

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

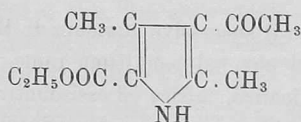
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

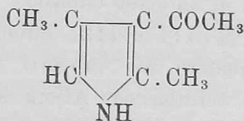
1912

Chimica. — *Azione degli alcoolati sodici sopra gli eteri carbopirrolici* ⁽¹⁾. Nota II di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Facendo seguito alle ricerche istituite sul comportamento degli alcoolati sodici con gli acetilderivati del pirrolo ⁽³⁾ e gli eteri pirrolocarbonici ⁽⁴⁾, trattiamo, in questa Nota, dei risultati ottenuti facendo agire l'etilato sodico sull'etere 2-4-dimetil-3-acetil-5-carbopirrolico

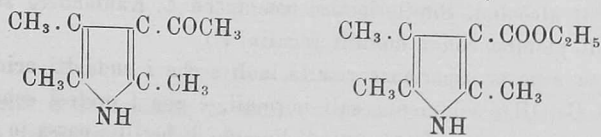


e sul 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo



Come avevamo già detto in una comunicazione precedente, noi intendiamo di fare uno studio sopra questo argomento, allo intento di scoprire quali siano le condizioni migliori che permettano l'introduzione di un radicale in un atomo di carbonio, piuttosto che nell'altro del nucleo pirrolico.

Le diverse resistenze che presentano i gruppi acetilici in confronto di quelli carbossietilici ad essere spostati, come hanno posto in chiaro le nostre ricerche col trimetilacetilpirrolo e l'etere di Korschun,



doveva segnare la via più semplice che ci avrebbe condotti allo scopo; per questo, noi abbiamo rivolto la nostra attenzione sui corpi contenenti ambedue questi gruppi nella loro molecola.

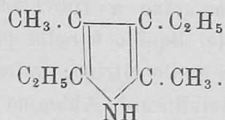
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 settembre 1912.

⁽³⁾ Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, ser. 5^a, 1^o sem., pag. 489 (1912).

⁽⁴⁾ " " " " " " " " " " 653 "

Se non che le esperienze che descriveremo ci hanno dimostrato che la capacità di reazione degli aggruppamenti $\text{CH}_3\text{CO}-$ e $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ è influenzata dalla rispettiva posizione che occupano nella molecola, tanto che le differenze altra volta riscontrate diventano pressochè insignificanti nell'etere dimetilacetilcarbopirrolico poichè da questo abbiamo ottenuto quasi esclusivamente il prodotto tetrasostituito, il 2-4-dimetil-3-5-dietilpirrolo



Noi abbiamo operato come nelle nostre precedenti ricerche, prolungando il riscaldamento a 22° per 14-16 ore, e ciò per metterci in condizioni di esperienza i cui risultati fossero confrontabili con quelli già ottenuti. Continueremo queste esperienze variando la temperatura e la durata del riscaldamento; intanto, per orientarci, abbiamo eseguito una prova scaldando per 10-12 ore, a $150-170^\circ$, il 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo con etilato sodico. Anche in questo caso abbiamo potuto separare, per mezzo del picrato, il prodotto tetrasostituito; gli altri prodotti formati, che non danno picrati, non ci fu possibile identificarli. Noi stiamo occupandoci attualmente di trovare una reazione che ci permetta di poter trasformare in derivati solidi facilmente trattabili quei pirroli che non danno picrati e che, per questo, non è facile di caratterizzare. Di questo ci occuperemo in una prossima comunicazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'etilato sodico sull'etere 2-4-dimetil-3-acetil-5-carbopirrolico.

Grammi 20 di etere vennero distribuiti in tanti tubi e addizionati di etilato sodico al 10 % in modo che ad ogni grammo di derivato pirrolico corrispondesse circa un grammo di sodio; e furono riscaldati per 14-16 ore a 220° . Il prodotto della reazione venne diluito con acqua; e l'olio separatosi, quasi incolore, venne estratto tre volte con etere. La soluzione eterea dopo essere stata lavata con acqua, venne dibattuta alcune volte in imbuto a rubinetto con una soluzione satura di cloruro di calcio per allontanare il più possibile l'alcool, e infine seccata con solfato magnesiacco calcinato. Distillato l'etere a bagno-maria, rimase un liquido abbastanza denso, pochissimo colorato e rifrangente fortemente la luce, che andava imbrunendo rapidamente all'aria. Dava la reazione col fuscello d'abete e quella di Ehrlich colla dimetilamminoparabenzaldeide. Abbiamo cercato di separare i vari prodotti contenuti nel miscuglio, distillando frazionatamente a pressione diminuita, in corrente di idrogeno; ma, operando a 23 mm. il termometro non ha mai

segnato un punto d'arresto. Il liquido comincia a passare a 100° e le ultime gocce distillano verso 250°. Noi abbiamo raccolto dapprima 2 porzioni: da 100-150° e 150-250°. La prima costituisce quasi totalmente il prodotto della reazione, l'altra consta di poche gocce di un olio denso che anche per forte raffreddamento non solidifica.

La parte bollente a 100-150° fu di nuovo distillata e di essa si raccolsero tre porzioni che passarono a 100-110°, 110-120°, e 120-150°, a 23 mm. La maggior parte del liquido è nella prima di queste; tutte e tre sono leggermente colorate in giallo citrino; raffreddate fortemente diventano dense, ma non tendono a solidificare. Abbiamo rinunciato a frazionare ulteriormente queste singole porzioni per evitare una inutile perdita di materiale; ma abbiamo cercato di separare i prodotti in esse contenuti trattandole separatamente con acido picrico e copulando con acido diazobenzolsolfonico ⁽¹⁾ la parte che non dava picrato.

Frazione 100-110°.

L'olio bollente a 100-110° a 23 mm., circa un grammo, venne diluito con poco etere e addizionato di un grammo di acido picrico finamente polverizzato. L'acido picrico si sciolse prontamente, e poco dopo si separò un olio scuro, denso, che non fu possibile far cristallizzare. Evidentemente si tratta di un picrato oleoso. Si diluì allora con altro etere, e la soluzione venne dibattuta in imbuto a rubinetto con la quantità necessaria di soda al 10%, per decomporre il picrato.

La soluzione eterea ben lavata con acqua venne agitata parecchie volte con una soluzione di acido diazobenzolsolfonico all'1% che rimase fortemente colorata in rossastro. Dopo qualche ora si separarono da questa fiocchetti bluastri, che si sciolgono bene in soda al 5% e riprecipitano per acidificazione con acido cloridrico diluito; la quantità di tale sostanza era così piccola, che non potemmo sottoporla ad un esame accurato.

Il filtrato della sostanza precedente, acidificato con acido cloridrico diluito, dopo lungo riposo lasciò depositare dei fiocchi bruni che si sciolgono in soda con una bella colorazione giallo-arancio che passa al rosso per aggiunta di acido cloridrico, mentre riprecipita la sostanza colorante fioccosa, bruno-rossastra. Anche di questa, la esigua quantità non ci permise uno studio ulteriore.

Frazione 110-120°.

Questa parte (gr. 6.2) venne sciolta in 10 cc. di etere e addizionata di 8 gr. di acido picrico in polvere. L'acido picrico si scioglie immediatamente, e quasi subito comincia a separarsi un bel picrato giallo-cristallino in minutissimi prismetti. Dopo agitazione e raffreddamento con ghiaccio, il liquido

⁽¹⁾ H. Fischer und Bartholomäus, Zeitschr. für Physiol. chem., 77, pag. 187.

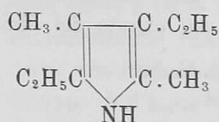
si rapprende tutto in una massa cristallina che viene filtrata alla pompa e lavata con poco etere ben freddo. Ottenemmo circa 12 gr. di prodotto greggio, fondente a 85° circa.

Cristallizzato dall'alcool assoluto, si porta a fondere a 89°; è un bellissimo prodotto colorato in giallo intenso.

Sottoposto all'analisi, previa essiccazione su anidride fosforica, ha dato numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formula $C_{16}H_{20}N_4O_7$, come compete al picrato di un dimetildietilpirrolo.

	Calcolato per $C_{16}H_{20}N_4O_7$	Trovato
	$C_4(GH_3)_2 \cdot (C_2H_5)NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	
C %	50,53	50,55
H "	5,27	5,51
N "	14,74	14,70

Il punto di fusione di questo picrato corrisponde a quello del picrato del 2-4-dimetil-3-5-dietilpirrolo, già descritto da H. Fischer (1)



Le acque madri, scomposte con liscivia di soda e trattate nel solito modo con acido p-diazobenzolsolfonico e acido cloridrico, hanno fornito una piccola quantità di sostanza colorante che presenta i medesimi caratteri di quella ottenuta dalla frazione precedente.

Frazione 120-150°.

Anche da questa porzione (gr. 1,5) ottenemmo circa 2 gr. di picrato greggio, che, cristallizzato dall'alcool assoluto, fuse a 88-89°, mostrandosi identico a quello descritto precedentemente.

Sottoposto all'analisi ha mostrato infatti di avere la stessa composizione:

	Calcolato per $C_{16}H_{20}N_4O_7$	Trovato
C %	50,53	50,55
H "	5,27	5,48
N "	14,74	14,88

Dalle acque madri si ottenne anche in questo caso una piccola quantità di sostanza colorante solubile in soda, con colorazione rosso-arancio che passa al violetto per acidificazione con acido cloridrico.

(1) H. Fischer und Bartholomäus, Zeitschr. für Physiol. chem., 77, 187 (1912).

Noi abbiamo potuto ottenere il dimetildietilpirrolo puro scomponendo 8 gr. di picrato fondente a 89°. È un bell'olio quasi incolore, che bolle a 112-114° a 22 mm.; ha un odore gradevole che ricorda quello del timolo. Non dà la reazione di Ehrlich e neppure quella del fuscello. Il picrato ottenuto dal pirrolo puro fonde a 92°.

Azione dell'etilato sodico sul 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo.

Grammi 2 del pirrolo vennero scaldati in tubo chiuso con 25 cc. di etilato al 10 %, per 12 ore, a 150-170°. Il prodotto della reazione fu diluito con acqua, e lo strato oleoso, venne estratto con etere. Il residuo, dopo l'eliminazione dell'etere, venne distillato in corrente di vapor d'acqua. Passò una piccola quantità di un olio incolore che, estratto con etere seccato con solfato di magnesia calcinato, e distillato, passò fra 120-160° a 60 mm. Venne diluito con poco etere e addizionato di 0,5 gr. di acido picrico. Per raffreddamento si separò un picrato giallo fondente a 83-85°, che purificato dall'alcool assoluto, si portò a fondere a 88°.

Una determinazione di azoto ha dato un risultato che concorda abbastanza con quello richiesto dal picrato del dimetildietilpirrolo.

Calcolato per $C_{16}H_{20}N_4O_7$	Trovato
N % 14,74	15,22

La parte che non distillava al vapor d'acqua, si presentava come un olio denso scuro, che, convenientemente separato, seccato e distillato, passò, verso 300°, a pressione ordinaria, in atmosfera in azoto secco, come un liquido spesso, giallo, che si resinifica con la massima facilità.

Non è improbabile che in queste reazioni si formino anche prodotti sostituiti all'azoto. Nella preparazione del fillopirrolo noi abbiamo potuto infatti separare sotto forma di picrato un prodotto che contiene una percentuale di azoto che si avvicina molto a quella richiesta per un trimetildietilpirrolo; però diamo con tutta riserva queste notizie, in attesa di precisare meglio i fatti appena avremo a nostra disposizione il materiale opportuno.

Come conclusione, dalle esperienze descritte risulta:

1°) che è possibile l'introduzione di gruppi alchilici nel nucleo del pirrolo, anche per riscaldamento meno prolungato e ad una temperatura inferiore a quella a cui fu operato nelle ricerche precedenti;

2°) che per riscaldamento dell'etere dimetilacetilcarbopirrolico con etilato sodico per 16 ore a 220° si forma, contrariamente a quanto era da attendersi, il prodotto tetrasostituito in grande prevalenza, insieme con piccole quantità di pirroli trialehilati, come hanno dimostrato la reazione di Ehrlich colla dimetilamminobenzaldeide e quella di H. Fischer coll'acido p-diazobenzolsolfonico.

Seguiteremo lo studio di queste reazioni.