

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

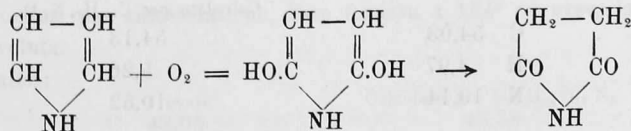
Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota XXIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Autossidazioni II.

La presente Nota fa seguito alla nostra ventunesima ⁽¹⁾ comunicazione in cui abbiamo trattato di alcune autossidazioni di idrocarburi aromatici. Questa è dedicata segnatamente allo studio dei prodotti che si formano nell'autossidazione del pirrolo: lo studio non è esauriente, ma siccome non sappiamo, per altre esperienze in corso, quando potremo riprenderlo, ne pubblichiamo i risultati, sebbene ancora incompleti. Come appendice aggiungiamo un'esperienza coll'etere di Hantzsch.

Pirrolo. — La ben nota alterabilità del pirrolo all'aria ed alla luce rendeva desiderabile conoscere quali fossero i prodotti che per tale alterazione si producono. Era ad es. interessante conoscere se anche nell'autossidazione il pirrolo avesse un contegno simile a quello del fenolo a cui, come si sa, esso per molte reazioni può essere comparato. Intorno ai prodotti di ossidazione del fenolo alla luce esistono recenti osservazioni di H. D. Gibbs ⁽²⁾, il quale osservò la formazione di chinone, idrochinone, pirocatechina ed anidride carbonica. D'altra parte è noto per nostre antiche esperienze e per quelle più recenti di Plancher e Cattadori ⁽³⁾, che per ossidazione dei pirroli con vari ossidanti si formano sempre derivati dell'imide maleica: questi autori riuscirono anzi ad ottenere dal pirrolo stesso con acido cromico la maleinimide, che fino allora era rimasta sconosciuta. Essa può essere considerata come il parachinone della serie pirrolica.

Il pirrolo alla luce in presenza di ossigeno viene completamente trasformato in una serie di prodotti in gran parte catramosi e carboniosi, in composti cristallini complessi (C₁₂H₁₄N₂O₅) e in sali ammoniacali di cui non siamo ancora riusciti ad accertare la natura, e finalmente nell'*imide succinica*. La formazione di quest'ultima è un fatto rimarchevole, perchè finora essa non fu ottenuta dal pirrolo. Se la maleinimide può essere comparata al chinone, la succinimide potrebbe rappresentare la forma chetonica dell'idrochinone pirrolico



⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 673.

⁽²⁾ Centralblatt, 1909, II, pag. 597.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XII, 1° sem., pag. 10 (1908); e XIII, 1° sem., pag. 489 (1904).

e mentre gli ossidanti ordinari conducono alla prima, la delicata azione della luce avrebbe fermato l'ossidazione del pirrolo alla seconda, che richiede l'intervento di una sola molecola di ossigeno.

Alla luce vennero esposti, in matracci pieni di ossigeno, 43 gr. di pirrolo, sospesi in 130 c. c. d'acqua, durante circa un anno. Il contenuto dei matracci annerisce assai presto e le pareti si ricoprono d'una crosta resinosa nerastra, che peraltro a poco a poco si distacca spontaneamente; in fine si raccoglie in fondo ai recipienti, sospesa in un liquido bruno, ma massa carboniosa con una efflorescenza cristallina grigiastra.

Aperto i matracci si nota una forte aspirazione ed il loro contenuto, dall'aspetto suindicalo, ha reazione acida. Per la elaborazione del prodotto si separa anzitutto la parte carboniosa insolubile. Questa (12 gr.), seccata, ha un aspetto nerastro resinoso e dà col riscaldamento una specie di catrame che ricorda l'olio animale. Il filtrato, colorato in bruno, venne concentrato nel vuoto; dallo sciroppo risultante si separa col riposo una sostanza cristallina naturalmente ancora molto colorata. Questa, tolta per filtrazione dal liquido, venne purificata con ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, in cui è poco solubile a freddo. Si ottengono così squamette prive di colore (circa 1 gr.) che a 250° non sono ancora fuse e che ulteriormente riscaldate sublimano. Il prodotto peraltro non ci parve omogeneo: tentammo una separazione per mezzo dell'alcool in una parte meno solubile ed in un'altra che restava precipuamente in soluzione. Entrambe le frazioni furono in fine cristallizzate separatamente dall'acqua. La parte più solubile in alcool trattiene acqua di cristallizzazione; la composizione di entrambe sembra peraltro essere la stessa e corrispondere alla formola $C_{12}H_{14}N_2O_5$.

Analisi. Porzione meno solubile:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$
C	53,89	54,13
H	5,34	5,26
N	11,02	10,52

Porzione più solubile:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	9,42	10,15
		Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$
C	54,03	54,13
H	4,97	5,26
N	10,14	10,52

Queste analisi non sono sufficienti per accertare la composizione dei due composti, d'altronde la piccola quantità di prodotto di cui disponevamo non ci permise uno studio ulteriore. Se la formola suindicata dovesse essere con-

fermata, si potrebbero considerare i due corpi quali derivati del *tripirrolo* di Dennstedt, $C_{12}H_{15}N_3$.

Lo sciroppo da cui si erano separate le sostanze ora descritte, venne ripreso con poca acqua e bollito con alcool al 90 %; in questo modo resta indietro una gran parte del prodotto in forma d'una massa nerastra e resinosa. La soluzione alcoolica dà per svaporamento un residuo, che posto nel vuoto dopo qualche giorno cristallizza. Per purificarlo ulteriormente esso venne ripreso con alcool ed etere, che lascia indietro dell'altra resina; eliminando nuovamente i solventi si ebbe un residuo solido che potè finalmente essere cristallizzato dal benzolo. Si ottennero così larghe squamette striate, prive di colore, dal punto di fusione 125-126°, che si dimostrarono in tutte le loro proprietà identiche alla *imide succinica*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_5O_2N$
C	48,85	48,48
H	5,14	5,05

La massa resinosa, di cui si è fatto cenno or ora, si scioglie nell'acqua facilmente dando un liquido colorato in nero; per trattamento con alcali a freddo esso svolge ammoniaca e contiene però dei sali ammoniaci. Tutti i tentativi fatti per ottenere da questa parte del prodotto delle altre sostanze cristalline analizzabili fallirono; non siamo riusciti che a separare nuove quantità di succinimide.

La trasformazione pel pirrolo alla luce è completa; all'oscuro, invece, sebbene avvenga una parziale resinificazione, la maggior parte del pirrolo rimane inalterate.

Etere di Hantzsch. — È noto che l'*etere diidrocollidindicarbonico* (etere di Hantzsch) viene assai facilmente trasformato dagli ossidanti nel corrispondente composto piridico. Ci sembrò opportuno ricercare se esso fosse pure autossidabile alla luce. Lo è difatti.

Esponendo per circa un anno 20 gr. di etere di Hantzsch in una bottiglia contenente 5 litri di ossigeno, in presenza di 100 gr. d'acqua, si osserva che a poco a poco la caratteristica fluorescenza del prodotto va in parte scomparendo. Dopo l'insolazione, la porzione modificata si sciolse nell'acido cloridrico diluito; il residuo insolubile ed inalterato pesava 12,5 gr. Dal cloridrato (4,9 gr.) si preparò il *picrato* dall'*etere collidindicarbonico* formatosi per autossidazione. Esso fondeva a 164° ed aveva la composizione voluta.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{22}O_{11}N_4$
C	48,65	48,58
H	4,60	4,45

Anche in questa ricerca ci siamo giovati dell'esperto aiuto del dottor Fedro Pirani, a cui esprimiamo i nostri ringraziamenti.