

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

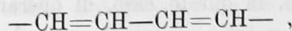
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

è probabile che contemporaneamente si formino piccole quantità di altri prodotti che difficilmente si potranno eliminare. Con tutta probabilità però anche in questo caso si tratta di un prodotto di addizione di una molecola di anidride nitrosa.

• Da questi fatti risulta dunque come le sostanze, le quali contengono due doppi legami prossimi



di cui l'uno può anche far parte di un nucleo chiuso, sieno quelle che più facilmente possono addizionare l'acido nitroso.

• Mi riservo lo studio ulteriore di queste reazioni, nonchè dei prodotti che in tal modo si possono formare •.

Chimica. — *Sulla trasformazione dell'acetilacetone in derivati del pirrolo.* Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

• Alcuni anni or sono Knorr⁽¹⁾, riducendo con polvere di zinco in soluzione acetica quantità equimolecolari di etere nitrosoacetacetico ed etere acetacetico, ottenne l'etere dell'acido $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -pirroldicarbonico. L'analogia di comportamento che in molti casi si manifesta fra l'etere acetacetico e l'acetilacetone ed inoltre la poca estensione finora data all'elegante metodo di sintesi sopra accennato, mi indussero a studiare sotto questo punto di vista il contegno dell'*acetilacetone*.

• Era da prevedersi, che riducendo un miscuglio equimolecolare di acetilacetone e del suo derivato nitrosilico si formasse un derivato del pirrolo. Di fatto la mia supposizione venne confermata dalle esperienze che brevemente descrivo in questa Nota.

$\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -diacetilpirrolo (m-dimetil-m-diacetilpirrolo).

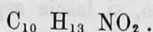
• Ad una soluzione di gr. 10 di acetilacetone (2 mol.) in 60 cc. di acido acetico al 90 % ben raffreddata con ghiaccio e sale, si versano lentamente gr. 4,30 (1 mol.) di nitrito potassico sciolto in 10 cc. di acqua, quindi, mantenendo il liquido ben freddo, si introducono, a piccole porzioni per volta, gr. 25 di polvere di zinco e si lascia il tutto a se per un ora circa. Dopo questo tempo si aggiunge al liquido acetico un egual volume di acqua bollente per sciogliere l'acetato di zinco depositosi, e si separa la soluzione dalla polvere di zinco inalterata filtrando alla pompa.

(1) Liebig's Annalen, 236-318.

« Nel filtrato si neutralizza la maggior parte dell'acido acetico libero con soluzione concentrata di carbonato sodico ed allora si separa sotto forma di piccoli fiocchi cristallini, leggermente colorati in roseo, il prodotto della reazione. Il rendimento corrisponde al 50 p. cento del dichetone adoperato.

« Per purificarlo si scioglie in etere acetico, scolorando se è necessario la soluzione con nero animale, e si precipita con etere petrolico. Il composto cristallizzato ancora parecchie volte da un miscuglio bollente di volumi eguali di etere acetico ed etere petrolico, si presenta in aghetti appiattiti, che fondono a 136°.

« La sua composizione corrisponde alla formula:



I. gr. 0,1568 di sostanza dettero gr. 0,3836 di CO² e gr. 0,1072 di H₂O.

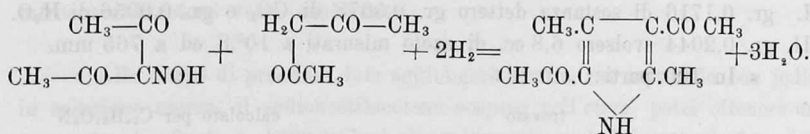
II. gr. 0,2028 svolsero cc. 13,4 di azoto misurati a 9° e 762, 2 mm.

« In 100 parti:

| | trovato | | calcolato per C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ |
|---|---------|------|---|
| | I | II | |
| C | 66,72 | — | 67,03 |
| H | 7,59 | — | 7,30 |
| N | — | 8,04 | 7,82 |

Questa sostanza è molto solubile anche a freddo nell'etere acetico, nell'alcool, nell'acetone, nel benzolo e nell'acido acetico concentrato; nell'acqua e nell'acido acetico diluito è solubile soltanto a caldo, nell'etere petrolico è quasi insolubile.

« La formazione e la struttura di questo derivato del pirrolo è da esprimersi molto probabilmente con le seguenti formule:



« Esso presenta un interesse speciale anche per le sue proprietà basiche: sebbene sia un alcaloide molto debole è capace in determinate condizioni di dare dei sali, i quali vengono decomposti dall'acqua. Fra questi per la sua poca solubilità si distingue:

il *cloroaurato*, che si ottiene sciogliendo il metadimetilmetadiacetilpirrolo nella minor quantità di acido cloridrico ($d=1,19$), raffreddato con ghiaccio, ed aggiungendo una soluzione cloridrica concentrata e raffreddata di cloruro d'oro; quasi subito si separano piccoli aghetti gialli e rapidamente tutto il liquido viene trasformato in una poltiglia cristallina, che si raccoglie sopra un cono di platino filtrando alla pompa e si lava con piccole quantità di acido cloridrico. Il sale così ottenuto seccato nel vuoto sopra calce, fonde in

un liquido verde scuro fra 120°-130°, previa decomposizione, che incomincia già verso i 70°.

• All'analisi dette numeri conformi a quelli richiesti dalla formula:



gr. 0,2988 di sostanza diedero gr. 0,1136 di oro.

• In 100 parti:

| | trovato | calcolato per $C_{10}H_{13}O_2NAuCl_4$ |
|--------|---------|--|
| Au (¹) | 38,02 | 37,86 |

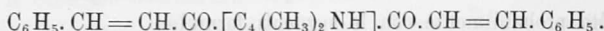
• Questo composto è abbastanza solubile nell'acido cloridrico a freddo e molto solubile nell'alcool. Esso, quando è secco, è relativamente stabile, ma se, umido di acido cloridrico, si lascia esposto all'aria si altera prontamente.

αβ'-dimetil-α'β-dicinnamilpirrolo.

• Per meglio stabilire la presenza dei due gruppi acetilici, sul dimetildiacetilpirrolo, adottando il metodo indicato da Dennstedt (²), feci agire l'aldeide benzoica in leggiero eccesso in presenza di potassa caustica in soluzione al 30 p. cento. Dopo un ebollizione di circa mezz'ora, lo strato, da prima oleoso, sovrastante al liquido alcalino, divenne solido; allora acidificai con acido acetico, e distillai in corrente di vapore per eliminare l'aldeide benzoica, che non avea preso parte alla reazione.

• Il residuo solido si può purificare cristallizzandolo parecchie volte dall'alcool bollente o dall'acido acetico, dai quali solventi si depone per raffreddamento in piccoli aghetti riuniti a mamelloni, che fondono a 215°-216°.

• Sottoposto all'analisi dette numeri conformi a quelli richiesti per la formula:



I. gr. 0,1716 di sostanza dettero gr. 0,5078 di CO₂ e gr. 0,0956 di H₂O.

II. gr. 0,2044 svolsero 6,8 cc. di azoto misurati a 10°,8 ed a 765 mm.

• In 100 parti:

| | trovato | | calcolato per $C_{24}H_{27}O_2N$ |
|---|---------|------|----------------------------------|
| | I | II | |
| C | 80,87 | — | 81,10 |
| H | 6,18 | — | 5,91 |
| N | — | 4,04 | 3,94 |

Nitroso-acetilacetone.

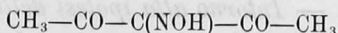
• Questo composto, che deve formarsi come prodotto intermedio nella sintesi del dimetildiacetilpirrolo, può essere ottenuto nel seguente modo: Si scioglie l'acetilacetone nella minor quantità possibile di soluzione di potassa caustica al 12 p. cento circa, si aggiunge la quantità calcolata di ni-

(¹) Au = 196,2.

(²) Berl. Ber. XXII, 1924.

trito potassico e nel liquido, mantenuto freddo con ghiaccio, si versa a poco a poco acido solforico diluito (1:5) in leggiero eccesso. Estraeendo molte volte con etere si ottiene per distillazione della soluzione eterea, dissecata con carbonato potassico anidro, un residuo sciropposo, il quale nel vuoto dopo qualche tempo si rapprende in una massa cristallina. Si purifica sciogliendolo in pochissimo etere acetico ed aggiungendo a caldo etere petrolico; col raffreddamento si depongono lunghi aghi appiattiti o squame allungate di splendore madreperlaceo, che dopo alcune cristallizzazioni fondono a 75°.

« La formola :



è confermata dalle seguenti analisi:

- I. gr. 0,1372 di sostanza diedero gr. 0,2328 di CO² e gr. 0,0716 di H₂O.
 II. gr. 0,1852 di sostanza svolsero 16,6 cc. di azoto misurati a 5°,8 ed a 760, 2 mm.

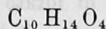
« In 100 parti:

| | trovato | | calcolato per C ₅ H ₇ NO ₃ |
|---|---------|-------|---|
| | I | II | |
| C | 46,28 | — | 46,54 |
| H | 5,78 | — | 5,42 |
| N | — | 11,44 | 10,84 |

« Il nitrosoacetilacetone è molto solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere acetico; si discioglie meno nel benzolo, ed è quasi insolubile nell'etere petrolico.

« Tanto lo studio sul $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -diacetilpirrolo, quanto quello sul nitrosoacetilacetone verrà continuato.

« Allo scopo di prendere data aggiungerò ancora, che trattando con jodio in soluzione eterea, il sodioacetilacetone sospeso nell'etere, potei ottenere un composto, che fonde a 186°-187 ed al quale spetta probabilmente la formola:



gr. 0,1640 di materia dettero gr. 0,3616 di CO₂ e gr. 0,1048 di H₂O.

« In 100 parti:

| | trovato | calcolato |
|---|---------|-----------|
| C | 60,13 | 60,60 |
| H | 7,10 | 7,07 |

« Questa sostanza, che potrebbe essere il *tetraacetiletane simmetrico* (diacetil-acetonilacetone), forma presentemente oggetto delle mie ricerche sulle quali spero di poter riferire quanto prima ».