

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

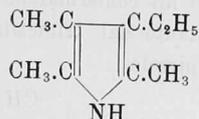
---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica — *Sintesi del Fillopirrolo* <sup>(1)</sup>. Nota di U. COLACCICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

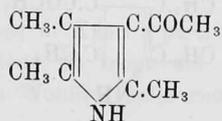
Tra i diversi prodotti di scissione della clorofilla, dell'emina e della ematorporfirina Willstätter <sup>(2)</sup> potè separare, per mezzo del picrato, un pirrolo tetrasostituito, che, per la sua origine, chiamò fillopirrolo, ed al quale assegnò la formula



Anche H. Fischer e Bartholomäus <sup>(3)</sup> riducendo l'emina col metodo di Nencki avevano avuto fra mano questa sostanza, che non poterono però identificare, e supposero si trattasse di un derivato idropirrolico. In seguito essi poterono farne la sintesi <sup>(4)</sup> facendo agire il metilato o etilato sodico sopra diversi pirroli ed annunciarono anche di averlo ottenuto dal 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo e di aver riferito in proposito nell'Archiv. für Hygien, 77. Ma per quanto riguarda questa ultima sintesi io non ho potuto avere notizia, forse perchè il volume non è ancora uscito.

Occupandomi io attualmente della scissione pirogenica di diversi corpi della serie del dipirrimetano <sup>(5)</sup>, il fillopirrolo è venuto a trovarsi nella sfera delle mie ricerche come dimostrano i fatti seguenti:

Scomponendo col calore il derivato del dipirrimetano che si forma per condensazione della paraldeide col 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo ho ottenuto fra gli altri prodotti un trimetilacetilpirrolo <sup>(6)</sup>. Per determinare la posizione dell'acetile sono ricorso alla sintesi ed ho preparato dall'isonitrosometiletilchetone e acetilacetone, col metodo di Knorr <sup>(7)</sup> il 2-4-5-trimetil-3-acetilpir-



rolo, il quale non è identico a quello da me precedentemente ottenuto.

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

<sup>(2)</sup> Willstätter und Asahina, Ann. d. chem., 385, 188, 225 (1911).

<sup>(3)</sup> H. Fischer-Bartholomäus, Ber. 44, 3313 (1911).

<sup>(4)</sup> Id. Ber. 45, 466 (1912).

<sup>(5)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XXI (1912), seduta del 3 marzo.

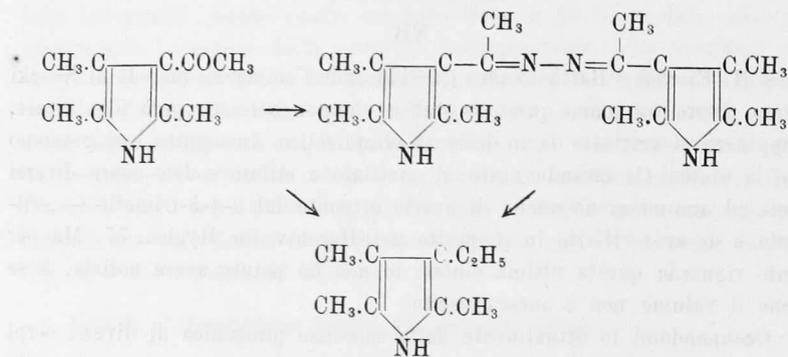
<sup>(6)</sup> Id. id.

<sup>(7)</sup> Knorr, Ann. d. chem., 236, 296 (1886), Ber. 35, 3004 (1902).

Avendo tentato di saponificarlo con potassa alcoolica in tubo chiuso per poterne confrontare la resistenza con gli altri c-acetilderivati del pirrolo, ho potuto notare che tra i prodotti di distillazione al vapor d'acqua se ne separava uno solido che non era l'acetilderivato originario. Da questa e da diverse altre esperienze mi parve di dover concludere che per questa via l'acetile venisse spostato o sostituito coll'etile, e che anche nel caso degli idrazoni<sup>(1)</sup> e delle chetazine<sup>(2)</sup> l'etilato sodico non operasse la riduzione, ma semplicemente la sostituzione predetta.

I fatti che verrò notando mi confermarono in questa ipotesi.

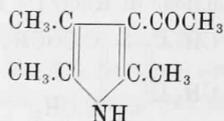
Così ho potuto ottenere tanto dal trimetilacetilpirrolo come dalla corrispondente chetazina, il fillopirrolo.



Questo rende assai più facile la preparazione dei pirroli sostituiti e dimostra che non si richiede la preparazione preventiva degli idrazoni o delle chetazine.

PARTE SPERIMENTALE.

2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo.



Riducendo col metodo di Knorr<sup>(3)</sup> un miscuglio di parti equimolecolari di isonitrosometiletilchetone e acetilacetone si forma con rendimento quasi quantitativo il 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo.

10 gr. di isonitrosometiletilchetone e 10 gr. di acetilacetone sciolti in 100 gr. di acido acetico al 90% vengono ridotti con 20 gr. di polvere di zinco. Il prodotto della reazione comincia già a separarsi allo stato cristal-

(<sup>1</sup>) Knorr und Hess, Ber., 44, 2758 (1911).

(<sup>2</sup>) H. Fischer und B., Ber., 44, 3316 (1911).

(<sup>3</sup>) Knorr (loc. cit.).

lino verso la fine dell'operazione. Si completa la reazione scaldando per un quarto d'ora a bagnomaria, dopodichè il liquido viene decantato dallo zinco rimasto inalterato e diluito con tre volumi di acqua. Si ottiene così un abbondante precipitato fioccoso che viene spremuto e lavato con acqua. È poco solubile a freddo in alcool, etere, cloroformio, benzolo, acetone. Cristallizzato dall'alcool assoluto bollente si ottiene in bei prismetti o aghi splendenti incolori. Fonde a 209-210°.

All'analisi ha dato numeri concordanti con la formula  $C_9H_{13}NO$ .

Calcolato per $C_9H_{13}NO$		Trovato
C %	71,52	71,62
H	8,61	8,74
N	9,27	— 9,47 - 9,61

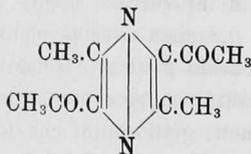
Questo prodotto dà la caratteristica reazione del fuscello di abete; si scioglie in acido cloridrico concentrato, e possiede le proprietà generali degli acetilpirroli.

*Chetazina.* — Scaldando a bagnomaria quantità equimolecolari di trimetilacetilpirrolo e idrato di idrazina al 50 % finchè il miscuglio diviene fluido, e proseguendo poi il riscaldamento per qualche ora a bagno di sabbia, si ottiene una massa semisolida che è costituita da un miscuglio di chetazina, idrazone e prodotto inalterato che possono venir separati utilizzando la diversa solubilità in alcool assoluto in cui la chetazina è quasi insolubile. L'idrazone viene facilmente trasformato in chetazina scaldandolo qualche ora con alcool assoluto.

Operando la reazione in tubo chiuso a 100° si ha un rendimento in chetazina quasi teorico. Cristallizzata dal nitrobenzolo si ottiene in cristallini prismatici che fondono a circa 305°.

Calcolato per $C_{18}H_{26}N_4$		Trovato
N %	18,80	18,83

Se si applica la reazione di Knorr a parti equimolecolari di isonitrosoacetilacetone e metiletilchetone, in luogo del derivato pirrolico, si ottiene la dimetildiacetilpirazina di Wolff<sup>(1)</sup> della composizione  $C_{10}H_{12}N_2O_2$ , che



prende origine dalla condensazione di 2 molecole di amidoacetilacetone.

(<sup>1</sup>) Wolff. Ann. d. chem., 325, 19.



FILLOPIRROLO DALLA CHETAZINA DEL 2-4-5-TRIMETIL-3-ACETILPIRROLO.

Gr. 2 di chetazina vennero scaldati con 2 gr. di sodio e 20 cc. di alcool per 14 ore alla temperatura di 200-225°. Nell'aprire i tubi si osservano gli stessi fatti sopraccennati, e la separazione del fillopirrolo viene operata nello stesso modo. Il prodotto appena distillato al vapor d'acqua e spremuto su carta da filtro fonde a 64°. Per l'analisi venne tenuto nel vuoto prima su acido solforico, poi su  $P_2O_5$ .

È identico a quello descritto precedentemente. Tanto questo che il sud-descritto ulteriormente cristallizzati si portano a fondere a 66-67°; però con gravi perdite di prodotto, giacchè si alterano facilmente all'aria.

Calcolato per $C_9H_{15}N$		Trovato
N %	10,22	10,62

Insieme al composto descritto si formano in piccole quantità altri prodotti che studierò in seguito.

Ringrazio il laureando sig. Cesare Bertoni per l'aiuto prestatomi in queste ricerche.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti* <sup>(1)</sup>. Nota III di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di Note antecedenti <sup>(2)</sup> furono esposti i risultati dell'analisi termica delle miscele binarie tra cloruri di elementi monovalenti e precisamente di quelle tra i cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (tallosi). Fra queste restano ancora da esporre i risultati ottenuti sperimentando sulle miscele di cloruro di rubidio e cloruro rameoso. Scopo della presente Nota è appunto esporre i risultati dell'esame termico corredati da alcune ricerche per altra via, che si resero necessarie per l'interpretazione esatta del sistema.

Il diagramma di solidificazione risulta abbastanza complicato. Dal punto di solidificazione del cloruro di rubidio puro (716°) la curva di cristallizzazione primaria discende sino a circa 252° e a 51 mol. % di  $CuCl$  ove

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti. 20, 1° sem., 457, 758; 2° sem., 588.