

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

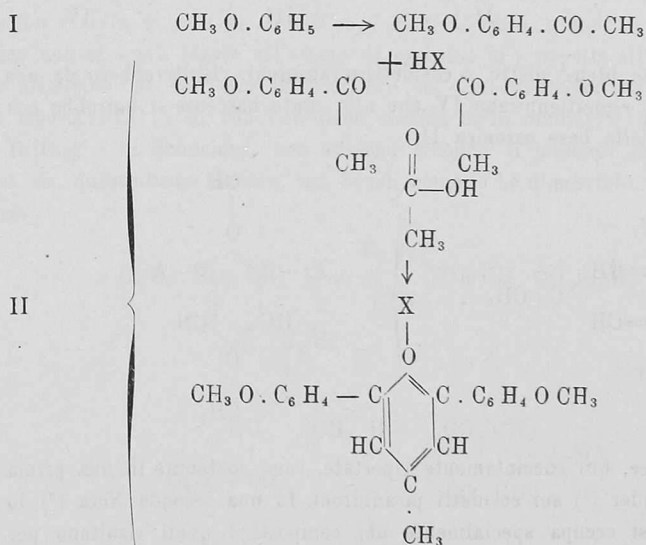
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Chimica. — *Sopra i cosiddetti piranidroni* <sup>(1)</sup>. Nota del dottor C. GASTALDI, presentata dal Corrispondente F. ZAMBONINI.

W. Schneider e W. Mayer <sup>(2)</sup> hanno trovato che condensando l'anisolo con l'anidride acetica in presenza di acido solfoacetico (acido acetosolfonico) risulta il solfoacetato di 4-metil-2,6-p-dianisilpirilio. Generalizzando, essi hanno stabilito che la miscela « anidride acetica-acido solfoacetico » si comporta coi chetoni del tipo  $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  come la miscela « anidride acetica-cloruro ferrico sublimato » impiegata da Dilthey <sup>(3)</sup> per ottenere i sali di 4-metil-2,6-diarilpirilio.

Il processo sintetico, dagli autori sopracitati, è interpretato nel seguente modo:



Inoltre essi hanno trovato che i sali di 4-metil-2,6-diarilpirilio trattati cogli idrossidi dei metalli alcalini o con un eccesso di acetato sodico danno origine a delle sostanze bleu-violette incristallizzabili. Queste sostanze per la loro composizione si debbono considerare risultanti dalla eliminazione

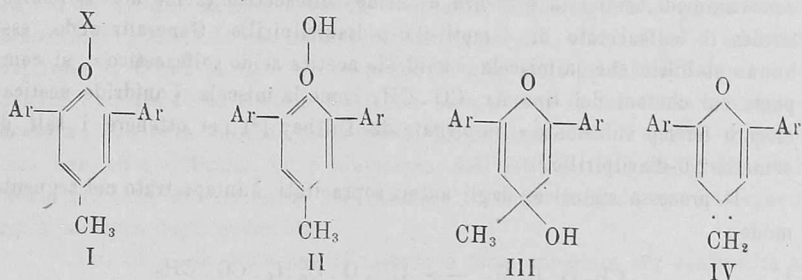
(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Torino.

(<sup>2</sup>) B. 54, 1484 (1921).

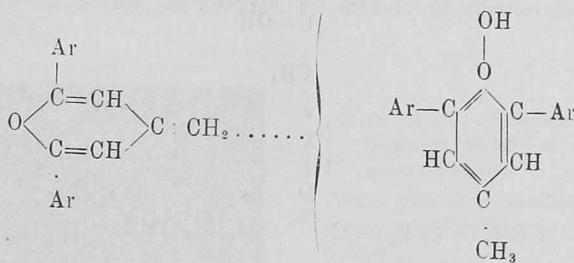
(<sup>3</sup>) J. pr. 94,72 (1916).

di una molecola d'acqua da due molecole della base ossonica e rispettivamente dalla pseudobase, il piranolo. Per la loro dissociabilità, per il loro comportamento verso i solventi organici specialmente riguardo alla temperatura, le sostanze bleu-violette devono ritenersi dei prodotti di addizione analoghi ai chinidroni, e perciò si possono considerare come piranidroni della serie del pirano.

Per azione degli idrossidi alcalini o dell'acetato sodico in eccesso sui sali di 4-metil-2,6-diarilpirilio risulterebbe dapprima la base ossonica, la quale subirebbe le seguenti trasformazioni:



Le sostanze bleu-violette, i cosiddetti piranidroni, risulterebbero da una molecola di un  $\gamma$ -metilpirano IV che allo stato nascente si unirebbe con una molecola della base ossonica II



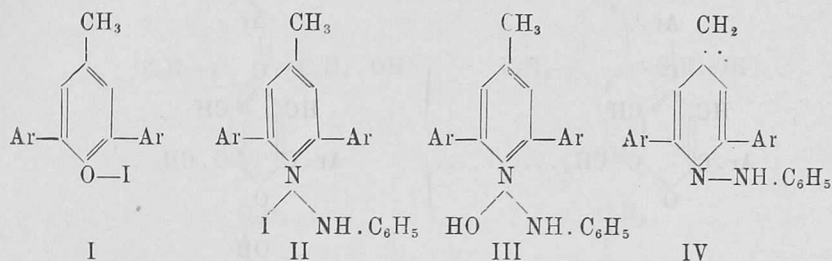
Queste idee, qui succintamente riportate, sono contenute in una prima Nota di Schneider <sup>(1)</sup> sui cosiddetti piranidroni. In una seconda Nota <sup>(2)</sup>, lo stesso Autore si occupa specialmente dei composti i quali risultano per azioni delle basi organiche, quali l'anilina e la fenilidrazina, sui sali di 4-metil-2,6-diarilpirilio.

Di queste reazioni a me interessa mettere in evidenza quella che avviene con la fenilidrazina per la quale secondo Schneider risulterebbero i sali di N-fenilamino-4-metil-2,6-diarilpiridinio.

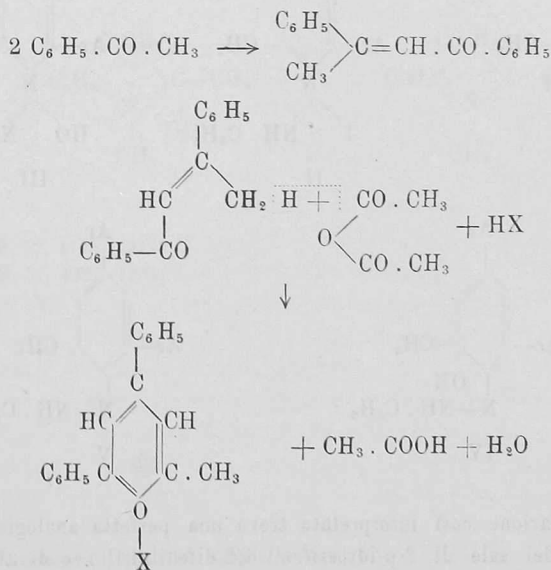
<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(2)</sup> B. 54, 2285 (1921).

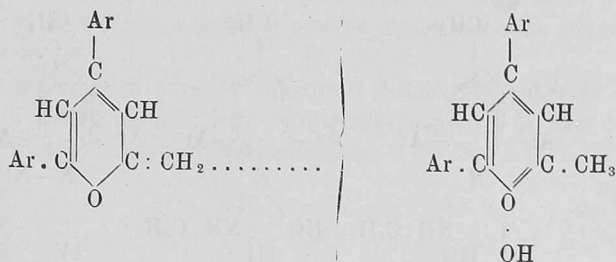
Questi sali di basi quaternarie, trattati con gli idrossidi dei metalli alcalini, danno origine a delle base terziarie IV, intensamente colorate in bleu-scuro, le quali si formerebbero secondo gli schemi :



W. Schneider svolge questi concetti fondandosi sulla *premessa errata* che dalla condensazione dei chetoni del tipo  $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  con l'anidride acetica risultino i sali di 4-metil-2,6-diarilpirilid. Invece, come io ho già dimostrato in un'altra Nota, condensando l'acetofenone con l'anidride acetica risulta il sale di 2-metil-4,6 difenilpirilid, quindi il gruppo metilico non si trova legato all'atomo di carbonio in  $\gamma$  rispetto all'etero-atomo, ma all'atomo di carbonio in posizione  $\alpha$ . La condensazione dei chetoni del tipo  $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  con l'anidride acetica nelle condizioni di esperienza di Dilthey e di Schneider, non avviene secondo il processo sintetico indicato da quest'ultimo Autore, ma bensì, come io ho dimostrato, nel seguente modo :

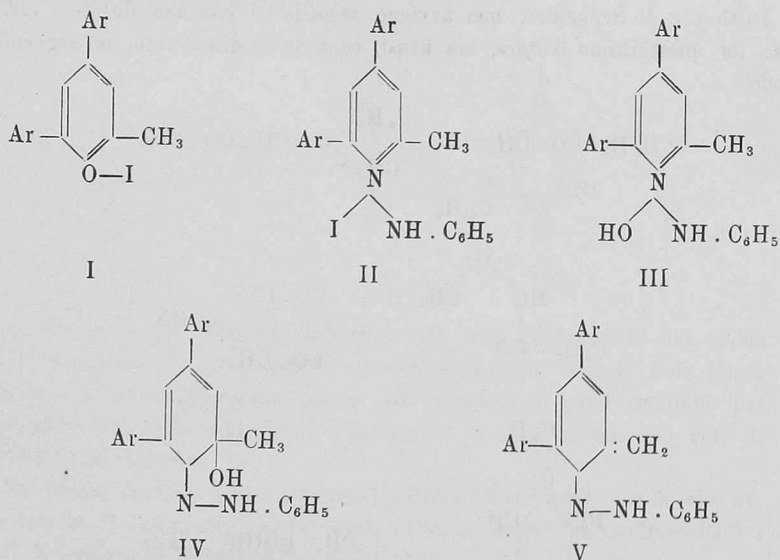


Questa formula di struttura dei sali di pirilio, seguendo il concetto di Schneider sulla natura di composti dimolecolari delle sostanze bleu-violette, porterebbe alla formula



cioè di un piranidrone, analogo a un chinidrone di un o-chinone. Spetta ora all'Autore citato di dire, se così modificata ritiene di poter ancora mantenere la sua ipotesi sulla natura delle sostanze bleu-violette.

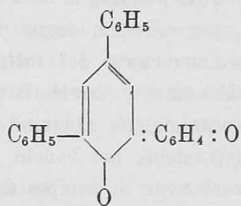
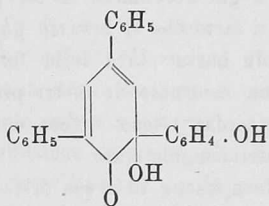
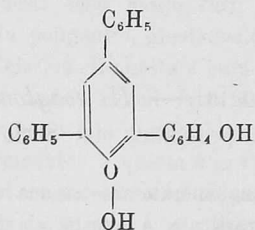
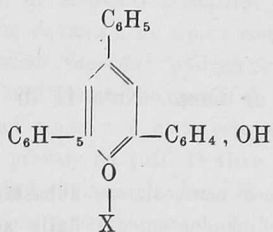
La nuova formula di struttura dei sali di 2-metil-4,6-diarilpirilio permette di dare una migliore interpretazione alla reazione per la quale da detti sali con la fenilidrazina si originerebbero gli N-fenilamino-derivati della 2-metilen-4,6 diaril-1,2-diidropiridina V



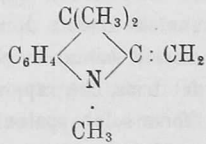
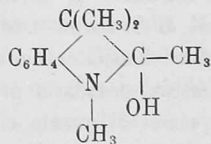
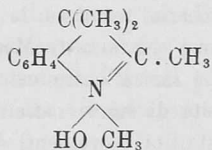
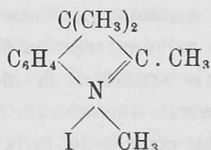
perchè la reazione così interpretata trova una perfetta analogia col comportamento del sale di 2-p-idrossifenil-4,6-difenilpirilio e di altri sali di



pirilio strutturalmente analoghi studiati da Dilthey (1)



e con quello dei sali quaternari della N-metil-trimetilindolenina (2)



(1) B. 52, 1195 (1919).

(2) B. 37, 4227 (1904).