

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* (¹). Nota II di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota da noi pubblicata in questi Rendiconti sul tetrametilpirrolo (²) è detto che noi avevamo ripreso le esperienze iniziate da Plancher e Ravenna sulle basi ottenute per metilazione del pirrolo da Ciamician e Anderlini, e vi sono preannunziati gli studi sui diversi dimetil- e trimetilpirroli ed altri pirroli alchilati, che si stavano compiendo in questo laboratorio, sempre per studiare l'alchilazione del pirrolo $C_8H_{13}N$, che ha un metile di meno della prima base di metilazione del pirrolo $C_9H_{15}N$ (³).

Nella Nota immediatamente precedente a questa, sono esposte le ricerche fatte in parte col dott. Ravenna fino dal 1906, e giammai abbandonate da uno di noi (Plancher), pur lasciando campo ad altri problemi urgenti di ricerca. Ciò prova che da quando Plancher ha chiarito la costituzione e le reazioni delle basi risultanti dall'alchilazione dell'indolo, ha subito pensato a quelle delle analoghe dei pirroli e non ha smesso di occuparsene. Solamente il desiderio di pubblicare un assieme di ben coordinate ricerche lo ha distolto da ulteriori pubblicazioni.

In questa Nota comunichiamo i risultati ottenuti col *tetrametilpirrolo*, ed alcuni tentativi su alcuni *pirroli terziarii*.

Azione del ioduro di metile sul 2-3-4-5 tetrametilpirrolo. — Il tetrametilpirrolo reagisce, anche a bassa temperatura, con lo ioduro di metile, ma molto lentamente. Facendo ricadere del tetrametilpirrolo con ioduro di metile in presenza di idrato potassico o di carbonato al 10 %, si possono ottenere piccole quantità di basi; miglior rendimento si ha scaldando in tubi chiusi.

Si chiudono, in tubo, grammi 3 di tetrametilpirrolo con grammi 3 di carbonato potassico calcinato, 6 grammi di ioduro metilico e poco alcool metilico; e si scaldano per 15 ore, a 110°. Il contenuto dei tubi, brucicco, si asporta completamente in un pallone acidificandolo con acido cloridrico. Si distilla al vapor d'acqua la parte non basica; indi il contenuto del pallone raffreddato e filtrato, vien sottoposto di nuovo a distillazione al vapor d'acqua previa alcalizzazione.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della [R. Università di Parma.

(²) Rend. Accad. Lincei, vol. XXI, serie 5^a, 1° semestre, pag. 599 (Seduta 5 maggio 1912).

(³) Gazz. Chim. ital., 18, 557; 20, 55 e 61; 19, 102.

Si ottiene così nel distillato una sostanza oleosa, fortemente alcalina, poco colorata, che, fra gli altri, ha un odore mentolico, così simile a quello di alcune indolenine da essere scambiato.

Il distillato fu debolissimamente acidificato; si sciolse così gran parte dell'olio galleggianti, e la parte indisciolta cristallizzò. Fu estratta con etere seccata su carbonato potassico calcinato e tirato a secco.

Ricristallizzata dall'etere di petrolio, fuse a 109°. È del tetrametilpirrolo inalterato.

La soluzione acida contiene le basi salificate. Fu condotta a secco a bagnomaria, e lasciò uno sciroppo, che lentamente cristallizzò in una massa fibroso-raggiata, intrisa di uno sciroppo denso.

Fu decomposto con alcali, distillato, e di nuovo tirato a secco con acido cloridrico; e così per due volte. Il residuo acquistava un aspetto sempre migliore. Infine fu sciolto in poca acqua, trasportato in palloncino, saturato con potassa, e distillato al vapor d'acqua finchè passava della base.

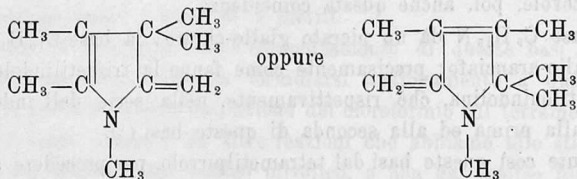
L'avemmo, così, raccolta in poco distillato. La si estrasse per 10 volte con etere. L'etere fu concentrato, seccato con potassa fusa, e distillato. Lasciò un residuo oleoso, rossiccio-brunastro, che distillato nel vuoto a 12 mm., passò per la maggior parte tra 75°-95°.

Ridistillata a pressione ordinaria in corrente di idrogeno secco, si divise in due frazioni, una bollente a 175-183°, l'altra a 183-200°.

La seconda frazione, sciolta in etere anidro, fu convertita in cloridrato con acido cloridrico secco.

Questo si separa sotto forma di una massa nevosa bianca, che presto si colora in roseo. Questo cloridrato fu separato, sciolto in poco alcool assoluto e riprecipitato con etere. È estremamente deliquescente; fonde verso 125°; a 200° svolge delle bollicine gassose, e, raffreddandolo, si risolidifica. Non si presta alla purificazione della base.

La sua soluzione acquosa si conserva bene; ad essa fu aggiunta della soluzione satura di picrato sodico sino a che non s'intorbidava più. Precipitò così un picrato giallo arancio, che, ripetutamente cristallizzato dall'alcool, fonde nettamente a 148°. Corrisponde alla base $C_{10}H_{17}N$ = *pentametilmetilpirrolina*:



Calcolato per $C_{10}H_{17}N \cdot C_8H_5N_3O_7$

C % 50,53
H " 5,26

Trovato

	I	II
C %	50,58	50,51
H "	5,79	5,66

Un'altra parte del cloridrato fu trasformata in cloroaurato. Questo cristallizza dall'acqua cloridrica in squamette sottili che fondono a 101°-102° e si decompongono verso 220°. È il cloroaurato della stessa base.

Calcolato per C ₁₀ H ₁₅ N. Au. Cl.		Trovato		
		I	II	III
C %	24,44	24,81	—	—
H "	3,66	4,13	—	—
Au "	40,12	—	39,97	40,07

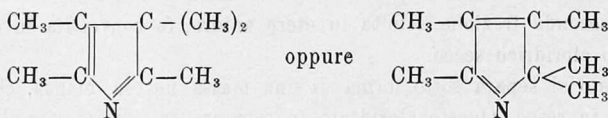
La base separata da questi due sali ha odore dolciastro debolmente geranico, che ricorda quello della base di Fischer dagli indoli, la quale è sua perfetta analoga, in quella serie.

Le acque madri alcooliche del cloridrato contengono invece in prevalenza la base C₉H₁₅.N. Furono tirate a secco, riprese con acqua e filtrate. La base liberatane bolli nel vuoto fra 70-90° a 26 mm.

Si ridiscioglie il cloridrato in alcool e si precipitò con etere. Disciolto di nuovo in acqua, si precipitò con picrato sodico.

Diede così un picrato giallo-chiaro, poco solubile in alcool freddo, che fonde a 168-169°.

Esso è il picrato della base C₉H₁₅N = *pentametilpirrolenina*.



Calcolato per C ₉ H ₁₅ N. C ₆ H ₅ N ₃ O ₇		Trovato
C %	49,18	49,06
H "	4,91	5,22

Con potassa, libera una base che ha odore grato e rinfrescante, tra il mentolico ed il canforico, quale si riscontra in alcune indolenine e come è frequente in composti aventi due metili o in genere due alchili gemelli attaccati ad un complesso nucleare.

È notevole, poi, anche questa coincidenza:

La base C₉H₁₅N dà un picrato giallo-chiaro; la base C₁₀H₁₇N dà un picrato giallo-aranciato; precisamente come fanno la trimetilindolenina e la trimetilmtilenindolina, che rispettivamente, nella serie dell'indolo, corrispondono alla prima ed alla seconda di queste basi (1).

Ottenute così queste basi dal tetrametilpirrolo, per procedere a graduali reazioni tentammo di avere dallo stesso il pentametilpirrolo mediante il

(1) Gazz. Chim. ital., 28, II, 427, 428, 372; Liebig's Annalen, 242, 355.

composto alogenomagnesiaco col metodo di B. Oddo (1). Il tetrametilpirrol così ci diede, invece, solo la base $C_9H_{15}N$.

Si preparò il reattivo nel modo consueto in soluzione eterea da 2.4 di magnesio e da grammi 14 di ioduro di metile; alla soluzione si aggiunsero 10 grammi di tetrametilpirrolo sciolto in etere, ed a poco a poco si scaldò: e quando fu cessato lo svolgimento di metano, si scacciò l'etere completamente.

Alla pece bruniccia rimasta si aggiungono a poco a poco 15 grammi di ioduro di metile ben secco.

Si scaldò per 12 ore a bagnomaria. Dopo un paio di ore, comparve sostanza di aspetto cristallino. Trattandola con acqua e ghiaccio, la massa si sciolse.

Al vapor d'acqua passò una base di odore mentolico, più leggera dell'acqua. Si estrasse dall'acqua con etere saturandola prima con idrato e carbonato potassico. Bolle a 100 mm. tra 70-95°; contiene un poco di pirrolo inalterato. Il rendimento è buono.

La base fu trattata in soluzione alcoolica con soluzione satura alcoolica di acido picrico: se ne separò il picrato fondente a 168-169°, in quantità corrispondente alla quasi totalità della base. Fu ripetutamente cristallizzato, e fonde a 168-169°. All'analisi ha dato buoni risultati:

Calcolato per $C_9H_{15}N \cdot C_6H_5N_3O_7$		Trovato
C %	49,18	49,27
H "	4,91	5,28

La base liberata dal picrato, ha odore mentolico talmente simile a quello della β - β -dietyl- α -metilindolenina, da metilchetolo e ioduro di etile (2), da poter essere scambiata con questa.

È notevolmente stabile all'aria ed alla luce; come quella, reagisce con acido nitroso (3), bolle ad 88-90° a 75 mm., oppure a 160-162° a pressione ordinaria.

Questa è la prima di tali basi che sia stata ottenuta allo stato puro. Il suo picrato, fusibile a 168°, si presta bene a purificarla, tanto se essa provenga dall'azione dello ioduro metilico in tubi chiusi, quanto se provenga da quella sul composto alogenomagnesiaco. In essa, e nella sua omologa $C_{10}H_{17}N$ restano fissati i posti di 4 metili.

L'aspetto, la proprietà, ed il comportamento di queste basi ci hanno dato la convinzione che siano da formularsi analogamente a quella degli indoli; ciò è provato meglio dall'azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo, che pubblicheremo subito, e da altre reazioni che abbiamo allo studio. Esse sono veramente derivati dal nucleo pirrolico, e non dal nucleo piridico.

(1) Gazz. Chim. ital., 41, I, 229, 231.

(2) Gazz. Chim. ital., XXVII, I, 397 e XXVIII, I, 408, II, 333 e segg.

(3) Ibidem., 28, II, 406 e segg.

Trovo qui opportuno di accennare che gli eteri degli acidi *carbopirrolici* metilati all'azoto, non completano la loro metilazione nel nucleo, anche se trattati lungamente e ad alta temperatura con metilato sodico in tubo chiuso.

Così l'etere 1-etil-2-5-dimetil-3-4-dicarbopirrolico da noi appositamente preparato, e così pure l'etere 1-2-5-trimetil-3-4-dicarbopirrolico di Knorr ⁽¹⁾, non perdono i loro gruppi carbossialchilici per metilarsi completamente, ma semplicemente si saponificano, a differenza dell'etere di Korschum ⁽²⁾ e degli altri eteri di pirroli secondarii che danno tetrametilpirrolo secondario.

Così pure l'1-2-5-trimetilpirrolo terziario resta inalterato anche se scaldato a 260° per 15 ore con metilato sodico.

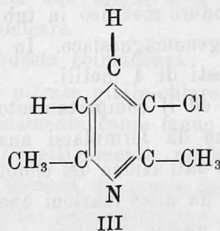
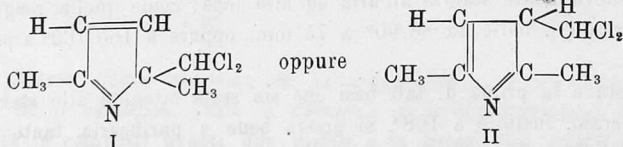
Sembra quindi accertato che, perchè il metilato sodico reagisca sui pirroli è necessario che abbiano l'idrogeno imminico libero; cosicchè i pirroli terziarii non reagiscono.

Così pure l'1-etil-3-5-dimetilpirrolo resta inalterato col metodo del composto alogenomagnesiaco. Anche qui i pirroli terziarii non reagiscono.

Di questi ultimi fatti riferiremo altrove diffusamente.

Chimica. — *Azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo* ⁽³⁾.
Nota III di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota pubblicata su questi Rendiconti, uno di noi, con U. Ponti ⁽⁴⁾, ha mostrato che il 2-5-dimetilpirrolo con cloroformio dà diversi prodotti, cioè: oltre la rispettiva aldeide 2-5-dimetil-3-metilalpirrolo, una dimetildiclorometilpirrolenina I, oppure II, e la 2-6-dimetil-3-cloropiridina III.



⁽¹⁾ Ber. 18, 303.

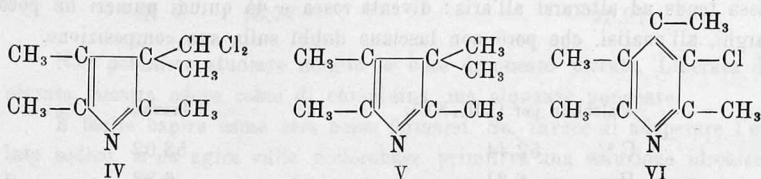
⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XIV, serie 5^a, 1° sem., pag. 392.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Parma.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, XVIII, serie 5^a, 2° sem., pag. 469.

Questo fatto è importante, perchè stabilisce che il cloroformio, nei pirroli come negli indoli, primariamente agisce in modo perfettamente analogo agli ioduri alcoolici, dando rispettivamente una diclorometilpirrolenina o diclorometilindolenina, e che questi prodotti perdono in seguito una molecola di acqua dando le basi cloropiridiche o clorochinoliniche rispettivamente (1). Che a questi diclorometilderivati competa realmente questa formula, è dimostrato perchè la β -diclorometil- β -metil- α -metilindolenina reagisce con acido nitroso dando un'aldoxima a struttura indoleninica, perchè convertibile in nitrile nel modo perfettamente caratteristico per le indolenine (2).

Se tali gradi si possono realizzare anche col tetrametilpirrolo, si dovrà da esso ottenere una diclorometiltetrametilpirrolenina (IV) [analogo alla pentametilpirrolenina (V): $C_9H_{15}N$, di Ciamician e Anderlini] e da essa si dovrà passare alla clorotetrametilpiridina (VI), con allargamento del nucleo.



ma, accertata la costituzione pirroleninica per la base (IV) dovrà dedursi per analogia la stessa costituzione per la base (V) che le assomiglia.

In attesa di passare direttamente dalla prima alla seconda base, o almeno al suo prodotto di idrogenazione (il che sarà conclusivo), mostreremo, in questa Nota, che le nostre speranze si sono avverate e che la base diclorometilica è realmente analoga alla pentametilpirrolenina, e quindi ambedue debbono realmente avere nucleo pirrolico.

AZIONE DEL CLOROFORMIO SUL TETRAMETILPIRROLO.

Grammi 12 di tetrametilpirrolo, sciolti in 120 di alcool assoluto e adizionati di gr. 60 di cloroformio, furono trattati goccia a goccia con gr. 28 di potassa sciolti in gr. 28 di acqua e 200 di alcool assoluto. Terminata l'aggiunta, furono scaldati a bagno-maria per un'ora circa. Il liquido a grado a grado colorandosi, era divenuto verde cupo. Si filtrò il cloruro di potassio formatosi; e il filtrato fu distillato al vapor d'acqua.

Prima passò del cloroformio, poi l'alcool sempre più diluito, ed in fine nell'acqua cominciarono a separarsi delle gocce gialle di reazione alcalina

(1) G. Plancher, Lieben's Festschrift, pp. 628 e seg.; Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. ital., 11, 300, e 12, 221-222; Ciamician e Silber, ibid., 15, 186, e 17, 11; C. U. Zanetti, ibid., 23, 11, 294; Plancher, Gazz., 30, II, 558; Plancher e Testoni, questi Rendiconti, 10, I, 304; Plancher e Carrasco, ibid., 13, I, 573; 13, I, 632; 14, I, 62; 14, I, 704.

(2) Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 14, 1, 163.

e di odore mentolico più leggero e con una gradazione amarognola, come quello della pentametilpirrolenina. Queste gocce furono disciolte in acido cloridrico fino a leggerissima acidità: e la soluzione, sbattuta ripetutamente con etere, cedette inalterato il tetrametilpirrolo.

Il liquido, ancora colorato, fu privato dell'etere disciolto, con un'energica corrente di anidride carbonica. In seguito fu concentrato e filtrato dopo raffreddamento; aggiungendovi ammoniaca in piccola quantità, precipitano porzioni di base colorata che solidificano, e che, separate per filtrazione, lasciano poco colorata la soluzione.

Ulteriori aggiunte di ammoniaca fan precipitare una base solida che si separa per filtrazione alla pompa, si secca per bene su calce viva nel vuoto e quindi si cristallizza dall'etere di petrolio bollente, a 50°.

Si ha così in grossi cristalli, incolori, belli, duri, che fondono a 86-87°. Essa tende ad alterarsi all'aria: diventa rosea e dà quindi numeri un poco larghi, all'analisi, che però non lasciano dubbj sulla sua composizione.

	Calcolato per $C_9H_{13}NCl_2$	Trovato
C %	52,44	53,02
H "	6,31	6,82

Probabilmente perde acido cloridrico nelle operazioni stesse di cristallizzazione, il che spiega il maggior contenuto in carbonio e in idrogeno. Ha odore mentolico grato, simile a quello della pentametilpirrolenina, ma più leggero; e, come questa, tenuta allo stato solido e secca, non si colora molto nemmeno alla luce. Questa base, come le indolenine, reagisce con acido nitroso e dà delle scagliette lievemente gialle, che fondono intorno a 155°.

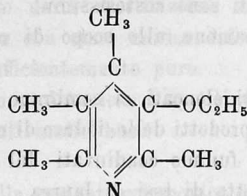
La base dà un picrato fortemente insolubile in alcool, di colore arancione, difficile a purificarsi, fusibile intorno a 189°.

Le acque madri e le prime porzioni, e così pure l'etere di petrolio della cristallizzazione, contengono altre basi che, tutte insieme unite, furono messe da parte per un'ulteriore ricerca per quando si avrà maggior materiale.

AZIONE DELL'ETILATO SODICO SULLA DICLOROMETILTETRAMETILPIRROLENINA.

Gr. 2 di base furono chiusi in tubo con 20 grammi di etilato sodico al 10 %, e furono scaldati 3-4 ore a 120-160°. Il prodotto, distillato al vapor d'acqua e liberato dall'alcool, è costituito da una base oleosa che fu estratta con etere; non era un prodotto unico, non la studiammo a fondo, ma da essa ottenemmo, fra l'altro, un picrato che dall'alcool bollente si separa in piccolissimi aghi che fondono a 124° e più non contengono cloro.

La sua analisi corrisponde a quella di una ossietiltetrametilpiridina

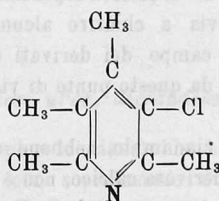


Un termine simile non era stato preparato nelle altre serie.

	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$	Trovato
C %	50,00	49,76
H "	4,94	5,51
N "	13,77	13,91

Non potemmo studiare meglio la base di questo picrato. Liberata dal picrato, mostra odore come di chinaldina, ma alquanto pungente.

È facile capire come essa possa formarsi. Se, invece di adoperare l'etilato sodico, si fa agire sulla diclorobase primitiva una soluzione idroalcolica avviene l'allargamento del nucleo a base cloropiridica. Il prodotto basico così ottenuto viene trasformato in picrato, frazionatamente, in soluzione di acetone; e, oltre al poco picrato della diclorobase che è il primo a separarsi, precipitano dei cristalli fusibili dapprima a 145° e che, lavati con acetone sulla piastrina assorbente e cristallizzati quattro volte dall'alcool assoluto, fondono a 152° e si presentano in scagliette giallo-cupo. Sono del picrato della clorotetrametilpiridina.



	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$	Trovato
C %	45,16	45,26
H "	3,76	4,22
N "	14,08	14,16

La base ha odore quasi chinolinico, ma noi non abbiamo potuto studiarla meglio.

È assai laborioso, ottenere il prodotto di partenza, il tetrametilpirrolo; quando è preparato, bisogna adoperarlo subito perchè si altera, cosicché

le ricerche procedono con grande lentezza, e dopo poco, occorre cominciare da capo. Dippiù, i prodotti sono costosissimi.

Ripeteremo questa reazione, allo scopo di completare lo studio delle due basi.

Ad ogni modo, i fatti elencati ci sembrano già molto concludenti per la costituzione anche dei prodotti dello ioduro di metile sul tetrametilpirrolo.

In queste esperienze fummo coadiuvati dal laureando Ghizzoni Enrico, che delle stesse farà oggetto di tesi di laurea.

Chimica fisica. — *La cianamide quale solvente crioscopico* ⁽¹⁾.
Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Lo studio delle trasformazioni cui è soggetta la cianamide e i suoi derivati, al quale mi sono proposto di portare qualche nuovo contributo sperimentale, richiedeva la conoscenza preliminare di alcune caratteristiche fisico-chimiche della cianamide e de' suoi prodotti di trasformazione e, insieme, qualche conoscenza sul loro comportamento reciproco.

A tale scopo, in una prima serie di ricerche, i cui risultati sono esposti in questa Nota, ho fatto oggetto di studio il comportamento della cianamide quale solvente crioscopico. In una serie successiva, la ricerca venne estesa allo studio di alcuni sistemi binari fra i composti *cianamide*, *diciandiamide*, *urea* e *acqua*, e infine allo studio cinetico e termodinamico della reazione di trasformazione della *cianamide* in *diciandiamide*. I risultati di queste indagini verranno comunicati tra breve.

A determinare l'indirizzo di ricerca sopraindicato non fu estraneo il concetto di giungere per tale via a chiarire alcune questioni di costituzione, rimaste finora oscure, nel campo dei derivati della cianamide. I risultati ottenuti non ebbero peraltro da questo punto di vista che limitata importanza.

La preparazione della cianamide, sebbene agevolata oggi dalla preparazione industriale del suo derivato calcico, non è tuttora scevra di difficoltà, dipendenti soprattutto dall'alta sua labilità. Il prodotto del quale mi sono servito per le ricerche di cui do conto, venne ottenuto col procedimento seguente: dall'estratto acquoso del prodotto industriale venne separato, col metodo descritto dall'Ulpiani ⁽²⁾, il sale di calcio dell'acido cianamidocarbonico. Scomponendo questo sale con acido solforico diluito si ottiene, dopo filtrazione, una soluzione acquosa concentrata di cianamide, dalla quale questa può essere estratta con etere aggiungendo alla soluzione acquosa

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Brev. It., 224/110