

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

conveniente operare in presenza di alcool, mettendoci nelle condizioni descritte da Bischler (1) per la preparazione della fenacil-anilide. Gr. 2 di ammina furono sciolti in 8 cmc. di alcool assoluto, e la soluzione venne aggiunta di gr. 2,1 di bromuro di fenacile ($\frac{1}{2}$ mol.), il quale si sciolse con raffreddamento. Dopo 10 minuti circa, la temperatura del liquido si elevò in modo notevole, ma, ciononostante, per raffreddamento, non si separò alcun prodotto. Dopo riposo di 2 ore, la soluzione venne lasciata evaporare all'aria, ed il residuo solido, di colore verdognolo, e che odorava appena di bromo-acetofenone, fu ripreso con 25 cmc. di un miscuglio a parti uguali di alcool e acqua. Passò così in soluzione tutto il bromidrato di α -ammino-piridina, e rimase indietro una sostanza bianca, la quale, dopo lavaggio alla pompa con poca acqua ed essiccamento sopra acido solforico, fondeva bene a 134°. Rendimento, gr. 1,15 = 51 % del teorico (2).

Cristallizzando tale prodotto una semplice volta da miscuglio di benzolo (1 p.) e benzina del petrolio (3 p.), lo ottenemmo in magnifici aghi bianchi, setacei, nettamente fusibili a 135°.

Gr. 0,2082 di sostanza diedero cmc. 25 di N a 21° e a 754 mm.

	Trovato	Calcolato per $(C_5H_4N)NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N %	13,55	13,20

Chimica. — *Azione degli alcoolati sodici sopra gli eteri carbopirrolici* (3). Nota III di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (4).

Nella nostra recente Nota sullo stesso argomento (5), ci siamo occupati della formazione del 2-4-dimetil-3-5-dietilpirrolo partendo dall'etere 2-4-dimetil-3-acetil-5-carbopirrolico e dal corrispondente acetilderivato. Allo scopo di generalizzare queste reazioni e di fare uno studio sui dimetildietilpirroli isomeri, abbiamo ora voluto ottenere il 2-5-dimetil-3-4-dietilpirrolo. Così attualmente sono noti tre, [I], [II], [III], dei quattro possibili c-dimetildietilpirroli, essendo il III

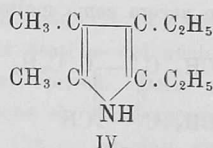
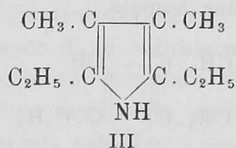
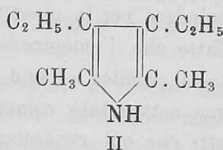
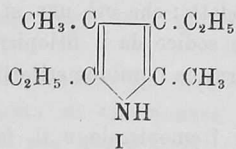
(1) Berichte, 25, 2860 (1892).

(2) Questo computo è riferito solamente a metà dell'ammina impiegata, giacchè una parte dell'ammina rimane infatti allo stato di bromidrato, e può ricuperarsi.

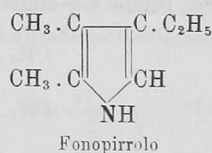
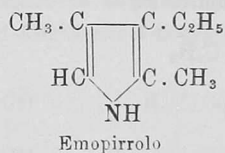
(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

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

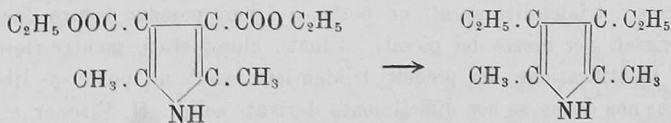
(5) Questi Rendiconti, pag. 450.



già stato ottenuto da Piloty ⁽¹⁾ dal bis-dietilazimetilene con cloruro di zinco. Si capisce subito quale importanza abbia lo studio dei prodotti suddetti per risolvere la questione dell'emopirrolo e del fonopirrolo che avrebbero, secondo Piloty ⁽²⁾, la costituzione seguente:



Se non che, dei diversi dimetildietilpirroli fin ora conosciuti, nessuno si è mostrato identico a questi, e ciò farebbe credere che ad essi spettasse invero un'altra costituzione. H. Fischer e Bartholomäus ⁽³⁾, facendo agire l'etilato sodico sull'emopirrolo, hanno separato per mezzo del picrato un dimetildietilpirrolo; questo picrato fonde a 102°-103°, e perciò non è identico a quello del prodotto I che da essi prima, e in seguito da noi, è stato descritto e che fonde a 92°. Il dimetildietilpirrolo di Piloty non dando picrato, per il prodotto di Fischer non rimarrebbe che da scegliere fra le formule II e IV, per la quale ultima essi propendono. Il dimetildietilpirrolo che noi descriveremo in questa Nota e che abbiamo ottenuto dall'etere 2-5-dimetil-3-4-pirroldi-carbonico, dà un picrato ben cristallizzato dall'alcool



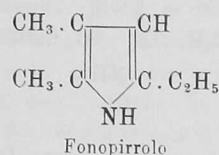
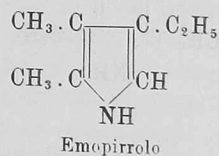
⁽¹⁾ Piloty, Ber. 43, pag. 497.

⁽²⁾ Piloty, Ann. 377, pag. 314, (1910). Durante la correzione le cose sono alquanto cambiate; vedi Piloty, Ann. 392, 220-21.

⁽³⁾ H. Fischer und Bartholomäus, Ber. 45, pag. 468, (1912).

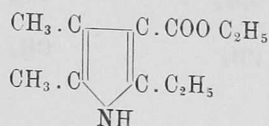
che fonde a 102°-103° come quello di H. Fischer. Noi non vogliamo con questo concludere per la identità dei due prodotti: chè ciò non si accorderebbe col fatto che l'emopirrolo con metilato sodico dà il fillopirrolo⁽¹⁾, e con la miscela cromica o l'acido nitroso⁽²⁾ fornisce l'imidemetileilmaleica; solo facciamo notare tale coincidenza.

Pei fatti che noi conosciamo finora, per l'emopirrolo e il fonopirrolo rimarebbero ancora come molto probabili le due formule

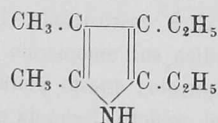
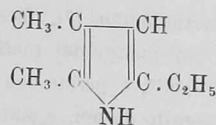


H. Fischer⁽³⁾ avrebbe infatti constatato che il prodotto che fornisce il fonopirrolo con l'acido diazobenzolsolfonico ha i caratteri di un β -azocolore.

Noi stiamo ora preparando dall'isonitrosometiletilchetone ed etere propionilacetico, l'etere 4-5-dimetil-2-etil-3-carbopirrolico



dal quale otterremo il 4-5-dimetil-2-etilpirrolo e il 2-3-dietil-4-5-dimetilpirrolo



così saremo in grado di risolvere questa tanto dibattuta questione.

Dalle ricerche che noi abbiamo finora compiuto sui diversi derivati del pirrolo, e da quelle di Willstätter sui prodotti di scissione della clorofilla, di Fischer, di Piloty, di Knorr, è risultato chiaramente come i pirroli c -tetraalchilici e i trialchilici aventi un posto α -libero possano venire facilmente caratterizzati per mezzo dei picrati, stinfiati, cloropicrati, mentre riesce difficile la identificazione dei prodotti trialchilati aventi un posto β -libero, pel fatto che non danno se non difficilmente derivati solidi. H. Fischer e Bartho-

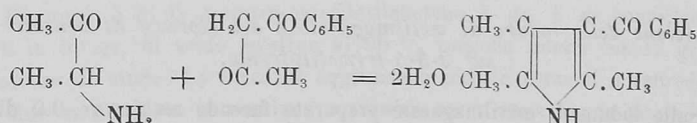
⁽¹⁾ H. Fischer und Bartholomäus, Ber. 45, pag. 470, (1912).

⁽²⁾ Piloty, Ann. 366, pag. 254; e Ber. 42, pag. 4699, (1909).

⁽³⁾ Loc. cit.

Iomäus ⁽¹⁾ hanno recentemente differenziati gli isomeri *c*-trialchilici per il modo come virano cogli acidi gli azocolori che essi formano coll'acido diazobenzosolfonico.

Come avevamo già detto noi ci siamo proposti di trovare una reazione che permetta di trasformare in composti solidi facilmente trattabili quei pirroli che non dànno picrati; per questo abbiamo rivolto la nostra attenzione alla reazione di Grignard impiegata da B. Oddo ⁽²⁾, la quale permette l'introduzione di un radicale acido in uno dei posti α - del nucleo pirrolico facendo agire un acicloruro sull'iodiomagnesio pirrolo. Dalle ricerche di questo autore non risulta però che tale reazione sia stata applicata a quei derivati aventi ambedue i posti α - sostituiti. Ciò era appunto quello che a noi interessava e per questo abbiamo voluto vedere se in tali casi era possibile l'introduzione di un radicale acido in uno dei posti β -. A tale scopo abbiamo fatto agire sul 2-3-5-trimetilpirrolo, l'ioduro di magnesio metile ed il cloruro di benzoile ed abbiamo ottenuto il corrispondente benzoilderivato col residuo $\text{CO C}_6\text{H}_5$ in β . Che veramente tale residuo si sia fissato in quella posizione lo abbiamo dimostrato preparando per sintesi col metodo di Knorr il 2-3-5-trimetil-4-benzoilpirrolo, dall'isonitrosometil-etilchetone e benzoilacetone



I due prodotti hanno infatti dimostrato di essere identici.

PARTE SPERIMENTALE.

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

Grammi 10 di etere vennero suddivisi in cinque tubi e riscaldati ognuno con 25 cc. di etilato sodico al 10 per cento per 14 ore a 220°-230°. Il prodotto della reazione fu diluito con acqua e l'olio separatosi, venne estratto con etere. La soluzione eterea dopo lavata con acqua e seccata con solfato magnesiacco calcinato fu concentrata fino a piccolo volume. Il residuo bruniccio di odore aromatico, che dava evidente la reazione di Erlich e quella del fuscello d'abete venne distillato a pressione ridotta in atmosfera di azoto secco. La maggior parte del prodotto passa tra 130°-165° a 110° mm. circa sotto forma di un olio scorrevole appena colorato in gialliccio, di odore canforico. Una piccola parte di un liquido denso scuro passa fino a 250° circa. La porzione distillata fra 130° e 165° (gr. 2,5) venne diluita con etere e addi-

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital. 1910-1911.

zionata di 2,5 grammi di acido picrico. Per aggiunta dell'acido il liquido si raggruma rapidamente in una massa semicristallina. Risolvendo moderatamente con aggiunta di poco etere ed agitando, i cristallini del picrato si liberano completamente dalla sostanza attaccaticcia in cui erano impigliati e possono così venire facilmente separati per filtrazione alla pompa. Il prodotto per tal modo ottenuto venne cristallizzato dall'alcool assoluto. Si ottiene in bei prismetti gialli, lucenti, duri che non si alterano se mantenuti in ambiente secco. Fonde a 102°-103°.

All'analisi ha mostrato di avere la composizione $C_{16}H_{20}N_4O_7$ come compete al picrato di un dimetildietilpirrolo.

	Calcolato per $C_{16}H_{20}N_4O_7$	Trovato
C %	50.53	50.22
H "	5.27	5.65
N "	14.74	24.94

Anche dalla porzione che bolle a temperatura più elevata potemmo ottenere una piccola quantità di picrato fondente a 102°.

Azione dello ioduro di metilmagnesio e del cloruro di benzoile sul 2-3-5-trimetilpirrolo.

Sullo ioduro di metilmagnesio preparato facendo reagire gr. 0.9 di magnesio con gr. 0.5 di ioduro di metile sciolto in 15 cc. di etere anidro, il tutto contenuto in un palloncino perfettamente secco e sormontato da un attivo refrigerante ascendente, furono fatti cadere gr. 3,5 di trimetilpirrolo sciolti in 10 cc. di etere anidro. Ogni goccia di pirrolo cadendo nella soluzione del sale magnesiaco produce uno svolgimento di bollicine gassose (metano) e per impedire che la reazione si faccia troppo violenta conviene raffreddare con un getto d'acqua il pallone. Dopo che tutto il pirrolo è stato aggiunto e non si ha più accenno di reazione, a temperatura ordinaria si scalda a bagno maria per un'ora, si lascia quindi in riposo per qualche tempo e infine si aggiungono goccia a goccia, raffreddando, grammi 5 di cloruro di benzoile diluito di un egual volume di etere. Il cloruro acido venendo a contatto del composto iodiomagnesiaco del pirrolo produce come un intorbidente e si separa una specie di precipitato oleoso denso bruno che si deposita in fondo al recipiente. La reazione si fa man mano più debole: e quando tutto l'acido cloruro è stato aggiunto si scalda per una mezz'ora a bagno maria. Dopo raffreddamento si tratta con acqua ghiacciata e acido cloridrico diluitissimo e si estrae ripetutamente con etere. La soluzione eterea colorata in rossastro viene lavata con una soluzione di bicarbonato sodico e poi seccata con carbonato secco. Per eliminazione dell'etere rimane

un residuo oleoso di odore di acetofenone formatosi in una reazione secondaria, il quale, per raffreddamento con ghiaccio si rapprende in una massa semi-solida. Aggiungendo poco etere e raffreddando si separano dei minuti cristallini che filtrati alla pompa e lavati con etere sono appena colorati in giallo e fondono a 160°-165°. Il prodotto così ottenuto, purificato cristallizzandolo prima dall'alcool diluito e poi dall'etere solforico, si presenta in forma di minutissimi aghetti leggermente rosei che fondono a 172°-173°. All'analisi ha mostrato di avere la composizione di un trimetilbenzoilpirrolo.

Calcolato per C ₁₄ H ₁₅ NO		Trovato
C %	78,87	79,12
H "	7,04	7,37
N "	6,57	6,48

Come la maggior parte dei pirroli *c*-tetrasostituiti, non dà la reazione di Erlich e quella del fuscello.

Sintesi del 2-4-5-trimetil-3-benzoilpirrolo col metodo di Knorr.

Grammi 3,2 di isonitrosometiletilchetone e gr. 5 di benzoilacetone sciolti in 50 gr. di acido acetico al 90 % vengono ridotti con 12 grammi di polvere di zinco. Lo zinco si aggiunge a piccole porzioni e raffreddando e in fine si completa la reazione scaldando mezz'ora a bagno maria. Separato lo zinco per decantazione, la soluzione acetica viene diluita con acqua e il pirrolo separatosi in fiocchetti giallastri, viene filtrato e lavato con acqua. Cristallizzato prima dall'alcool diluito e poi dall'etere solforico fonde a 172°-173°. È identico al prodotto ottenuto precedentemente come lo dimostra il punto di fusione del miscuglio, che non subisce alcuna depressione.

All'analisi ha dato numeri richiesti per la formula C₁₄H₁₅NO

Calcolato per C ₁₄ H ₁₅ NO		Trovato
C %	78,87	78,66
H "	7,04	7,32
N "	6,57	6,69

Resta così dimostrato che è possibile, mediante la reazione suddetta, l'introduzione di un radicale acido anche in un posto - β - del nucleo pirrolico, quando siano occupati quelli in - α -, e noi ci riserviamo di applicare questo metodo per la separazione dei prodotti che si formano nelle reazioni che stiamo studiando.