

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

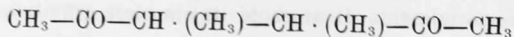
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sulla sintesi del tetrametilpirrolo.* Nota di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

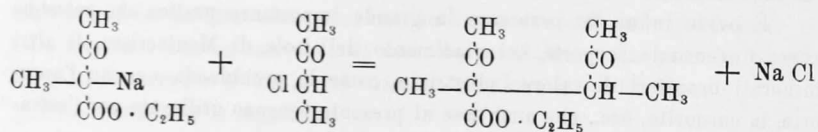
Da molto tempo uno di noi (Plancher) a diverse riprese si è occupato della sintesi del C-tetrametilpirrolo.

In primo luogo, ripetendo le esperienze di Vladesco ⁽¹⁾ ha tentato di ottenere il dimetilacetoniacetone:



facendo agire due atomi di sodio sopra due molecole di α -cloroetilmetilchetone $\text{CH}_3\text{—CH Cl—CO—CH}_3$, e cercando di migliorare il rendimento del γ -dichetone predetto; ma, in causa dell'instabilità di questo corpo, non potè averne che poca quantità, ed impura. Da questo ottenne, per azione dell'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi, una quantità pure piccola di pirrolo, che, greggia, dava la reazione del fuscello: cercando di purificarla la perdeva.

In seguito, col dott. Gastaldi (Tesi di laurea presentata alla Facoltà di Scienze di Parma nel 1907) tentò di averlo facendo reagire l'etere sodio-metilacetacetico sull' α -cloroetilmetilchetone secondo la reazione:



e, saponificando con carbonato potassico l'etere dimetilacetoniacetonecarbonico, ottenne, dal dichetone derivante, con ammoniaca il tetrametilpirrolo. Ma anche in questo caso si ottennero prodotti scarsi e mal trattabili in tutti i gradi della reazione, e non giungemmo a separare puro il pirrolo voluto, quantunque ne avessimo avuto anche tracce di cristallizzato; epperò nulla in altro modo pubblicammo.

Recenti comunicazioni private del prof. Ciamician sulle proprietà del tetrametilpirrolo e del suo chetone di origine, ci hanno appreso il modo di trattare il pirrolo in questione; e così pure le proprietà osservate in questo laboratorio dal Colacicchi ⁽²⁾, e altrove da Willstätter ⁽³⁾ e da H. Fischer ⁽⁴⁾ sul trimetiletilpirrolo ed i suoi analoghi, mettono in grado anche noi di risolvere la questione della sintesi del tetrametilpirrolo per altra via.

⁽¹⁾ Vladesco, Bull., vol. VI, serie III^a, pag. 809.

⁽²⁾ Colacicchi, Rend. Accad. Lincei, seduta 14 aprile 1912.

⁽³⁾ Willstätter, Ann. d. Chem., 385, pp. 188-225 (1911).

⁽⁴⁾ H. Fischer, Ber. 45, pag. 466 (1912).

Noi stiamo studiando da qualche tempo la metilazione del pirrolo, avendo ripreso le esperienze iniziate (e ancora inedite) da Plancher e Ravenna, sulle basi ottenute per metilazione del pirrolo da Ciamician e Anderlini ⁽¹⁾; abbiamo avuto dei pirroli cristallini facendo agire il metilato sodico, secondo H. Fischer ⁽²⁾, sui diversi dimetil- e sul trimetilpirrolo, e su queste esperienze saremo in breve in grado di riferire; ma una via semplice per ottenere il tetrametilpirrolo ci fu porta dall'azione del metilato sodico sul 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo di Colacicchi, analoga all'azione da quest'ultimo pubblicata, che col l'etilato sodico dà luogo alla formazione del fillopirrolo, o 2-4-5-trimetil-3-etilpirrolo, e ci condusse allo scopo.

Riprenderemo e completeremo le altre ricerche, ma ora riferiamo sopra quest'ultima reazione.

Ogni tubo conteneva gr. 2 di trimetilacetilpirrolo con due grammi di sodio preventivamente sciolto in cc. 20 di alcool metilico assoluto. Riempito di azoto e chiuso alla lampada, veniva scaldato per 15 ore a 220°.

I tubi raffreddati, in cui dominava una limitata pressione, e all'apertura svolgevano notevoli quantità di gas combustibili, erano pieni di una poltiglia ben poco colorata in giallo chiaro.

Diluita la massa con acqua si depositarono dei cristalli che per filtrazione in atmosfera di azoto, e compressione fra carta e un piatto poroso, cominciarono subito a colorarsi in giallo. Seccati rapidamente e alla meglio nel vuoto su anidride fosforica, furono cristallizzati dall'etere di petrolio bollente, a 40°-70°.

Per raffreddamento si separa in aghi distinti incolori e rifrangenti, che, ripetutamente cristallizzati, si portarono a fondere a 111° (non corretto).

Tenuto su anidride fosforica nel vuoto per alcune ore e previa polverizzazione, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

Calcolato per C ₈ H ₁₂ N		Trovato
C	% 78.05	77.88
H	" 10.57	10.97
N	" 11.39	11.66

Il tetrametilpirrolo ha odore fecale: all'aria si colora rapidamente e si resinifica, e così pure si decompone per riscaldamento all'aria e nell'acqua; non dà la reazione del fuscello, nè facendone arrivare i vapori sul fuscello di abete umettato con acido cloridrico, nè facendo arrivare vapori caldi di una soluzione fumante di acido cloridrico sul fuscello bagnato con una soluzione del pirrolo in acido acetico.

⁽¹⁾ Ciamician e Anderlini, Gazz. ch. ital., 1888, pag. 557; 1890, pp. 55-61; 1899, pag. 102.

⁽²⁾ loc. cit.

Non dà la reazione di Ehrlich ⁽¹⁾ colla dimetilamminoparabenzaldeide; ma, bollito con acqua, acquista la proprietà di darla. Questo fatto è spiegabile se si ammette che tutti i pirroli, specialmente i superiori, bolliti, si idrolizzano nei γ -dichetoni o nelle γ -chetoaldeidi, come ha ammesso uno di noi già da tempo ⁽²⁾ per spiegare i prodotti di auto-condensazione di alcuni pirroli.

Difatti la reazione di Ehrlich non è esclusiva dei pirroli ma è data anche dai γ -dichetoni.

Noi l'abbiamo verificato coll'acetilacetone.

Il picrato di questo pirrolo si ottiene ponendo quantità equimolecolari di acido picrico e di pirrolo in etere, ed agitando. Noi l'abbiamo avuto fondente a 128° con decomposizione. Rammolliva però e cominciava a decomporci anche prima, e non era ancora puro.

Ci ripromettiamo di sviluppare queste reazioni e di comunicare i risultati relativi, e specialmente estendere lo studio alla preparazione dei derivati mono- e bialchilici dell'acetilacetone.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* ⁽³⁾. Nota di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo le ricerche sul comportamento delle aldeidi grasse con i corpi pirrolici, già incominciate da uno di noi ⁽⁴⁾, limitate finora alla formazione ed alla scissione pirogenica di alcuni derivati del dipirrilmetano, abbiamo voluto vedere quali erano le condizioni più opportune per ottenere composti del tipo

Pr. CH. R

risultanti dalla condensazione di pirrolo e aldeide molecola a molecola.

Di corpi di tale natura è noto solo quello ottenuto da Feist ⁽⁵⁾ dal fenilpirrolo e benzaldeide, pel quale questo autore lasciò incerti tra la formula semplice e quella doppia. Per quanto riguarda la sua costituzione sono

⁽¹⁾ Ehrlich, *Die Medizinische Woche*. 1901, Nr. 15, S. 151.

⁽²⁾ Plancher, *Rend. Accad. Lincei*, vol. XI, 2° sem., 5ª serie, fasc. 7°, pag. 212.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽⁴⁾ Colacicchi, *Rend. Acc. Lincei*, vol. XX, serie 5ª, pag. 312; vol. XXI, serie 5ª, pag. 410; *Gazz. chim. ital.*, XLII, parte I, pag. 10.

⁽⁵⁾ *Ber.* XXXV, 1647 (1902).