

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

Non dà la reazione di Ehrlich <sup>(1)</sup> 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  $\gamma$ -dichetoni o nelle  $\gamma$ -chetoaldeidi, come ha ammesso uno di noi già da tempo <sup>(2)</sup> 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  $\gamma$ -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* <sup>(3)</sup>. 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 <sup>(4)</sup>, 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 <sup>(5)</sup> dal fenilpirrolo e benzaldeide, pel quale questo autore lasciò incerti tra la formula semplice e quella doppia. Per quanto riguarda la sua costituzione sono

<sup>(1)</sup> Ehrlich, *Die Medizinische Woche*. 1901, Nr. 15, S. 151.

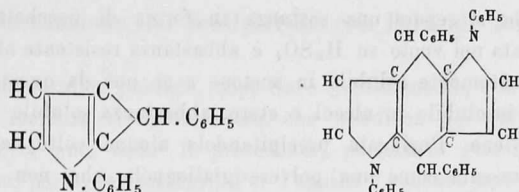
<sup>(2)</sup> Plancher, *Rend. Accad. Lincei*, vol. XI, 2° sem., 5ª serie, fasc. 7°, pag. 212.

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

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

<sup>(5)</sup> *Ber.* XXXV, 1647 (1902).

già state accennate le ragioni <sup>(1)</sup> che fanno ritenere per esso come molto probabile una delle due formule:



Dopo diverse prove abbiamo visto che il derivato che più si presta per tali ricerche è l'*n*-fenilpirrolo, per quanto i prodotti che da esso si ottengono siano di difficile purificazione perchè incristalizzabili.

Abbiamo per ora condensato il fenilpirrolo soltanto con l'aldeide formica, acetica e propilica, operando presso a poco come pei dipirrilmetani.

I tentativi fatti per stabilire la grandezza molecolare dei corpi per tal modo ottenuti, non ci hanno condotto a risultati sicuri, cosicchè lasciamo ancora impregiudicata la questione della loro complessità. Non disperiamo di poter in seguito preparare qualche termine di questa serie di composti che si presti alla determinazione del peso molecolare; ma in ogni modo noi ci occupiamo attualmente della loro scissione pirogenica mediante la quale ci sarà possibile in base ai prodotti che per essa prendono origine, di risalire alla costituzione dei corpi in questione.

Abbiamo preparato anche altri derivati del dipirrilmetano allo scopo di generalizzare questo tipo di reazione, e di ciò pure diamo conto in questa Nota.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### Condensazione del fenilpirrolo colla paraldeide.

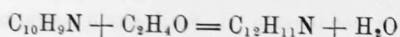
Quantità uguali in peso di *n*-fenilpirrolo <sup>(2)</sup> e paraldeide, addizionate di poco cloruro di zinco, vengono scaldate a bagnomaria. La soluzione si colora rapidamente in rosso-violaceo, senza separazione alcuna di sostanza solida. Il riscaldamento viene protratto per circa due ore. Dopo raffreddamento la massa diventa vischiosa, e da essa si possono separare il fenilpirrolo e l'aldeide eventualmente ancora presenti sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua finchè passano tracce di fenilpirrolo. Nel pallone rimane una massa bruna insolubile in acqua che filtrata e seccata viene ripetutamente trattata con ligroina bollente che ne asporta

<sup>(1)</sup> Colacicchi, Gazz. Chim. XLII, parte I, pag. 14.

<sup>(2)</sup> Koettwitz, Journal für praktische Chemie [2], 6-138-147.

la maggior parte. Il residuo è una massa pecciosa che non tarda però a solidificare ed è insolubile in tutti i solventi. Per raffreddamento delle soluzioni ligroiniche si separa una sostanza in forma di fiocchetti giallognoli che dopo seccata nel vuoto su  $H_2SO_4$  è abbastanza resistente all'aria e alla luce. È sufficientemente solubile in acetone e si può da questo precipitare con alcool. È insolubile in alcool e etere, abbastanza solubile in benzolo e bromuro di etilene. Purificata precipitandola alcune volte dalla soluzione acetonica si presenta come una polvere giallognola che non ha punto di fusione netto ma si decompone verso 195-200°.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula  $C_{12}H_{11}N$ ; essa si è dunque originata secondo l'equazione



Calcolato per $C_{12}H_{11}N$		Trovato
C %	85,21	84,96 - 84,94
H .	6,51	6,57 - 6,69
N .	8,28	8,49 - 8,55

Per la formazione di questo composto non conviene protrarre molto il riscaldamento altrimenti la reazione si complica e si forma per la maggior parte la sostanza insolubile in ligroino. Se si opera invece la condensazione in soluzione alcoolica la formazione di quest'ultima viene quasi completamente evitata.

Si scioglie il fenilpirrolo a caldo nella quantità doppia in peso di alcool assoluto e si aggiunge poi una goccia di acido cloridrico o solforico. Per aggiunta dell'acido la soluzione si colora rapidamente in rosso-viola e poco dopo intorbida. Sulle pareti della bevuta cominciano a separarsi delle goccioline che in breve si rapprendono diventando vischiose. Dopo circa mezz'ora la separazione è completa, e, per raffreddamento, tutto si trasforma in una massa solida che, pestata finamente in mortaio, lavata alcune volte con alcool e filtrata, vien seccata nel vuoto su  $H_2SO_4$ . Per la purificazione si opera come nel caso precedente.

In questo caso la formazione del prodotto insolubile in ligroino è insignificante.

La sostanza non viene attaccata dagli acidi diluiti e dagli alcali: l' $H_2SO_4$  conc. la scioglie con colorazione giallo-bruna. L'acido nitrico la trasforma in una massa nera che a caldo si discioglie nell'acido con colorazione rossastra, e per diluizione con  $H_2O$  precipita sotto forma di fiocchetti giallo-bruni.

### Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide formica.

L'aldeide formica produce, dopo lieve riscaldamento, e nelle stesse condizioni, una sostanza vischiosa, scura, che solidifica per raffreddamento. Il prodotto non si può, come il precedente, purificarlo giacchè è insolubile nella maggior parte dei solventi. Per l'analisi s'è lavato parecchie volte con alcool assoluto e, infine, con etere.

Il suo punto di fusione è elevato, ma non si è potuto determinarlo esattamente perchè la sostanza comincia a decomporsi già verso i 100 gradi. Una determinazione di N ha dato risultati concordanti per la formula  $C_{11}H_9N$

Calcolato per $C_{11}H_9N$	Trovato
N % 9,03	9,13

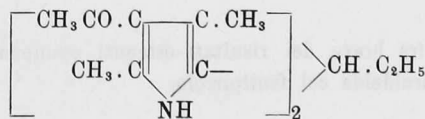
### Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide propilica.

Operando in soluzione alcoolica si ottiene, come nei due casi precedenti, una sostanza che presenta gli stessi caratteri di quelle già descritte. Si purifica nel modo migliore sciogliendola in ligroino bollente; dal quale, per raffreddamento, si separa sotto forma di fiocchetti giallognoli. Si scompone verso 145°.

Calcolato per $C_{13}H_{13}N$	Trovato
N % 7,65	7,79

### NUOVI DERIVATI DEL DIPIRRILMETANO.

#### *Bis(2-4-dimetil-3-acetilpirril)etilmetano*

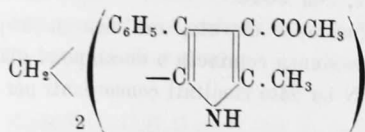


Il derivato pirrolico, sciolto a bagnomaria nella quantità calcolata di propilaldeide e addizionato di poco cloruro di zinco, si trasforma, dopo breve tempo, in una poltiglia bianca cristallina. Non appena il derivato pirrolico si è disciolto nell'aldeide, incomincia la separazione del nuovo composto; dopo pochi minuti la reazione è completa. Si può cristallizzare dall'alcool

assoluto. È costituito da minute pagliette bianche fondenti a 216-217°. All'aria si colora lievemente in roseo.

	Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Trovato
C %	72,61	72,82
H "	8,28	8,38
N "	8,92	8,94 - 8,91

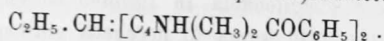
*Bis(2-4-metilfenil-3-acetilpirril)metano*



Si ottiene operando come per i prodotti analoghi. Si separa sotto forma di bellissimi prismetti incolori che a lungo andare si colorano in roseo. Cristallizza dall'alcool assoluto. Fonde a 252-253°.

	Calcolato per $C_{27}H_{24}N_2O_2$	Trovato
N %	6,84	7,20

*Bis(2-4-dimetil-5-benzoilpirril)etilmetano*



È come gli altri composti analoghi difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizza dall'alcool in pagliette splendenti, giallo-citrine; fonde a 245-246°.

	Calcolato per $C_{29}H_{30}N_2O_2$	Trovato
N %	6,39	6,63

Questo derivato non segue la regolarità verificatasi nei punti di fusione dei suoi omologhi (<sup>1</sup>) che differiscono di circa 13° per ogni  $CH_2$  poichè, in tal caso dovrebbe fondere a 232° circa.

Daremo conto fra breve dei risultati ottenuti scomponendo col calore il prodotto della paraldeide col fenilpirrolo.

(<sup>1</sup>) Colacicchi, Gazz. chim., loc. cit.