

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

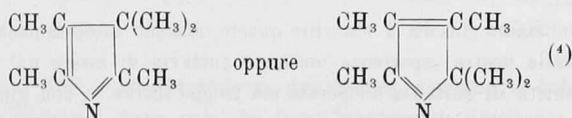
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

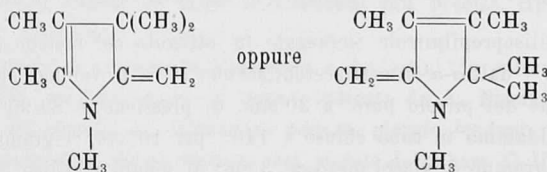
1913

Chimica. — *Sulle basi che si formano per la alchilazione dei pirroli* <sup>(1)</sup>. Nota I di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

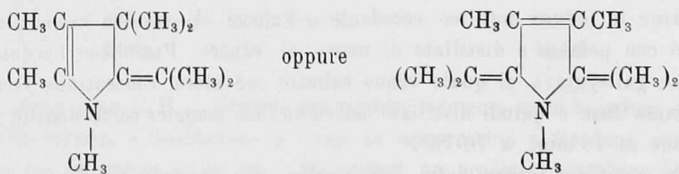
Dall'azione dello ioduro di metile sul sale sodico dell'acido pirrolocarbonico <sup>(2)</sup> prende origine una base che contiene cinque atomi di carbonio in più del pirrolo, che fu ritenuta una tetrametildiidropiridina, ma che, secondo le idee risultanti dallo studio dei prodotti analoghi dell'indolo, studio fatto da Plancher e dai suoi allievi <sup>(3)</sup>, deve ritenersi una pentametilpirrolenina della formula  $C_9H_{15}N$ , ossia:



Metilando il N-metilpirrolo o ulteriormente questa base, si ottiene l'alcaloide con un metile in più, analogo alla base di Fischer, cioè la pentametilmiltenpirrolina della formula  $C_{10}H_{17}N$ , ossia:



e da questa, successivamente, una base con altri due metili in più,  $C_{12}H_{21}N$ , cioè:



vale a dire una pentametilisopropilidenpirrolina.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito parte nel Laboratorio di Chimica agraria di Bologna e parte in quello di Chimica generale di Parma (1906-1912).

<sup>(2)</sup> Ciamician e Anderlini, Gazz. chim. it., 18, 557 (1888); 19, 102 (1889); Ber., 21, 2855; 22, 656; Anderlini, Gazz. chim. it., 20, 55 e 61.

<sup>(3)</sup> Vedi questi Rendiconti, dal 1897 al 1908.

<sup>(4)</sup> In queste formole è sottintesa la forma tautomera di metilpirroline (vedi questi Rendiconti, vol. XV, anno 1906, 2° sem., pag. 557).

Il pirrolo assume successivamente cinque, sei, ed otto metili, trasformandosi in basi derivanti da forme tautomere del pirrolo (pirroline) e da metilpirroline.

Noi abbiamo ripreso lo studio di queste basi fin dal 1905 nel laboratorio di chimica agraria di Bologna, e pubblichiamo soltanto oggi i risultati di allora, mentre uno di noi pubblicherà i risultati delle sue nuove ricerche che dimostrano la perfetta analogia tra pirrolo e indolo nella metilazione protratta.

Per avere una prova della costituzione di queste basi, abbiamo fatto agire lo ioduro di metile sopra il 2-5-dimetilpirrolo, sul 2-4-5-trimetilpirrolo e sul 2-5-metilisopropilpirrolo. Se la distribuzione dei metili nella terza base è quale l'abbiamo supposta, essa può formarsi da tutti e tre questi pirroli.

Noi non siamo riusciti a stabilire questo in modo assolutamente sicuro; ma i dati delle nostre esperienze meritano tuttavia di essere qui riportati.

La quantità di sostanza adoperata era troppo scarsa, e non giudicammo necessario di ripetere l'esperienza con nuovo materiale, giacchè ora uno di noi ha ripreso il quesito da un altro punto di partenza.

#### AZIONE DELLO IODURO DI METILE SUL METILISOPROPILPIRROLO.

Il metilisopropilpirrolo impiegato fu ottenuto col metodo di Tiemann e Semmler<sup>(1)</sup> dall' $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilacetone (2) e trovammo che il punto di ebollizione del pirrolo puro, a 20 mm. di pressione, è 89-90°.

Noi saldammo in tubo chiuso a 140°, per 10 ore, 3 grammi del pirrolo con 5 grammi di alcool metilico, 3 cm<sup>3</sup> di ioduro metilico e 5 grammi di carbonato potassico calcinato. La massa era annerita fortemente: venne acidificata fortemente con acido cloridrico e distillata al vapor d'acqua per scacciarne lo ioduro metilico eccedente e l'alcool. Il residuo venne alcalinizzato con potassa e distillato di nuovo al vapore. Passò con l'acqua un olio che galleggiava, il quale venne estratto con etere, concentrato, seccato su potassa fusa e quindi distillato nel vuoto. La maggior parte distillò alla pressione di 16 mm., a 70-75°.

Ha carattere basico netto, ma sembra una miscela dei diversi gradi di metilazione. Per giungere al prodotto di metilazione definitivo, fu sottoposto a nuova metilazione; cioè: fu chiuso in tubo con eccesso di ioduro metilico, e riscaldato per 5 ore a 100°. Il contenuto reagisce già a freddo, e, lasciandolo a sè, separa dei cristalli; dopo riscaldamento era in parte cristallizzato, ma era fortemente imbrunito e alquanto resinificato.

(1) Ber., 30, I, 434.

(2) Chem. Centralblatt, 1897, I, 495; e Ber., 35, I, 1181.

Distillato al vapor d'acqua prima a reazione acida, fu poscia alcalizzato e diede un prodotto basico in parte disciolto, in parte galleggiante in gocce. Fu svaporato a secco con acido cloridrico e poi rimesso in libertà con alcali e quindi svaporato di nuovo con acido cloridrico per resinificare i pirroli. Infine si ottenne un cloridrato pochissimo colorato, che, per aggiunta di cloruro aurico, dà un cloroaurato dapprima oleoso, che in seguito solidifica, e, cristallizzato ripetutamente dall'alcool assoluto, si separa in aghi o fogliette giallo-chiari che fondono a 86-87° in modo non perfettamente netto.

L'analisi dimostra che esso è il cloroaurato di una base  $C_{12}H_{21}N$ .

Calcolato per $C_{12}H_{22}N Au Cl_4$		Trovato	
		I	II
C %	27,73	27,60	—
H "	4,27	4,56	—
Au "	37,98	—	37,83

Non ostante la corrispondenza dell'analisi, avemmo il dubbio che non fosse perfettamente puro, ma che fosse leggermente inquinato da isomeri; per la piccola quantità, non lo ricristalizzammo dall'acido cloridrico diluito.

Avrebbe dovuto essere identico a quello preparato da Anderlini, cioè fusibile a 99,5°-100,5° (1).

Stabilimmo quindi di farne il confronto più preciso, ripreparando il prodotto di Anderlini.

Ripetemmo la reazione di Ciamician e Anderlini (2), e frazionammo la miscela delle due basi, come ci venne indicato da A. Piccinini (inedita), per mezzo dei picrati; ne ottenemmo così un picrato fondente a 168°.

Per confermare che si trattava del picrato della base  $C_9H_{15}N$  di Ciamician e Anderlini, ne liberammo la base e ne facemmo il cloroaurato che fonde a 109° (3) e che, all'analisi, ci diede il seguente risultato:

Calcolato per $C_9H_{15}N Au Cl_4$		Trovato
Au %	41,33	41,28

Sulla base  $C_9H_{15}$ , liberata dal picrato, facemmo agire lo ioduro di metile in eccesso, e scaldammo a lungo in apparecchio a ricadere, con lieve pressione di mercurio (40 cm.). Si preparò un prodotto cristallino deliquescente. Questo fu decomposto con potassa ed estratto con etere, dopo aver eliminato l'eccesso di ioduro di metile; la base così ottenuta, fu trattata di nuovo a ricadere con ioduro di metile.

Scacciato lo ioduro in eccesso, restò un prodotto in parte solido, che, decomposto con potassa, venne distillato al vapore. La base così ottenuta,

(1) Gazz. chim. ital., 20, 62 e 63.

(2) Gazz. chim. ital., 18, 559-572.

(3) Gazz. chim. ital., 18, 559.

fu disciolta in acido cloridrico, condotta a secco, ripresa con acqua e, filtrato il cloridrato previa aggiunta di acido cloridrico, fu trattata con cloruro aurico. Ne precipitò un cloroaurato giallo che, cristallizzato più volte dall'acido cloridrico, fondeva a 99-100° (mezzo grado più basso di quanto descrive Anderlini), corrispondente alla base  $C_{12}H_{21}N$  come lo conferma l'analisi:

Calcolato per $C_{12}H_{21}N Au Cl_4$		Trovato
Au %	37,98	37,89

Quindi, il cloroaurato di identica composizione, ottenuto dal metilisopropilpirrolo e che fonde a 86-87°, non è identico a quello di Anderlini, oppure è ancora alquanto impuro.

Sembra propendere per questa ipotesi il fatto che, mescolando il cloroaurato dal metilisopropilpirrolo con un poco di quello di Anderlini, il punto di fusione non viene abbassato; ma questa prova non è decisiva perchè può darsi che non si tratti di veri punti di fusione, ma di punti di decomposizione.

Per decidere questa questione, occorre utilizzare altri derivati, giacchè i cloroaurati, per la loro alterabilità, non si prestano ad una completa purificazione.

Abbiamo tentato anche di arrivare a prodotti unici purificando le basi intermedie con 4 e 5 atomi di carbonio in più del metilisopropilpirrolo, ma senza buon risultato.

Il prodotto che si forma dal metilisopropilpirrolo con quantità deficiente di ioduro di metile è una miscela delle due basi  $C_{11}H_{19}N$  e  $C_{12}H_{21}N$ ; ed il cloroaurato che se ne ottiene fonde, dopo diverse cristallizzazioni dall'acido cloridrico, a 100°, e la sua composizione sta tra quella di cloroaurati rispettivi.

	Calcolato per		Trovato	
	$C_{11}H_{19}N Au Cl_4$	- per $C_{12}H_{21}N Au Cl_4$	I	II
C %	26,13	27,73	26,96	26,86
H %	3,99	4,27	4,27	4,55

Ripetuta l'operazione e cristallizzato il cloroaurato dall'alcool anzichè dall'acido cloridrico, si ebbe un cloroaurato dal punto di fusione più basso: 95°. La sua composizione si avvicina di più a quella fissata nella formula  $C_{12}H_{21}N$ .

Calcolato per $C_{12}H_{21}N Au Cl_4$		Trovato
C %	27,73	27,21
H %	4,27	4,42

Probabilmente, anche il prodotto di Anderlini non è completamente puro; e anche le sue ricerche vogliono forse essere ripetute, cambiando tecnica, chè i cloroaurati poco si prestano a identificazioni.

Per concludere: le nostre esperienze hanno avuto questo risultato di mostrarci la via da seguire per porre in chiaro il quesito.

È probabile che fra tutti quelli ottenuti, il prodotto più puro sia quello avuto dal metilisopropilpirrolo, e che gli altri siano miscugli, per cui si dovrà ripetere in altro modo e per altra via la preparazione della tetrametilisopropilidenmetilpirrolina.

Se le basi delle due diverse provenienze risulteranno identiche (il che, a nostro modo di vedere, non è escluso dalle nostre esperienze), la costituzione di questa base sarà provata, giacchè data la sua provenienza dal metilisopropilpirrolo, risulteranno fissate le posizioni di un metile e dell'isopropile.

Per fissare la posizione degli altri metili, abbiamo altresì cercato di ottenere queste basi dal 2-4-5-trimetilpirrolo di Korschum <sup>(1)</sup> e dall' $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilpirrolo.

Grammi 3 di trimetilpirrolo, 3 cm<sup>3</sup> di ioduro di metile, 5 grammi di alcool metilico e 7 grammi di carbonato potassico calcinato, furono scaldati in tubo chiuso, per 10 ore, a 140°.

La base ottenuta, come è detto negli altri casi, fu convertita nel cloroaurato: questo cristallizza in aghi gialli, fondenti nettamente a 100° dopo varie cristallizzazioni dall'alcool.

L'analisi ha dimostrato che la sua composizione corrisponde a quella della base C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N di Ciamician e Anderlini, cioè la tetrametilmetilen-n-metilpirrolina.

Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N Au Cl.		Trovato
C %	24,43	24,44
H "	3,69	4,05
Au "	40,15	40,09

Operando analogamente sull' $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetil-pirrolo abbiamo ottenuto un cloridrato semisolido che ci diede indizio di contenere anche alquanto base C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N, perchè ne ottenemmo piccole quantità del picrato fusibile a 168° di questa base. Non ripetemmo le prove.

In altre Note saranno esposti i risultati ottenuti dal tetrametilpirrolo con ioduro di metile e col cloroformio, i quali a nostro modo di vedere, risolvono il quesito.

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. XIV, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem, pag. 392.