

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

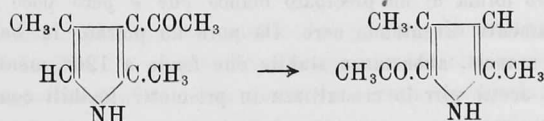
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri.* Nota di U. COLACICCHI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel corso dei miei lavori sopra la scissione pirogenica di alcuni corpi della serie del dipirrilmetano ⁽²⁾ ho avuto campo di osservare una trasposizione assai interessante, perchè differisce da tutte quelle finora riscontrate nel gruppo del pirrolo, pel fatto che riguarda uno spostamento di radicale da un atomo di carbonio ad un altro nel nucleo, mentre le altre si riferiscono tutte a spostamenti di radicali dell'azoto al carbonio.

Scomponendo col calore il derivato che si forma dalla paraldeide col 2-4. dimetil-3-acetilpirrolo ho ottenuto insieme ad altri prodotti il 2-4. dimetil-5-acetilpirrolo, formatosi probabilmente in seguito a trasposizione del primitivo acetilderivato che si rigenera nel momento in cui avviene la rottura del legame etilidenico.



Ma il fatto che nessuno fra quelli che si occuparono fin'ora di questo argomento, aveva osservato trasposizioni di radicali analoghe a quella da me accennata, poteva far supporre che nel caso succitato essa potesse essere dovuta a una causa particolare; per esempio la presenza del legame etilidenico, da cui sono uniti i due nuclei pirrolici, avrebbe potuto conferire una maggiore mobilità ad alcuni gruppi sostituenti ed essere perciò questo la causa della trasposizione.

Per indagare se il fatto da me accertato doveva proprio attribuirsi a questa speciale condizione ho scaldato in tubo chiuso a 300° circa il 2-4 dimetil-3-acetilpirrolo, ed ho osservato che si trasforma quantitativamente nell'isomero coll'acetile in α .

Grammi 5 di dimetil-3-acetilpirrolo ⁽³⁾ puro fondente a 139° vennero riscaldati, in tubo chiuso, alla temperatura di 300° gradi circa per un ora. Il contenuto del tubo che per raffreddamento si presenta come una massa

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

⁽²⁾ Questi Rend. vol. XXI, serie 5^a; 1° sem., pag. 410.

⁽³⁾ Zanetti. Gazz. chim. Ital. Vol. 24-I pag. 549 (1894).

cristallina nerastra, mista a piccole quantità di carbone, viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua fino a che il distillato passa incolore. Estrae con etere fino ad esaurimento ed eliminando quindi il solvente si ottiene un residuo cristallino costituito da aghetti gialli solubilissimi in alcool, abbastanza solubili in acqua e in ligroino bollenti; quasi insolubili a freddo in questi solventi.

Purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito o dal ligroino si ottiene in aghi o prismetti mescolati fondenti a 122°.

All'analisi ha dimostrato di avere la composizione $C_8H_{11}NO$.

Calcolato per	$C_8H_{11}NO$	Trovato
C %	70,06	69,89
H	8,03	8,10
N	10,22	10,42

Questo prodotto sia per l'aspetto, punto di fusione, volatilità al vapore d'acqua, si mostra identico col dimetil-5-acetilpirrolo di Magnanini ⁽²⁾ e Zanetti ⁽¹⁾. Fondendo il miscuglio dei due prodotti non si ha alcuna depressione.

Possiede deboli proprietà basiche poste in evidenza dal comportamento della sua soluzione cloridrica coi reattivi generali degli alcaloidi; da un sale argenteo sotto forma di un precipitato bianco che è però poco stabile e si riduce prontamente diventando nero. Dà pure un picrato in bellissime pagliette rosso arancio, abbastanza stabile che fonde a 126°, mentre il picrato del dimetil-3-acetil pirrolo cristallizza in prismetti fusibili con decomposizione a 144° circa.

Il fatto dunque che la trasposizione da me per la prima volta osservata non sia dovuta a nessun'altra speciale condizione se non a quella di un opportuno innalzamento di temperatura, fa prevedere che possa verificarsi anche per altri derivati, e cercherò perciò di generizzarla.

Inoltre mi pare che essa serva bene a dimostrare la maggiore stabilità al calore degli α -acilderivati del pirrolo in confronto dei β , ed n -derivati. Se una semplice osservazione dei fatti fin ad ora accertati, e riguardanti sempre spostamenti di radicali da n ad α , e mai da n a β , ammenochè ambedue i posti α non fossero già sostituiti, portava alla facile conclusione che gli α -derivati dovessero rappresentare la forma più stabile al calore fra le tre possibili isomere; e se a conclusione analoga portava anche il comportamento delle anidridi, degli acicloruri, e degli ioduri alchilici verso il pirrolo, mediante i quali si formano sempre gli α -derivati in prevalenza degli n -, e mai prodotti di sostituzione in β , mancava però la conferma sperimentale di questa ipotesi. Ciò che io ho accertato viene appunto a colmare tale lacuna.

⁽¹⁾ Magnanini, Gazz. chim. ital. vol. 18, pag. 445.

⁽²⁾ Zanetti, loc. cit.