

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Per saponificazione di questo etere ho ottenuto un l-carvomentolo puro, che si differenzia subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato, essendo in tubo da 100 m/m =  $-18^{\circ}, 30'$ , donde  $[\alpha]_D = -20^{\circ}, 38'$ . Questo possiede anch'esso i caratteri di una sostanza unica, perchè per trattamento con anidride ftalica fornisce quantitativamente, e senza formazione di prodotti secondarii, subito lo ftalato suddetto, fusibile ad  $89^{\circ}$ .

Che l'alcool isolato è veramente un puro carvomentolo levogiro, viene confermato inoltre dal fatto che lo ftalato acido grezzo, molle, di partenza contiene l'etere di un secondo alcool, isomero al precedente e dotato di potere rotatorio più basso non solo, ma più basso altresì di quello del carvomentolo di origine con  $[\alpha]_D = -10^{\circ}, 83'$ .

Infatti questo ftalato acido, più solubile di quello fusibile a  $89^{\circ}$ , viene lasciato mano mano indietro nelle acque madri di depurazione di quest'ultimo. Da esso infine si giunge al Carvomentolo libero, pure sinistrogiro con  $[\alpha]_D = -8^{\circ}, 63'$ , mediante saponificazione opportuna.

Faccio in ultimo rilevare che la fellandren-ammina  $C_{10}H_{19}NH_2$ , la quale insieme al carvomentolo prende origine nel processo di riduzione del nitro-fellandrene, rappresenta con verosimiglianza anch'essa un miscuglio di ammine isomere. Opportunamente diazotata, fornisce successivamente un alcool con  $\alpha_D = -9^{\circ}, 50'$  cioè perfettamente identico a quello che si origina direttamente nel processo di riduzione, e che rappresenta una mescolanza di prodotti levogiri a potere rotatorio differente.

Per la nomenclatura degli alcoli carvomentolici finora isolati propongo le seguenti indicazioni:

Prodotto dall' $\alpha$ -fellandrene con	$[\alpha]_D = -20^{\circ}, 38'$	l- $\alpha$ . Carvomentolo
" " "	" = $-8^{\circ}, 63'$	l- $\beta$ . Carvomentolo
" dal Carvenone	" = $+1^{\circ}, 82'$	d- $\gamma$ . Carvomentolo
" "	" = $-1^{\circ}, 83'$	l- $\gamma$ . Carvomentolo

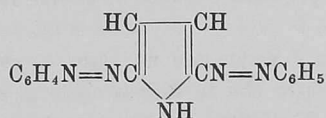
Chimica. — *Azossiammidi e pirroli* (1). Nota di ANTONIO PIERONI, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

I derivati pirrolici sono molto diffusi negli organismi ed anche molto interessanti dal punto di vista biochimico, ma per la mancanza di reazioni nette, atte a riconoscerli ed a isolarli poco si sa di essi ed il loro significato biologico ci sfugge completamente. Ho creduto quindi opportuno intraprendere le qui descritte ricerche allo scopo di rendere facile il riconosci-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) Pervenuta all'Accademia il 24 settembre 1921.

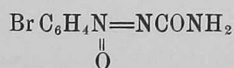
mento del pirrolo e dei suoi più semplici derivati. Già da tempo è noto per i lavori di O. Fischer e Hepp<sup>(1)</sup>, che il cloruro di fenildiazonio reagisce con il pirrolo e con alcuni suoi derivati, in modo che il residuo azoico va a legarsi al nucleo pirrolico preferibilmente in posizione  $\alpha$ , se però questa non è libera si lega in posizione  $\beta$ , infatti essi prepararono



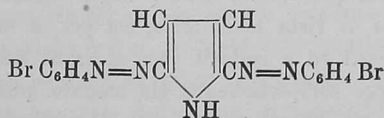
ed il benzolazo- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilpirrolo. Più tardi Plancher e Soncini<sup>(2)</sup> ottennero altri composti azoici derivati dal fenil e dal  $\alpha$ - $\beta'$ -dimetilpirrolo e trovarono che soltanto gli  $\alpha$ -azoderivati reagiscono con l'isocianato di fenile per cui ammisero che quelli di fronte al detto reattivo possono tautomerizzarsi e dare derivati idrazonici. Anche l' $\alpha$ -metilindolo reagisce, come dimostrò Ph. Wagner, con il cloruro di fenildiazonio per dare l'azoderivato corrispondente.

Data la stretta analogia che esiste fra i sali del diazobenzolo e le azossiammidi ed i vantaggi che queste presentano sui primi per il loro modo di reagire regolare e pronto, era prevedibile che le azossiammidi fossero in grado di entrare in reazione non solo con il pirrolo, ma anche con altri suoi derivati, coi quali i precitati sali o non reagiscono o danno composti non isolabili. I fatti hanno confermato questa previsione.

Quella che fra le azossiammidi meglio si presta allo scopo è la *p*-bromofenilazossicarbonammide che si ottiene con tutta facilità dal *p*-bromofenildiazonitrile sciolto in etere umido per azione dell'acido cloridrico gassoso e successiva ossidazione con peridrol in ambiente acetico. Essa è rappresentata dalla formula:



Preparazione del  $\alpha$ - $\alpha'$ -*p*-bromobenzolazopirrolo



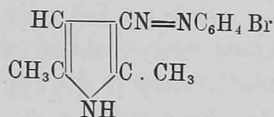
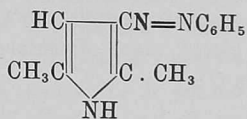
<sup>(1)</sup> B., 19, 225.

<sup>(2)</sup> G. Ch., 32, II, 447.

Si mettono a reagire raffreddando con acqua quantità rispettivamente proporzionali di pirrolo (una molecola) e di *p*.bromoazossicarbonammide (due molecole) sciolte in pochissimo alcool, indi si aggiunge un leggero eccesso di potassa; la soluzione si colora immediatamente in rosso violetto intenso, mentre ha luogo un leggero sviluppo gassoso. Dopo qualche tempo si depositano dei cristalli costituiti per la massima parte da carbonato di potassio, allora diluendo con acqua si ottiene la separazione di un bel prodotto cristallino di un color rosso intenso a riflessi rameici, solubile in alcool, in etere, solubilissimo in benzolo; fonde a 208°.

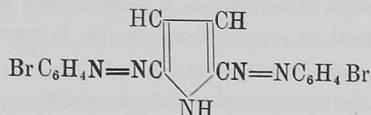
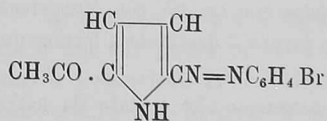
La stessa reazione si ha anche operando in soluzione acquosa; senonchè in questo caso il rendimento è minore e il prodotto che si ottiene è mescolato a resine da cui si separa non tanto facilmente.

Anche l'acido  $\alpha$ -pirrolocarbonico trattato con la *p*.bromofenilazossicarbonammide dà l' $\alpha$ - $\alpha'$ -*p*.bromofenilazopirrolo, mentre l' $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilpirrolo trattato in modo analogo sia con la fenilazocarbonammide che con la *p*.bromofenilazossicarbonammide, dà i  $\beta$ -azocorrispondenti



di cui il primo fonde a 134° e l'altro a 152°.

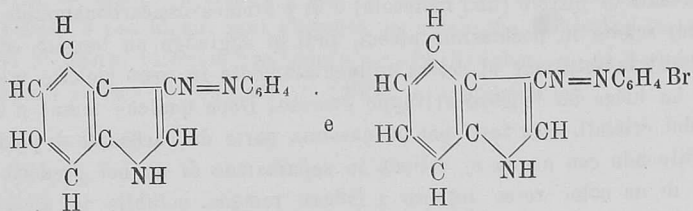
L' $\alpha$ -acetil- e benzoilpirrolo reagiscono anch'essi sempre in soluzione alcalina con l'azossicarbonammide; dall'acetilpirrolo a seconda della quantità dell'ammide reagente e dell'alcali si ottiene il mono acetilazoderivato o il bizoderivato



il primo è un prodotto di color giallo cristallizzato in lamine; fonde a 168°.

Dal benzoilpirrolo invece non si ha che un unico azoderivato prodotto di color giallo, cristallizzato in lamine; fonde a 200°.

L'indolo che si può considerare come un pirrolo bisostituito, mentre non reagisce col cloruro di fenildiazonio o dà prodotti che non fu possibile isolare (secondo Plancher e Soncini), reagisce invece con le azossicarbonammidi (sempre in soluzione alcalina) tanto che mi fu possibile ottenere due azoderivati corrispondenti e cioè:



prodotti ben cristallizzati in belle lamine di colore giallo oro il primo, che fonde a 130° e giallo rosso l'altro, che fonde a 165°. Poichè trattando l'indolo con cloruro di fenildiazonio i succitati autori non riuscirono ad isolare il corrispondente azoderivato e poichè ottennero invece azoderivati con l' $\alpha$ -metil- e  $\alpha$ -fenilindolo, attribuirono ciò al diverso comportamento dell'indolo rispetto ai suoi omologhi; per i risultati da me ottenuti questa supposizione, nel caso considerato, non è più sostenibile. Mi propongo di estendere in seguito queste mie ricerche, poichè il modo descritto tanto facile e sicuro per caratterizzare pirrolo ed indolo ed i loro derivati, semplificherà molto lo studio di queste sostanze che giorno per giorno vanno diventando sempre più interessanti nel campo della biochimica (1).

Chimica fisica. — *Solubilità del perclorato ammonico nell'acqua.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e ALFONSO ROSA (2), presentata dal Socio E. PATERNÒ (3).

Il perclorato ammonico è un sale del quale, nonostante la sua notevole importanza scientifica e tecnica, non si conoscono ancora con precisione i rapporti di solubilità nell'acqua. Il presente lavoro è destinato a fornire qualche dato in proposito.

Le misure sono state eseguite su un preparato che è stato da noi depurato per ricristallizzazione: la sua soluzione non precipitava con ammoniaca, e dava reazioni negative per cloruri, calcio e magnesio.

Il contenuto in sale delle soluzioni sature era determinato tirando a secco, in pesafiltri tarato, un peso noto del liquido e tenendo poi in stufa ad acqua bollente sino a peso costante. Esperienze preliminari, eseguite riprendendo con un po' di acqua e tirando a secco un paio di volte un peso

(1) Per brevità venne soppressa in questa Nota la parte sperimentale coi relativi risultati analitici, che verrà pubblicata in altra parte.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(3) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1921.