche le aldeidi tipo gliossale reagiscano sul pirrolo; con esse dovrebbero formarsi dei derivati del pirindolo la sintesi dei quali sarebbe di un certo interesse perchè è stato manifestato il dubbio che da questo nucleo debbono derivarsi le materie coloranti del sangue.