

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. — *Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbopirrolici* (1). Nota di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In un lavoro precedente uno di noi (Colacicchi) (2) facendo agire l'etilato sodico sul trimetilacetilpirrolo e la corrispondente chetazina, ha ottenuto il fillopirrolo o trimetiletalpirrolo. Dai lavori di Knorr (3) e di Fischer (4) risultava fino allora che l'etilato sodico operasse la riduzione del residuo idrazinico o chetazinico trasformandolo in C_2H_5 ; la sintesi del fillopirrolo a mezzo dell'acetiltrimetilpirrolo ha dimostrato invece che l'etilato sodico provoca la eliminazione del gruppo acetilico o rispettivamente chetazinico, ed agisce di poi come nel caso in cui vi siano posti liberi nel nucleo pirrolico. Plancher e Zambonini (5) facendo agire il metilato sodico sul trimetilacetilpirrolo ottennero il tetrametilpirrolo e vennero a meglio dimostrare che le cose, in questi casi, andavano così.

Questi fatti facevano prevedere che gli alcoolati avrebbero avuto un analogo comportamento verso gli eteri carbopirrolici, che si sarebbe avuta cioè anche in questi ultimi la eliminazione dei gruppi carbossietilici e poi la solita sostituzione del radicale corrispondente all'alcool impiegato.

Per invito e d'accordo col prof. Plancher, il quale ci ha fornito una parte dei prodotti di partenza da lui preparati e posseduti abbiamo intrapreso queste reazioni.

L'esperienza ci ha dimostrato infatti che questo avviene, e noi abbiamo ottenuto sia dall'etere di Korschun (6) o 2-3-5-trimetil-4-pirroldicarbonico, sia da quello di Knorr (7) o 2-4-dimetil-3-5-pirroldicarbonico, rispettivamente

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

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, ser. 5^a, 1° sem., pag. 489 (1912).

(3) Ber. 44, 2758 (1911).

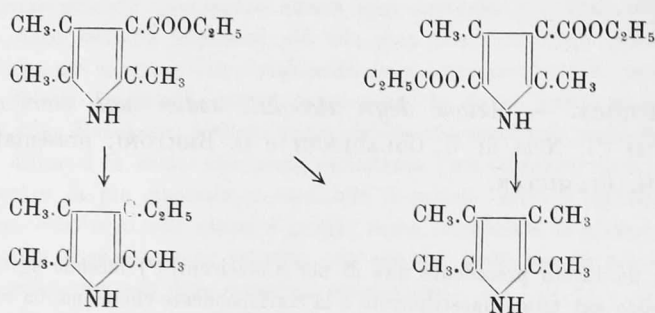
(4) H. Fischer und Bartholomäus, Ber. 44, 3316, e Zeitschrift für Physiologische chemie, 77, 185, 201; anziché Harchiv für Hygien, 77, come per errore di interpretazione delle abbreviazioni H. era detto nell'altra Nota (Vedi F e B, Berichte 45, 466).

(5) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, seduta 5 maggio.

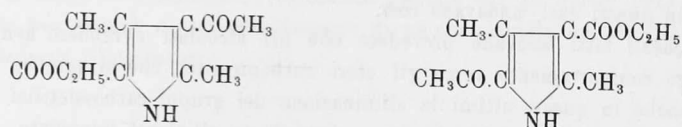
(6) Rend. Acc. Lincei, vol. XIV, ser. 5^a, 1° sem., pag. 392.

(7) Ann. d. chem., 256, 318.

per azione del metilato e etilato sodico, il tetrametilpirrolo ed il fillopirrolo.



I gruppi carbossietilici vengono eliminati con maggiore difficoltà degli acetili, cosicchè, per quelli occorre prolungare un po' più il riscaldamento perchè la sostituzione abbia luogo completamente. Noi cercheremo di utilizzare questo fatto, per la preparazione dei pirroli parzialmente sostituiti come l'emopirrolo, il fonopirrolo ecc., ed abbiamo a questo scopo iniziate le nostre ricerche partendo dai due eteri dimetilacetilpirrolcarbonici isomeri di Zanetti (¹)



Inoltre, è nostra intenzione di estendere questa reazione anche ai C- benzoiderivati del pirrolo, poichè il gruppo benzoilico dovrebbe presentare una maggiore resistenza dell'acetile, ad essere eliminato e dar luogo per questo, con più facilità alla formazione di prodotti parzialmente alchilati.

Nelle esperienze preliminari, che verremo notando, noi abbiamo avuto di mira essenzialmente la separazione dei prodotti principali della reazione, tetrametilpirrolo e fillopirrolo, benchè avessimo accertato che insieme a questi si formano in piccola quantità anche altri prodotti che possono venire convenientemente separati per mezzo del fosfato monosodico o dell'ossalato acido di potassa. Noi ritorneremo però in questo argomento e daremo in seguito maggiori particolari.

Tetrametilpirrolo dall'etere 2-4-5-trimetil-3-pirrolcarbonico.

Grammi 4 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 4 gr. di sodio sciolti in 40 gr. di alcool metilico secco e riscaldati per circa 30 ore

(¹) Gazz. Chim. it., vol. 24, pp. 546-554 (1894).

alla temperatura di 200-225°. All'apertura, il tubo in cui dominava una forte pressione, lasciò sfuggire dei gas brucianti con fiamma luminosa, e di odore particolare di idrocarburi non saturi. La massa semisolida, poco colorata in giallo, contenuta nel tubo, venne diluita con acqua e in tal modo si separò una certa quantità di una poltiglia di minutissimi cristalli aghiformi giallastri e colorantisi rapidamente all'aria. Vennero separati filtrandoli su carta da filtro e poi cristallizzati dall'etere di petrolio leggero. Da questo solvente il tetrametilpirrolo si separa per raffreddamento in bei cristalli aciculari splendenti, o in scagliette, e fonde dopo ripetute cristallizzazioni a 110-111°.

Per l'analisi venne tenuto nel vuoto su anidride fosforica per qualche ora

Calcolato per $C_8H_{13}N$		Trovato
N %	11,39	11,64

Possiede odore fecale, si altera rapidamente all'aria specialmente se umida, trasformandosi in una resina bruna. Non dà allo stato di purezza come già avevano constatato Plancher e Zambonini la reazione del fuscello d'abete e neppure quella di Ehrlich colla dimetilamminobenzaldeide. Abbiamo potuto accertare anche noi che il tetrametilpirrolo dà in soluzione eterea un picrato difficilmente purificabile; in ogni modo noi non abbiamo voluto addentrarci molto nello studio di questo derivato poichè sappiamo che stanno attualmente completandolo gli autori suddetti.

Tetrametilpirrolo dall'etere (2-4)dimetil(3-5)pirroldicarbonico.

Grammi 4 di etere di Knorr chiusi in tubo con 4 gr. di sodio sciolto in 40 gr. di alcool metilico secco vengono riscaldati per 36 ore circa alla temperatura di 215-225°. I gas che si svolgono all'apertura del tubo hanno il solido odore particolare e bruciano con fiamma luminosa. Il prodotto della reazione è costituito da una massa semisolida intensamente colorata in bruno. Venne ripresa con acqua, poi estratta con etere. La soluzione eterea fu lavata alcune volte con acqua e poi sbattuta in imbuto a rubinetto con una soluzione di ossalato acido di potassa fino a che questa asportava sostanze colorate. L'estratto etereo dopo tale trattamento si schiarì di molto, benchè rimanesse però ancora alquanto colorato. Venne seccato con solfato sodico deacquificato e poscia concentrato, distillando la maggior parte dell'etere a bagnomaria. Le ultime tracce di etere vennero allontanate con una corrente di azoto secco e in tal modo si ottenne un residuo cristallino che venne filtrato alla pompa e lavato con poco etere di petrolio leggero raffreddato. Il prodotto così ottenuto, è abbastanza pulito ed appena colorato in giallastro. Cristallizzato una volta dall'etere di petrolio diventa bianchissimo e fonde a 110°.

Per l'analisi fu tenuto 2 ore nel vuoto su anidride fosforica

Calcolato per $C_8H_{13}N$	Trovato
N % 11,39	11,52

Presenta i medesimi caratteri e si mostra identico col prodotto precedentemente descritto.

Fillopirrolo dall'etere (2-4-5)-trimetilpirrol-3-carbonico.

Grammi 2 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 20 gr. di alcool etilico secco in cui erano sciolti 2 gr. di sodio, e riscaldati per circa 20 ore a 215-230°. All'apertura del tubo si notano i medesimi fatti accertati nei casi precedenti. La massa cristallina bianca costituente il prodotto della reazione, viene diluita con acqua e lo strato oleoso che si separa, dopo estratto con etere, distillato in corrente di vapor d'acqua. Il fillopirrolo passa allo stato oleoso e cristallizza subito per lieve raffreddamento. Separato dal liquido per filtrazione e spremuto su carta da filtro è incolore e fonde senza ulteriore purificazione a 66-67°. Tenuto nel vuoto un'ora su anidride fosforica ha dato all'analisi il seguente risultato:

Calcolato per $C_9H_{15}N$	Trovato
N % 10,22	10,48

Il rendimento in fillopirrolo dall'etere di Korschum è più elevato che con l'acetilderivato e si formano meno prodotti secondari; il tetrametilpirrolo invece si ottiene nel modo migliore dall'acetiltrimetilpirrolo.

Chimica. — *Sul peso molecolare del selenio in soluzione.*
Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.