

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

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 5 maggio 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

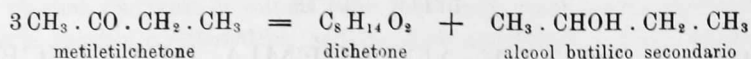
*Contegno del metiletilchetone.*

Nella nostra XVIII Nota <sup>(1)</sup> abbiamo accennato che il metiletilchetone ha un comportamento diverso dall'acetone con gli alcoli metilico ed etilico. Come venne allora dimostrato, l'acetone si addiziona ai due alcoli per formare rispettivamente i glicoli isobutilenico e trimetiletilenico; contemporaneamente esso viene ridotto ad alcool isopropilico generando le aldeide formica ed acetica, che, a loro volta, si condensano coi relativi alcoli producendo i glicoli etilenico e dimetiletilenico. Impiegando, in luogo dell'acetone, il suo immediato omologo, l'etilmethylchetone, era da aspettarsi un analogo quadro di reazioni: ma invece tutte le indagini per scoprire la presenza di glicoli riuscirono sinora infruttuose. Per questa ragione abbiamo ripreso la ricerca, che ci condusse ad un risultato inaspettato e veramente notevole. I nostri studi in proposito non sono ancora esaurienti e dovranno essere completati, ma crediamo d'essere in grado di pronunciare intorno alla natura del prodotto principale della reazione.

Il metiletilchetone si condensa con se stesso alla luce, indipendentemente dagli alcoli presenti, dando origine ad un dichetone e riducendosi

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, 5<sup>a</sup> serie, vol. (20) I, pag. 721 (1911).

per altra parte ad alcool butilico secondario. La reazione potrebbe essere rappresentata nel seguente modo:



e corrisponderebbe al tipo delle reciproche ossidazioni e riduzioni che la luce tanto frequentemente provoca e favorisce. Nel caso attuale la reazione presenta un particolare interesse, essendo il prodotto di condensazione assai probabilmente il *paradichetone* che per azione dell'ammoniaca dà il *tetra-metilpirrolo*.

Noi abbiamo osservato che altri chetoni superiori sembrano avere un simile contegno e che anche l'acetone, in via secondaria e limitatamente, si condensa con se stesso: la parte volatile con vapore acqueo del prodotto ottenuto l'anno scorso dall'acetone ed alcool etilico, riscaldata con acetato ammonico in soluzione acetica (reazione di Knorr), dà una lieve reazione col fuscello d'abete intriso d'acido cloridrico, ed una intensa colorazione col reattivo di Ehrlich: dal che si potrebbe desumere la presenza dell'acetonilacetone.

La formazione di paradichetoni alla luce fa nascere le più liete speranze anche in chi non è proclive ad attribuire alla propria esperienza un significato che oltrepassi i limiti della diretta osservazione.

*Metilettilchetone in alcool metilico.* — Alla luce venne esposta una soluzione di 500 gr. del chetone in un litro d'alcool metilico durante i mesi dal 31 marzo al 1° gennaio. Dal prodotto, debolmente colorato in giallo, si ebbe, nell'aprire i matracci, una lieve effervescenza: esso venne sottoposto ad una distillazione a bagno-maria per eliminare la parte rimasta inalterata, ed il residuo a sua volta distillato con vapore acqueo.

Il residuo della distillazione, che contiene in sospensione un olio denso e rossastro, venne posto da parte.

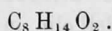
Il distillato (circa 700 cc.), saturato con carbonato potassico, si divide in due strati: la parte oleosa, seccata con lo stesso sale, venne distillata a pressione ordinaria per separare la porzione più volatile che passa fino a 100°, in cui è contenuto l'*alcool butilico secondario*, che bolle a 99°. Per dimostrarne la presenza, si agitò tutta la frazione (14 gr.) con una soluzione di bisolfito sodico al 33% (così si elimina il metilettilchetone) e poi con etere; il prodotto, che passava fra 90° e 100°, fu trasformato con iodio e fosforo nel corrispondente ioduro, che distillò integralmente a 118-120°. L'ioduro butilico secondario bolle, secondo Lieben, a 119-120° (1). La porzione meno volatile, che a pressione ordinaria passerebbe sopra i 100°, venne frazionata a pressione ridotta. La parte principale, che a 15 mm. passa fra i 79° e i 95°, contiene il suaccennato dichetone, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; esso si forma del pari dal me-

(1) Vedi Beilstein, I vol., pag. 193.

tilettilchetone per azione della luce in soluzione di alcool etilico, e noi ci siamo giovati, per il suo studio ulteriore, di questa seconda esperienza, che è stata eseguita con maggiori quantità di materiale.

*Metilettilchetone in alcool etilico.* — La soluzione di 1200 cc. del chetone (p. eb. 79°) in 2400 cc. d'alcool etilico (99,8%) rimase esposta al sole dal 14 giugno al 1° gennaio 1912. Le prime operazioni furono analoghe a quelle ora accennate, e non è mestieri di ripeterne la descrizione.

Il nostro lavoro si è limitato finora all'esame della parte del prodotto volatile col vapore acquoso. Questa, dopo averla liberata dalla porzione che passa fino a 100° e che contiene l'alcool butilico secondario, venne sottoposta ad un frazionamento a pressione ridotta. Anche in questa esperienza la maggiore quantità di liquido passò entro un intervallo di temperatura che va dai 78° ai 95° a 14 mm.; ma prima di procedere all'ulteriore studio del composto contenuto in questa frazione, abbiamo cercato di separare le sostanze di natura glicolica che, per analogia col contegno dell'acetone, avrebbero potuto esser presenti. A questo scopo abbiamo pensato di sciogliere il prodotto nell'acqua e di farne una esauriente estrazione con etere, ammettendo che il glicol sarebbe rimasto precipuamente nella soluzione acquosa: ma questa non trattenne quasi nulla (1 gr.), e pressochè tutto il prodotto passò nell'etere. La parte principale di questo (78-95°; 24 gr.) venne ora sottoposta ad un'accurata rettificazione, per cui essa passò segnatamente fra 81° e 85°. Per l'analisi venne separata la frazione bollente a 82° a 11 mm. Questa condusse, come si è detto, alla formola



Analisi:

|   | Trovato |       | Calcolato per $C_8H_{14}O_2$ |
|---|---------|-------|------------------------------|
| C | 67,24   | 67,40 | 67,60                        |
| H | 9,87    | 9,81  | 9,84                         |

È un liquido solubile nell'acqua, d'un odore speciale che ricorda lontanamente quello dell'acetonilacetone, ma che è molto più marcato di questo ultimo. All'aria acquista reazione acida. Sulla cute produce una colorazione rossa, che compare peraltro appena dopo uno o due giorni, analogamente a quanto fa l'allossana. Noi crediamo che questa frazione non sia formata da un unico composto, ma che in essa sia contenuto un dichetone della formola suindicata, lo prova la *diossima*,  $C_8H_{14}(NOH)_2$ , che si forma facilmente, facendo agire sul prodotto (7 gr.) in soluzione idroalcolica (20 cc. di acqua e 25 di alcool), il cloridrato di idrossilammina (9 gr.) in presenza di carbonato sodico (22 gr.) a ricadere a bagno-maria per 15 ore. Dopo avere eliminato l'alcool, si riprende con acqua che lascia indietro l'ossima (2,8 gr.):

questa, purificata dall'alcool, si presenta in prismi splendenti che fondono a 202°. Nel vuoto sull'acido solforico, sfioriscono, perdendo una molecola di acqua.

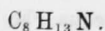
Analisi:

|                  |         |      |                                        |
|------------------|---------|------|----------------------------------------|
|                  | Trovato |      | Calcolato per $C_8H_{13}O_2N_2 + H_2O$ |
| H <sub>2</sub> O | 9,55    | 9,55 | 9,47                                   |
|                  |         |      | Calcolato per $C_8H_{11}O_2N_2$        |
| C                | 55,91   |      | 55,81                                  |
| H                | 9,54    |      | 9,27                                   |
| N                | 16,33   |      | 16,28                                  |

La diossima è insolubile nell'acqua, poco nell'etere, e può essere cristallizzata dagli alcoli metilico ed etilico in cui si scioglie facilmente a caldo.

La soluzione alcalina da cui si separò la diossima, venne acidificata ed estratta con etere. Si ottiene un olio denso, che lentamente cristallizza; la sua quantità è peraltro anch'essa sempre esigua rispetto a quella del prodotto impiegato, ciò che può fare ritenere che in esso sia presente una sostanza che non si combina con l'idrossilammina.

Per stabilire la natura del dichetone contenuto nella frazione principale del prodotto esaminato, abbiamo pensato di ricorrere subito alla reazione Knorr, perchè, secondo la nostra supposizione, era da prevedersi che la condensazione del metiletilchetone avrebbe condotto ad un paradichetone. Scaldando una piccola quantità dell'olio in parola in soluzione acetica con acetato ammonico, il liquido si colora subito in bruno; diluendo con acqua e neutralizzando con potassa, si separano delle squamette perlacee, di odore fecale, che arrossano debolmente il fuscello d'abete intriso di acido cloridrico e danno la reazione di Ehrlich. La formazione di un pirrolo era, così, dimostrata. Per ottenerlo in maggior quantità, ci siamo valse della reazione di Paal, scaldando cioè l'olio contenente il dichetone con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a bagno-maria a 100° per un'ora. Dal liquido colorato in giallo si separano, per aggiunta di acqua, le pagliette perlacee sopraindicate. Siccome la sostanza è oltremodo alterabile all'aria, abbiamo operato su piccola quantità e l'abbiamo analizzata senza purificarla ulteriormente. La suddetta soluzione ammoniacale venne precipitata incompletamente con acqua, e le squamette perlacee separatasi, raccolte su filtro, lavate con acqua, spremute fra carta e seccate nel vuoto. Il pirrolo così ottenuto, è quasi privo di colore: fonde a 114°, non dà la reazione coll'abete ed acido cloridrico ed assai lievemente quella di Ehrlich. L'analisi condusse alla formola preveduta:



Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_8H_{13}N$ |
|---|---------|----------------------------|
| C | 77,66   | 78,05                      |
| H | 10,80   | 10,57                      |
| N | 11,39   | 11,38                      |

Il rendimento è di circa il 50%. Dal liquido alcoolico da cui venne ottenuto per precipitazione incompleta il pirrolo ora descritto, si separa, per ulteriore aggiunta di acqua, un prodotto colorato in bruno che dà assai marcata la reazione di Ehrlich.

Il pirrolo, fusibile a 114°, è solubile in tutti gli ordinari solventi; si altera assai rapidamente all'aria, assumendo un colore prima giallo, poi bruno ed infine resinificandosi. È volatile col vapore acqueo, ma si scompone in parte durante la distillazione; il liquido giallo che resta indietro, dà la reazione di Ehrlich.

Trattando il pirrolo solido con una soluzione eterea satura di acido picrico, il liquido si colora in bruno e, se il prodotto impiegato era sufficientemente puro, si separano tosto prismetti gialli, che, raccolti su filtro, lavati con etere e seccati, fondono a 130°. Il *picrato*  $C_8H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , così ottenuto, è molto più stabile e può essere conservato per qualche tempo.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{16}O_7N_4$ |
|---|---------|------------------------------------|
| N | 15,77   | 15,91                              |

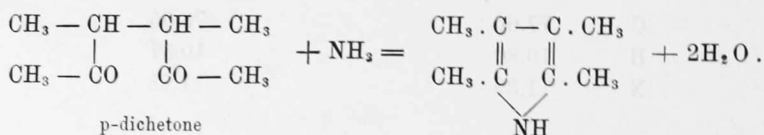
Esso è insolubile nell'etere petrolico; dal benzolo può ottenersi in grossi cristalli splendenti, bene sviluppati, colorati in giallo-bruno.

Dal picrato, per trattamento colla quantità necessaria di soda in sospensione eterea, si riottiene libero il pirrolo in squamette perlacee quasi senza colore, che non danno la reazione di Ehrlich; bollendo il pirrolo con acqua, la reazione può essere ottenuta.

Abbiamo preparato anche il composto con la trinitroresorcina (acido stiftico), che si presenta in aghetti rossastri e fonde a 159°.

Da quanto abbiamo esposto risulta che per azione dell'ammoniaca alcoolica sul dichetone formatosi alla luce dal metiletichetone, si ottiene un pirrolo, che, quando è sufficientemente puro, non dà né la reazione coll'abete intriso di acido cloridrico, né quella di Ehrlich coll'aldeide *p*-dimetilammionobenzoica. Secondo le belle ricerche di Willstätter sul fillopirrolo, questo sarebbe un carattere dei pirroli completamente sostituiti al carbonio. Il

nostro prodotto deve essere quindi il *tetrametilpirrolo*; ed il dichetone da cui proviene, dovrebbe avere la seguente costituzione:



Resta naturalmente da stabilire se questo dichetone sia il solo prodotto contenuto nella frazione da noi esaminata; ciò che non apparisce probabile e che le ulteriori ricerche dimostreranno.

Il nostro amico prof. Giuseppe Plancher ci comunica gentilmente di avere preparato il tetrametilpirrolo dal trimetilacetilpirrolo per riscaldamento con metilato sodico; il suo prodotto fonde a 111° ed ha proprietà corrispondenti a quelle ora descritte.

Il paradichetone da noi ottenuto, reagisce più o meno facilmente con le ammine; noi ne abbiamo studiato il contegno con la fenilidrazina e la *p*-fenilendiammina, e riteniamo che i derivati ottenuti siano pirrolici.

La *fenilidrazina*, in soluzione acetica col dichetone dà un prodotto oleoso, che dopo qualche tempo si solidifica. Purificato dall'alcool metilico, si presenta in aghetti privi di colore, dal punto di fusione 130°. Esso ha la composizione corrispondente alla formola:

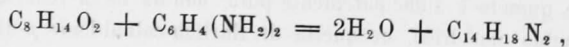


Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$ |
|---|---------|------------------------------------------------------|
| C | 78,46   | 78,50                                                |
| H | 8,32    | 8,41                                                 |
| N | 13,23   | 13,08                                                |

Il composto è solubile negli ordinari solventi, fuorchè nell'acqua; è abbastanza stabile.

La *p*-*fenilendiammina*, bollita in soluzione alcoolica col dichetone per qualche minuto, reagisce su quest'ultimo, ed il liquido si colora in giallastro. Diluendo con acqua, si separa un olio che tosto si solidifica. Purificato rapidamente dall'alcool, si ottiene in prismetti quasi privi di colore, che fondono a 174-175°. La sua composizione corrisponde alla seguente formola:



ed è però un isomero del precedente composto.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{14}H_{18}N_2$ |
|---|---------|---------------------------------|
| C | 78,62   | 78,50                           |
| H | 8,43    | 8,41                            |
| N | 13,01   | 13,08                           |

Esso è abbastanza stabile e può essere facilmente cristallizzato dall'alcool bollente, da cui si separa per raffreddamento; le soluzioni alcoliche, dopo qualche tempo, arrossano.

Come si è detto più sopra, noi non abbiamo esaminato che la parte del prodotto greggio della reazione la quale è volatile col vapore acqueo. Il residuo, liberato per filtrazione da un olio resinoso, saturato con carbonato potassico, diede un liquido oleoso, che, alla pressione di 15 mm., passò fra 80° e 150°. Anch'esso, può essere estratto quasi completamente, mercè l'etere, dalla sua soluzione acquosa. Lo studio ulteriore di questo prodotto rimane riserbato a nuove esperienze; siccome solamente la parte più volatile di esso dà la reazione di Knorr, sembrerebbe che contenesse composti che non sono dichetoni come quello descritto in questa Nota.

Ricorderemo infine con gratitudine l'aiuto indefesso ed efficace che ci fu prestato dal dott. Fedro Pirani.

Chimica fisica. — *Per la storia della spettrochimica.* Nota del Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.