

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

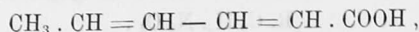
i composti a lacune, i quali di preferenza addizionano acido nitroso, sieno quelli che contengono due doppi legami direttamente connessi:



dei quali uno può far parte anche di un anello chiuso. Io ho trovato per es., che mentre l'acido crotonico:



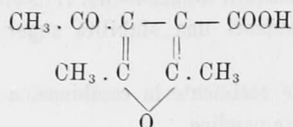
non addiziona l'acido nitroso, l'acido sorbinico, il quale secondo Fittig (1) ha la costituzione:



dà facilmente un mononitrosito *.

Chimica. — *Azione dell'acetilacetone sopra il bromoacetone in presenza di alcoolato sodico.* (2) Nota di GAETANO MAGNANINI, presentata in nome del Corrispondente CIAMICIAN.

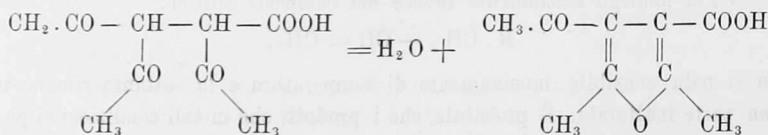
* Lo scorso anno, in un lavoro fatto in collaborazione col sig. M. Scheidt e comunicato a questa Accademia (3), io ho dimostrato che nell'acido deidrodiacetillevulinico $C_9H_{10}O_4$ esiste un gruppo chetonico, e ciò in accordo colla formola di costituzione



da me ammessa come più probabile (4) per tale interessante composto.

I fatti principali, i quali sono in armonia con questa costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, sono i seguenti:

a) si spiega in modo abbastanza soddisfacente la formazione dell'acido deidrodiacetillevulinico per azione della anidride acetica sopra l'acido levulinico, ammettendo la formazione intermedia di un acido diacetillevulinico ipotetico (5):



(1) Liebig's Annalen; Fittig e Barringer, 161, 307; Kachel e Fittig, 168, 276. Berl. Berichte, XXIV, 82.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Modena.

(3) Vedasi G. Magnanini e M. Scheidt in questi Rendiconti 1892.

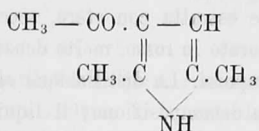
(4) Vedi G. Magnanini in questi Rendiconti 1888, vol. IV, pag. 480.

(5) Un analogo modo di comportarsi della anidride acetica è stato ammesso anche recentemente dal Feist nell'azione di questa sostanza sopra l'acido acetondicarbonico. Vedi Berl. Ber., XXV, 345.

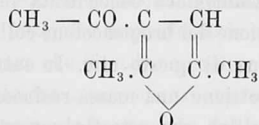
b) nell'acido deidrodiacetillevulinico esiste senza dubbio un gruppo chetonico; i tentativi fatti per introdurre un secondo residuo di fenilidrazina nella molecola di questa sostanza ebbero risultato negativo.

c) nell'acido deidrodiacetillevulinico esiste senza dubbio un carbossile; e ciò è dimostrato dallo studio della sua conducibilità elettrica; questa sostanza è dunque un acido organico vero e proprio.

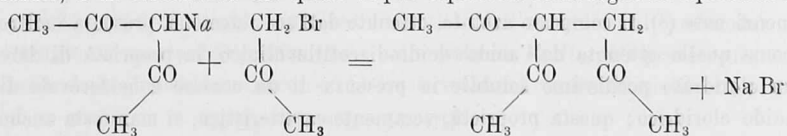
d) per azione della ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico, si forma, con eliminazione di anidride carbonica, una sostanza azotata della formola $C_8 H_{11} NO$, la quale possiede tutte le proprietà di un derivato pirrolico. La formola furfuranica da me ammessa per l'acido deidrodiacetillevulinico spiega molto bene la formazione di questo derivato del pirrolo, al quale dovrebbe venire attribuita la costituzione di un $\alpha\text{-}\alpha'$ -dimetil- β -acetilpirrolo :



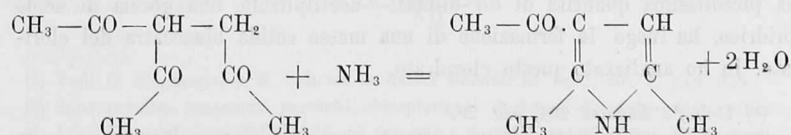
« In questa Nota io do comunicazione a questa Accademia di alcuni risultati, i quali dimostrano che la sostanza azotata $C_8 H_{11} NO$ è realmente l' $\alpha\text{-}\alpha'$ -dimetil- β -acetilpirrolo; e che perciò l'acido deidrodiacetillevulinico deve considerarsi come un acido monocarbonico, derivante da un $\alpha\text{-}\alpha'$ -dimetil- β -acetilfurfurano della formola:



« Facendo agire in soluzione di alcool assoluto quantità equimolecolari di acetilacetone, bromoacetone ed alcoolato sodico, io ho ottenuto un prodotto che, per le difficoltà incontrate nei tentativi di purificazione, non venne analizzato, e la formazione del quale si può esprimere colla seguente equazione:



« Per azione dell'ammoniaca in tubi chiusi sopra questo γ -dichetone si ottiene un derivato del pirrolo $C_8 H_{11} NO$ (1)



(1) Il rendimento in derivato pirrolico dall'acetilacetone per questa via è molto piccolo.

il quale si è mostrato *identico* alla sostanza $C_8 H_{11} NO$ da me ottenuta per azione dell'ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico.

* Le esperienze vennero fatte sciogliendo quantità pesate di sodio metallico nell'alcool assoluto e precisamente in una misura corrispondente a circa 30 parti in peso di alcool per una parte di sodio; disciolto il sodio si aggiungeva la quantità calcolata di acetilacetone, e, successivamente, una quantità equimolecolare di bromoacetone preparato di fresco ogni volta, ed ottenuto per azione dei vapori di bromo sopra l'acetone seguendo il metodo di Emmerling e Wagner (1). La reazione incomincia già a freddo, e con separazione di bromuro di sodio, e si compie riscaldando per $\frac{1}{4}$ d'ora a b. m. ed a ricadere. Si distilla la maggior parte dell'alcool in una corrente di vapore colla quale passano anche altri prodotti che non vennero studiati particolarmente. La porzione meno volatile rimasta nel pallone venne estratta con etere, seccando con cloruro di calcio. Si ottiene così un olio colorato in rosso, molto denso, ed il quale non si solidifica e non distilla senza decomporsi. La distillazione si compie con eliminazione di acqua, e con una profonda decomposizione; il liquido oleoso passa in un intervallo di temperatura compreso fra 150° e 250° , e rimane nel pallone una quantità di sostanza carbonizzata. L'odore del liquido distillato ricorda perfettamente quello che presenta quel prodotto resinoso, che si forma nell'azione dell'anidride acetica sopra l'acido levulinico, e da cui venne da me estratto l'acido deidrodiacetillevulinico.

* Io ho fatto agire l'ammoniaca concentrata in tubi chiusi tanto sopra l'olio denso risultante dall'azione del bromoacetone coll'acetilacetone, come sopra il prodotto della distillazione di questo olio. In entrambi i casi, riscaldando verso 180° per 2-3 ore si ottiene una massa resinosa, la quale cede all'acqua bollente una sostanza cristallina che estratta con etere, e purificata per successive cristallizzazioni fonde verso i 94° ed è identica al composto azotato $C_8 H_{11} NO$ da me ottenuto per azione dell'ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico. Questa sostanza presenta lo stesso odore, la stessa fusibilità, la stessa solubilità, e le medesime reazioni pirroliche da me altrove menzionate (2). Il composto azotato, ottenuto dall'acetilacetone, presenta inoltre come quello ottenuto dall'acido deidrodiacetillevulinico la proprietà di dare un cloridrato pochissimo solubile in presenza di un eccesso considerevole di acido cloridrico; questa proprietà, veramente caratteristica, si manifesta anche se la sostanza è impura mescolata ad altre, offrendo un mezzo molto semplice per riconoscerne la presenza. Se, sopra un vetro da orologio, si aggiunge, ad una piccolissima quantità di *aa'*-dimetil- β -acetilpirrolo, una goccia di acido cloridrico, ha luogo la formazione di una massa solida biancastra del cloridrato. Io ho analizzato questo cloridrato.

(1) Liebig's Annalen 204, pag. 29.

(2) Vedi in questi Rendiconti, Classe di scienze fis., mat. e nat., vol. I, 1° sem., 1892,

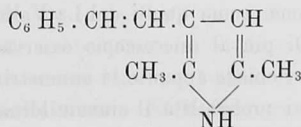
« Trattando con forte eccesso di acido cloridrico la sostanza azotata sospesa in poca acqua, si ottiene dapprima una soluzione limpida dalla quale dopo pochi minuti si separano degli aghetti biancastri che vennero raccolti col mezzo della pompa ed asciugati nel vuoto sopra la potassa solida. Questi cristalli, quando sono asciutti, si decompongono in una massa rossa solamente quando vengono riscaldati sopra 150°; non possono però venire lavati con acqua dalla quale anche a freddo sono prontamente decomposti nella base che si scioglie ed in acido cloridrico.

« Una determinazione di azoto ha dato questo risultato:
gr. 0,1512 di sostanza dettero 10,0 c.c. di azoto misurati alla pressione di 767 mm. ed alla temperatura di 10°. Da cui si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₈ H ₁₁ NO HCl
N	8,08	8,07

« Come si vede l' α - α' -dimetil- β -acetilpirrolo è una vera base, che può dare un cloroplatinato ed un cloroaurato sebbene facilmente decomponibili (1). E però una base molto debole, perchè il suo cloridrato viene decomposto dall'acqua. Questo comportamento dell' α - α' -dimetil- β -acetilpirrolo è tanto più interessante, inquantochè la formazione di veri sali nella serie del pirrolo è un fatto si può dire non ancora osservato (2) e pochissimo studiato. La facilità, colla quale l' α - α' -dimetil- β -acetilpirrolo a preferenza forma con acido cloridrico un cloridrato che, qualora si eviti un eccesso di acqua, è stabile, dipende molto probabilmente da due condizioni: anzitutto la presenza di un gruppo acetilico nella molecola aumenta la resistenza che il nucleo pirrolico può presentare all'azione resinificatrice dell'acido cloridrico, ciò che si osserva anche negli ordinari α -acetilpirroli; contemporaneamente la presenza del gruppo negativo CH₃—CO nella posizione β (3), come più lontana dall'azoto, può contribuire a rendere questo derivato maggiormente basico rispetto agli α -acetilpirroli; a stabilire se ciò sia realmente, occorre però uno studio più particolare, non ancor fatto, sul comportamento, rispetto agli acidi, di questi composti.

« Allo scopo di meglio stabilire l'identità dell'acetildimetilpirrolo, da me ottenuto col mezzo dell'acetilacetone, colla sostanza C₈H₁₁NO proveniente dall'acido deidrodiacetillevulinico, io l'ho trasformato nel cinnamildimetilpirrolo



(1) Vedi G. Magnanini e M. Scheidt in questi Rendiconti 1892, vol. I, pag. 256.

(2) Sono peraltro conosciuti parecchi cloroplatinati derivanti da composti pirrolici.

(3) L' α - α' -dimetil- β -acetilpirrolo da me scoperto è il primo esempio sicuro di un acetilpirrolo col gruppo acetilico in posizione β .

che si forma assai facilmente facendo bollire l'acetildimetilpirrolo con aldeide benzoica in presenza di una soluzione concentrata di potassa caustica. Cristallizzando il prodotto risultante dall'alcool bollente, si ottennero dei bellissimi aghetti di colore giallo-chiaro, fusibili a 208°, insolubili nell'acqua, ed i quali hanno dato all'analisi il seguente risultato:

I gr. 0,1820 di sostanza dettero gr. 0,5351 di CO₂ e gr. 0,1114 di H₂O.
 II gr. 0,2004 di sostanza svolsero 10,4 c.c. di azoto misurato alla pressione barometrica di 760 mm. ed alla temperatura di 11°.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ₁₅ H ₁₅ NO
	I	II	
C	80,18	—	80,00
H	6,79	—	6,66
N	—	6,26	6,22

« L'identità di questo composto C₁₅H₁₅NO, colla sostanza fus. a 208,5, avente la medesima composizione, e che si forma analogamente partendo dall'acido deidrodiacetillevulinico (1), è dimostrata inoltre da un esame cristallografico che debbo alla cortesia del prof. G. B. Negri della R. Università di Genova:

« I cristalli di cinnamildimetilpirrolo misurati erano assai imperfetti. « Confrontandoli con quelli della sostanza C₁₅H₁₅NO ottenuta dall'acido deidrodiacetillevulinico, e misurati dal La Valle (2), vennero riscontrate le « faccie del prisma (410). Ho misurato in tre cristallini:

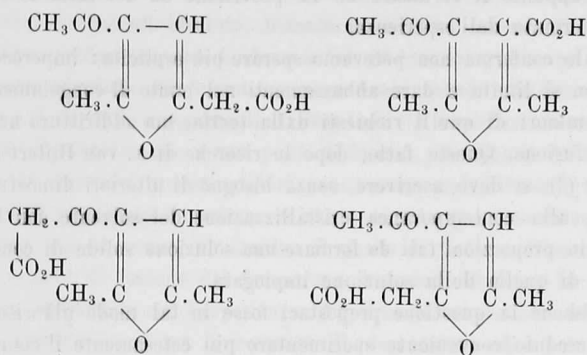
1°	410 : 410 =	60°,31'
2°		= 60°,40'
3°		= 60°,43'
	Media	60°,38'
	La Valle calcola	60°,30'

« Questi cristallini sono, come quelli del La Valle, per lo più allungati « nel senso dell'asse *x*. Di più al microscopio osservasi sulle faccie di 410 « estinzione retta, come lo richiede appunto la simmetria trimetrica. Da questi « dati risulta che con ogni probabilità il cinnamildimetilpirrolo ed i cristalli « misurati dal La Valle sono identici ».

(1) Vedi G. Magnanini e M. Scheidt, *Azione dell'aldeide benzoica sopra il derivato ammoniacale dell'acido deidrodiacetillevulinico*, in questi Rendiconti, 1892.

(2) Loc. cit.

« Con questa ricerca rimane perciò dimostrato che l'acido deidrodiacetillevulinico è un derivato dell' α - α' -dimetil- β -acetilfurfurano, e che perciò deve corrispondere ad una delle quattro possibili formole di costituzione seguenti:



« Senza dubbio la formola di costituzione più probabile è la seconda, nella quale il carbossile si trova *direttamente* legato al nucleo furfuranico. Io spero con nuove ricerche di sciogliere questo problema il quale riguarda ora unicamente la posizione del carbossile nell'acido deidrodiacetillevulinico ».

Chimica. — *Il fenantrene quale solvente nelle determinazioni dei pesi molecolari col metodo di Raoult.* Nota di FELICE GARELLI e ADOLFO FERRATINI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« In una Memoria (1) pubblicata lo scorso anno, abbiamo dimostrato, che l'indolo sciolto in naftalina non abbassa il punto di congelamento di questo solvente nella misura richiesta dalla teoria: bensì si ripete per tale soluzione la notevole anomalia osservata da Magnanini per le soluzioni benzeniche di pirrolo. La spiccata analogia esistente tra la costituzione chimica del pirrolo e dell'indolo con quella rispettivamente del benzolo e della naftalina, ci fece ritenere la causa del fenomeno risiedere nella formazione di soluzioni solide, secondo una recente teoria enunciata da van't Hoff (2). Ed effettivamente riuscimmo a dimostrare con l'esperienza, che facendo congelare le soluzioni di indolo in naftalina non si separa il puro solvente, ma bensì l'indolo cristallizza con la naftalina. Seguendo il concetto teorico, che ci aveva guidati in tale genere di ricerche, prevedevamo, nella memoria già citata, che il carbazolo avrebbe formato esso pure una soluzione solida quando fosse

(1) Gazzetta chimica XXII, 245.

(2) Zeitschrift für Phys. Chemie. V, 322.