

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

Chimica — *Sul tetraacetiletane simmetrico*. Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« In una precedente comunicazione <sup>(1)</sup> ho accennato che, per azione del jodio sul composto sodico dell'acetilacetone, si forma un prodotto che fonde a 186°-187°, il quale poteva essere il tetraacetiletane. Lo studio ulteriore di questa sostanza confermò la mia supposizione e nella presente Nota pubblico i risultati delle mie esperienze.

Tetraacetiletane (diacetilacetone).

« Questo composto (che adottando la nomenclatura proposta dal congresso di Ginevra si dovrebbe chiamare 3-4-dietanoil-2-5-esandione) si ottiene in modo analogo a quello indicato da Harrow <sup>(2)</sup> per preparare l'etere diacetilsuccinico dall'etere sodio acetacetico.

« Gr. 10 di sodioacetilacetone vennero introdotti in un pallone con la quantità di etere anidro necessaria per farne una poltiglia un po' fluida, e per mezzo di un imbuto a robinetto, feci cadere goccia a goccia su questa una soluzione eterea di jodio in quantità calcolata. L'aggiunta di jodio deve farsi assai lentamente, evitando che la massa si riscaldi, altrimenti il liquido si colora in rosso bruno e si ottengono in quantità rilevanti prodotti resinosi.

« Finita la reazione, si separa l'etere dal prodotto solido filtrando alla pompa. La parte solida si lava con etere, si asciuga fra carta e si tratta con acqua; il joduro sodico formatosi passa in soluzione, mentre rimane indisciolti il prodotto della reazione, il quale è sempre colorato per un leggero eccesso di jodio, che si toglie aggiungendo al liquido acquoso una soluzione di acido solforoso. La sostanza così ottenuta è leggermente colorata in giallo, e si presenta in forma di minutissimi cristalli che vengono purificati cristallizzandoli dall'acido acetico concentrato bollente; è necessario di non insistere troppo nell'ebollizione con l'acido acetico, altrimenti per eliminazione d'acqua il prodotto si trasforma parzialmente nel derivato furanico.

« Dalle soluzioni acetiche bollenti il nuovo corpo si depone per raffreddamento in bellissimi cristalli a tramoggia, che fondono a 187° in un liquido giallognolo. Seccato nel vuoto sull'acido solforico, dette numeri che confermano la formula da me già stabilita in una precedente comunicazione:



gr. 0,1586 di sostanza dettero gr. 0,3504 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1022 di H<sub>2</sub>O.

<sup>(1)</sup> R. Acc. Lincei, Vol. II, 1° sem., pag. 327, anno 1893.

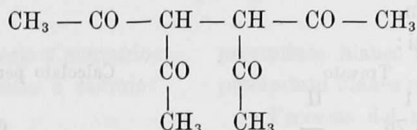
<sup>(2)</sup> Lieb. Ann. 201 pag. 144.

« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C 60,25	60,60
H 7,16	7,07

« Esso è pochissimo solubile nell'acqua e nell'etere, più solubile nell'alcool; si discioglie nella soluzione di idrato potassico e si separa per aggiunta di un acido; è insolubile nei carbonati alcalini. La sua soluzione acquosa, e meglio quella alcoolica, con percloruro di ferro dà una colorazione rosso violacea intensa.

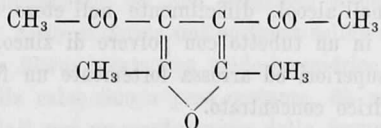
« Come è noto dalle esperienze di Knorr, Paal ed altri, i  $\gamma$ -dichetoni per riscaldamento con gli acidi perdono facilmente una molecola d'acqua per dare i corrispondenti derivati furanici, mentre invece per azione dell'ammoniaca si trasformano in derivati del pirrolo; io quindi tentai questa via per stabilire con maggior sicurezza la costituzione della sostanza che per la sua origine deve avere la seguente struttura:



Azione dell'acido cloridrico sul tetraacetiletane.

« Gr. 2 di tetraacetiletane vennero sciolti a caldo in 5 cc. di acido cloridrico concentrato ( $d = 1,19$ ) mantenendo l'ebollizione per qualche minuto, quindi si aggiunge acqua ed allora si separa il nuovo composto in forma di fiocchi bianchi cristallini, che si purificano facendoli cristallizzare parecchie volte dall'acqua bollente, che contenga disciolto un pochino di carbonato potassico, il quale ha per iscopo di diminuire la solubilità del prodotto nell'acqua.

« La sostanza pura è cristallizzata in aghi sottili lunghi di aspetto sericeo, che fondono esattamente a 62°.5 e che all'analisi dettero numeri conformi a quelli calcolati per la formula del *dimetildiacetilfurano*,



gr. 0,1480 di materia dettero gr. 0,3614 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0908 di H<sub>2</sub>O.

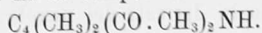
« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C 66,60	66,66
H 6,81	6,66

Azione dell'ammoniaca sul tetraacetiletano.

« Gr. 2 di tetraacetiletano ridotti in polvere vennero introdotti in una soluzione bollente fatta con 10 cc. di acido acetico glaciale e 4 gr. di acetato ammonico cristallizzato; la sostanza si scioglie prontamente e si continua ancora l'ebollizione per qualche minuto fino a che il liquido si colora un pochino in rosso; si lascia raffreddare e per l'aggiunta di una soluzione di carbonato sodico in eccesso si separa un corpo solido leggermente colorato in rosso, che sciolto nell'acqua bollente si depona per raffreddamento in aghetti bianchi opachi, i quali dopo alcune cristallizzazioni fondono a 180°-181°.

« La nuova sostanza ha la composizione di un dimetildiacetilpirrolo.



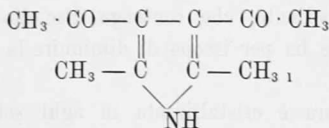
I. gr. 0,1532 di sostanza dettero gr. 0,3750 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1050 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,1760 di sostanza svolsero cc. 12,4 di azoto misurati a 17°,4 ed a 753,5 mm.

« In 100 parti:

Trovato		Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N
I	II	
C 66,76	—	67,00
H 7,60	—	7,30
N —	8,02	7,82

isomero a quello da me ottenuto per riduzione di quantità equimolecolari di acetilacetone e del suo derivato nitrosilico, e che, per il modo con il quale si forma, deve essere l'*αα'*-dimetil-ββ'-diacetilpirrolo



« Esso è poco solubile a freddo nell'acqua, molto solubile a caldo, si scioglie facilmente nell'alcool, difficilmente nell'etere acetico e nell'etere ordinario; riscaldato in un tubetto con polvere di zinco, distilla un olio che ha odore di pirroli superiori ed arrossa fortemente un fuscello di abete bagnato di acido cloridrico concentrato.

« L'*αα'*-dimetil-ββ'-diacetilpirrolo ha le proprietà d'una debole base, esso è solubile senza alterarsi nell'acido cloridrico concentrato e la soluzione cloridrica evaporata sulla calce nel vuoto lascia come residuo il cloridrato in aghetti incolori assai deliquescenti, i quali per un prolungato soggiorno nel vuoto perdono l'acido cloridrico, rigenerando il pirrolo primitivo inalterato; così pure il cloridrato viene scomposto per trattamento con acqua.

« La soluzione cloridrica trattata con cloruro d'oro dà un *Cloroaurato* cristallizzato in aghetti gialli, che, raccolti su cono di platino filtrando alla pompa, lavati con pochissima acqua e messi ad asciugare rapidamente nel vuoto sulla calce, dettero all'analisi numeri, che si avvicinano molto a quelli calcolati per la formula:



gr. 0,2584 di sostanza diedero gr. 0,0988 di Au.

« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{10} H_{14} O_2 N \cdot Au Cl_3$
Au 38,20	37,86

« Essi sono solubilissimi nell'alcool, pochissimo solubili nell'acqua, ma non possono in alcun modo venir ricristallizzati alterandosi facilmente; riscaldati in un tubicino non hanno un punto di fusione netto, ma lentamente si ha decomposizione, che incomincia già sotto i 100°.

« Questo pirrolo si scioglie abbastanza facilmente nell'acido cloridrico diluito e la sua soluzione dà con i principali reattivi degli alcaloidi le seguenti reazioni:

con joduro di potassio e mercurio:	precipitato bianco oleoso,
„ joduro di potassio e cadmio:	precipitato bianco resinoso solubile nell'eccesso del reattivo,
„ joduro di potassio e bismuto:	precipitato rosso aranciato cristallino,
„ joduro di potassio e jodio:	precipitato bruno cristallino,
„ acido fosfomolibdico:	precipitato giallo pallido,
„ acido fosfotungstico:	precipitato bianco solubile nell'eccesso del reattivo,
„ ferrocianuro di potassio:	precipitato bianco cristallino, solubile nell'acqua (solo da soluzioni concentrate),
„ cromato potassico:	precipitato giallo con riduzione (solo in soluzioni concentrate).

« L'acido bromidrico fumante scioglie il dimetildiacetilpirrolo senza alterarlo e la sua soluzione, evaporata sulla calce nel vuoto, lascia un bromidrato cristallino deliquescente. Se alla soluzione bromidrica concentrata si aggiunge del bromo, tosto si forma una sostanza solida di colore rosso carico la quale, raccolta su filtro, lavata con acido bromidrico e disseccata rapidamente nel vuoto sulla calce fino a peso costante, dà numeri che si avvicinano a quelli calcolati per un *perbromuro* della formula:



gr. 0,4652 di sostanza diedero gr. 0,6208 di Ag Br.

« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{10} H_{14} O_2 N Br_3$
Br 57,78	57,14

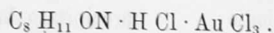
« Questo perbromuro si scioglie nell'alcool a freddo colorandolo in giallo aranciato, ma per leggiero riscaldamento la soluzione tosto si scolora, evidentemente perdendo bromo; la soluzione alcoolica così scolorata, per aggiunta di soluzione diluita di carbonato sodico ed eliminando l'alcool a b. m., dà una sostanza bianca cristallina, che fonde verso i 130°-140°, ma che per successive cristallizzazioni acquista il punto di fusione 180°-181°, proprio del  $\alpha\alpha'$ -dimetil- $\beta\beta'$ -diacetilpirrolo.

« In seguito al fatto assai importante della facilità con cui l' $\alpha\alpha'$ -dimetil- $\beta\beta'$ -diacetilpirrolo dà composti salini, tenendo pure calcolo della basicità del suo isomero da me descritto in altra Nota, ho voluto vedere se anche altri derivati acetilici del pirrolo avessero un analogo comportamento.

« L' $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'$ -acetilpirrolo, che preparai dall'etere di Knorr seguendo il metodo trovato da Magnanini (1), si scioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato ed abbastanza bene anche in quello al 10 %.

« Il *Cloroaurato* che ottenni trattando una soluzione cloridrica dell'acetilpirrolo con soluzione pure cloridrica di cloruro d'oro, si presenta in aghetti gialli non molto solubili nell'acido cloridrico e relativamente stabili in quanto che possono essere lavati anche con acido cloridrico acquoso senza subire sensibile decomposizione.

« Dissecato sulla calce nel vuoto all'analisi dette numeri conformi a quelli calcolati per la formula:



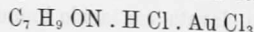
gr. 0,2722 di sostanza dettero gr. 0,1132 di Au.

« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_8 H_{11} O \cdot N \cdot Au Cl_3$
Au 41,32	41,17

« L' $\alpha$ -acetilomopirrolo si scioglie abbastanza bene nell'acido cloridrico concentrato, ma non è molto solubile in quello diluito.

« Il *cloroaurato* si ha trattando la soluzione cloridrica con cloruro d'oro sciolto in acido cloridrico concentrato; il precipitato che si forma è costituito da minutissimi aghetti, che raccolti su filtro e lavati con poco acido cloridrico vennero messi tosto a disseccare. Questo cloroaurato è meno stabile del precedente, e poca acqua basta a decomporlo. Sottoposto all'analisi dette numeri, che si accostano a quelli richiesti dalla formula:



gr. 0,2936 di materia dettero gr. 0,1330 di Au.

« In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_7 H_9 ON Au Cl_3$
Au 45,23 (2)	42,30

(1) Gazz. Chim. XVIII, 448.

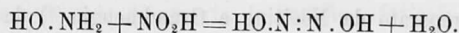
(2) L'eccesso di oro deriva senza dubbio dalla difficoltà di lavare completamente il precipitato.

« L'*αα'*-diacetilpirrolo è quasi insolubile nell'acido cloridrico al 10 % si scioglie con difficoltà nell'acido cloridrico concentrato ( $d = 1,19$ ) e da questa soluzione per l'aggiunta di acqua si depona inalterato. Trattato con cloruro d'oro in modo analogo ai precedenti, operando sempre con soluzioni in acido cloridrico fumante, si ottiene un precipitato giallo cristallino, solubile in un eccesso di acido cloridrico, e che anche con piccole quantità di acqua si decompone rigenerando il pirrolo.

« Da queste esperienze sembra dunque risultare che le proprietà basiche dei pirroli sostituiti aumentano per la presenza di radicali alcoolici nella molecola, mentre i radicali acetilici non le alterano notevolmente, ma servono a rendere i derivati pirrolici più stabili e resistenti rispetto agli acidi ».

**Chimica.** — *Sopra un modo di formazione del sale argentario dell'acido azotidrico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« È noto che molte sostanze contenenti il gruppo amminico, possono reagire con l'acido nitroso per dare i diazocomposti. Derivati di questo genere si possono ottenere dalle ammine aromatiche, da alcuni eteri amidati, dall'amidoguanidina, e come ultimamente ha fatto vedere W. Wislicenus<sup>(1)</sup>, anche dall'idrossilammina. In quest'ultimo caso si ottiene, naturalmente, l'acido iponitroso:



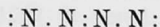
« Era perciò interessante di vedere se nell'idrazina, scoperta da Curtius,

$$\text{H}_2\text{N.NH}_2$$

entrambi i gruppi amminici, nelle opportune condizioni, potessero reagire con l'acido nitroso per dare il composto



che conterrebbe quattro atomi di azoto fra loro riuniti, di cui in chimica inorganica ancora non si ha esempio. Fra i composti organici invece, sostanze di tal genere, che però differiscono per la posizione dei doppi legami, sono note da lungo tempo, ed a questo riguardo basti ricordare i tetrazoni, scoperti da Emilio Fischer<sup>(2)</sup>, i quali contengono la catena



« Da alcune esperienze che finora ho eseguite, sembra però che un solo gruppo amminico dell'idrazina sia in grado di reagire con l'acido nitroso.

(1) Berl. Berichte XXVI, 771.

(2) Liebig's Annalen 199, 281.