

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

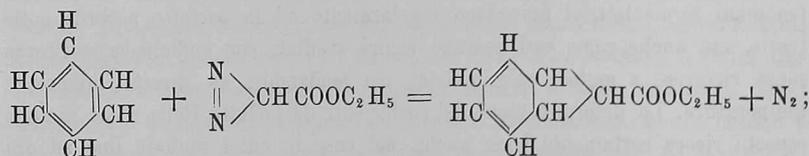
Chimica. — *Azione dell'etere diazoacetico sul pirrolo, n-metil-pirrolo ed alcuni indoli.* Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione singolarmente interessante che l'etere diazoacetico esplica su alcuni idrocarburi aromatici e già da tempo descritta dal Buchner in diverse memorie (1), ha oggidi acquistata una grande importanza per la scoperta delle strettissime relazioni che legano i corpi dal Buchner ottenuti (2) coi prodotti di scomposizione degli alcaloidi dell'Erythroxyton Coca, studiati da Einhorn (3) assieme a Tahara, A. Friedländer e Willstätter. Ma non soltanto per questo i lavori suaccennati meritano considerazione; infatti per le belle ricerche di R. Willstätter (4) è ormai ampiamente dimostrata la esistenza di un nucleo derivante dal cicloeptano, nella maggior parte dei prodotti di scissione degli alcaloidi della Coca e quindi anche negli acidi del Buchner; perciò nella sintesi e nelle trasposizioni intramolecolari dell'acido pseudofenilacetico dal Buchner stesso studiate, noi possediamo un nuovo esempio di quei rari processi di allargamento di nucleo, che trovano nelle serie eterocicliche il loro riscontro colla sintesi delle piridine e chinoline dai pirroli e indoli per mezzo del cloroformio e analoghi.

L'azione dell'etere diazoacetico sul pirrolo e i suoi derivati meritava adunque di divenire oggetto di studio, onde stabilire se anche in questo caso avvenisse qualche fenomeno analogo a quelli sopracitati.

L'esperienza ha dato però risultati che non sono in accordo con quanto si è esposto sopra, e sembra anzi portare una nuova dimostrazione della singolare mobilità dell'idrogeno contenuto nel nucleo pirrolico.

Mentre col benzolo l'etere diazoacetico si combina in modo rappresentabile secondo lo schema:



(1) E. Buchner, Th. Curtius Berl. Ber. 18, 2377; Buchner, Berl. Ber. 21, 2637; 29, 106; 30, 632.

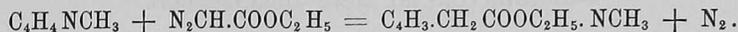
(2) Buchner, F. Lingg. Ber., 31, 402 e 2247; Buchner, Jacobi Berl. Ber. 31, 399; Buchner, Berl. Ber. 31, 2004, 2241, 2247.

(3) Berl. Ber. 26, 324, 1482; 27, 2823; Ann. d. Ch. 280, 96.

(4) R. Willstätter, Ber. 31, 1546; 30, 702; 31, 1534, 2498, 2655.

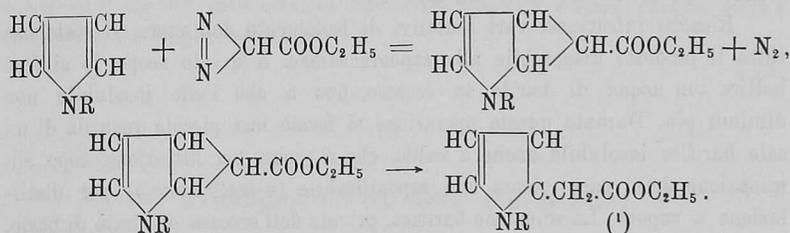
nei corpi della serie pirrolica aventi idrogeno sostituibile si comporta in modo da originare principalmente gli eteri degli acidi acetici corrispondenti.

Per esempio coll' *n*-metilpirrolo la reazione dà per prodotto principale un'acido *n*-metilpirrilacetico, cosicchè si può rappresentare nel modo seguente:



Così pure dagli indoli non completamente sostituiti si hanno i rispettivi acidi indolacetici; fu anzi per mezzo di questi ultimi derivati che si potè stabilire con certezza la costituzione dei prodotti in questione, mancando per l'acido derivato dal metilpirrolo ogni termine di confronto.

Circa il modo con cui questi acidi acetici sostituiti si formano, nulla si può dire di certo. Si può ammettere la formazione primordiale di un prodotto analogo per costituzione all'acido pseudofenilacetico, derivante dall'addizione del residuo dell'etere diazoacetico, al nucleo pirrolico con scioglimento del doppio legame e sua successiva ricostituzione con passaggio di un idrogeno nucleare alla catena laterale, così:



Si può anche ammettere però che il derivato diazoico agisca semplicemente sul nucleo pirrolico come con tutte le sostanze fornite di idrogeno facilmente sostituibile (2).

Assieme agli acidi ora citati si formano notevolissime quantità di materie oleose dense, di difficile esame; siccome però questi prodotti oleosi si decompongono con grande facilità per riscaldamento svolgendo dei gas, così non è escluso che in essi sien contenuti alcuni prodotti di costituzione analoga ai derivati del diidropirazolo formatisi con un processo consimile a quello svolgentesi tra l'etere diazoacetico e gli eteri degli acidi grassi non saturi (3); la natura resinosa di questi corpi non ne permise però l'isolamento.

(1) È probabile che la catena laterale si trovi in posizione α , perchè in genere nel pirrolo la sostituzione con radicali negativi si fa sempre in questo modo.

(2) Buchner, Berl. Ber. 18, 2371; 27, 3250.

(3) Buchner, Berl., Ber. 21, 2637; 22, 2165; 26, 256; 27, 868.

I.

n-metilpirrolo ed etere diazoacetico.

Gr. 10 di *n*-metilpirrolo si riscaldarono lentamente in bagno ad olio a 120° per alcune ore, fino a cessazione completa dello sviluppo gassoso. Terminata la reazione si separò dal prodotto, di aspetto oleoso e colorato in bruno, la porzione che bolle fino a 120° e che contiene precipuamente il metilpirrolo che non ha preso parte alla reazione. Si distillò quindi il rimanente fino a che il passaggio di sostanza si sospese da sè, il che suol succedere verso 240°. L'ultima porzione così ottenuta ha un odore disgustosissimo particolare; raggiunge il peso di gr. 3 e contiene l'etere dell'acido *metilpirrilacetico*. Operando nelle proporzioni indicate non si riesce però ad isolare l'etere stesso allo stato puro. Il distillato presenta infatti un punto di ebollizione del tutto incostante, anche dopo varie rettificazioni eseguite colla massima cura; la maggior parte di esso bolle tra 230°-240°.

Riusciti infruttuosi vari tentativi di isolamento dell'etere, si sottopose tutto il prodotto disponibile alla saponificazione. A questo scopo lo si fece bollire con acqua di barite in eccesso, fino a che l'olio insolubile non diminuì più. Durante questa operazione si formò una piccola quantità di un sale baritico insolubile anche a caldo, che si separò per filtrazione, dopo eliminazione della parte oleosa non saponificabile (*n*-metilpirrolo) per distillazione a vapore. La soluzione baritica, privata dell'eccesso di idrato di bario, dà per acidificazione con acido solforico diluito un acido molto solubile in acqua che si può estrarre con etere. Convenientemente purificato per cristallizzazione dall'etere di petrolio, si presenta in fogliette incolore, leggerissime, di splendore madreperlaceo, fondenti a 113-114°.

Analisi. — Gr. 0,1704 di sostanza diedero gr. 0,1022 di H₂O e gr. 0,3786 di CO₂.

In cento parti:

	trovato	calcolato per C ₄ H ₃ CH ₂ COOH.NCH ₃
C	60,61	60,40
H	6,71	6,50

Il nuovo acido non dà la reazione, coll'isatina, dei composti pirrolici; fornisce però immediatamente e in modo intenso la colorazione del fuscello d'abete intriso di acido cloridrico. I suoi sali coi metalli alcalini e alcalino-terrosi sono solubilissimi in acqua e difficilmente cristallizzabili. Il sale d'argento è pochissimo solubile e si riduce spontaneamente, specialmente a caldo.

La costituzione di questo acido non fu determinata direttamente, ma solo per l'analogia che esso addimostra con quelli derivanti dagli indoli, che saranno più avanti descritti.

Pirrolo ed etere diazoacetico.

Sul pirrolo l'acido diazoacetico agisce in parte come metilante e quindi dà origine principalmente allo stesso acido proveniente dall'*n*-metilpirrolo. Contemporaneamente però si formano grandi quantità di materie resinose che rendono difficile l'esame dei prodotti della reazione. Separando la resina per diluzione della massa con etere, rimane sciolto in quest'ultimo una miscela di metilpirrolo e di altri prodotti oleosi, tra cui trovasi in quantità preponderante l'etere etilico dell'acido *n*-metilpirrilacetico. Saponificando il residuo della soluzione eterea nel modo sopradescritto, rimane come olio insaponificabile il metilpirrolo, che separasi distillando a vapore. Dalla soluzione baritica, per acidificazione con acido solforico ed estrazione con etere si ha un acido cristallizzato, che dopo alcune cristallizzazioni dall'etere petrolico fonde a 113-114° ed offre nelle reazioni e nella salificazione le stesse caratteristiche dell'acido *n*-metilpirrilacetico.

II.

N-metilindolo ed etere diazoacetico.

Riscaldando parti eguali di *n*-metilindolo ed etere diazoacetico, si osserva un lento svolgimento d'azoto già a 120°. Per avere una reazione completa occorre riscaldare sino a 200° e per parecchie ore. Dal prodotto della reazione si ha per saponificazione con potassa acquosa un acido in quantità notevole, non molto solubile a freddo nell'acqua; esso si separa facilmente con alcune estrazioni con etere e purificasi trasformandolo nel sale baritico che è molto solubile in acqua, mentre precipitansi così tracce di un sale insolubile derivante probabilmente da un'acido diazinsuccinico (1). L'acido indolico recuperato nel solito modo dal sale baritico, si purifica per cristallizzazione da una miscela di benzolo ed etere petrolico. Si ha così l'acido puro in prismetti incolori fondenti a 128-129°. La sua composizione corrisponde a quella di un acido indolacetico metilato.

Analisi. — Gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,4738 di CO₂ e gr. 0,1012 di H₂O.

(1) Curtius, Berl. Ber. 18, 1302.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_3$
C	69,94	69,78
H	6,13	5,86

Sale argentario. — La soluzione neutra del sale ammoniacale dà con nitrato d'argento un precipitato microcristallino incolore poco stabile a caldo, che raccolto e lavato con alcool ed etere diede all'analisi il risultato seguente: gr. 0,2274 di sostanza lasciarono per calcinazione un residuo di gr. 0,0824 di argento metallico.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}NO_2Ag$
Ag	36,24	36,45

Picrato. — Analogamente agli acidi indolcarbonici, il derivato sopra descritto dà con acido picrico in soluzione benzolica un precipitato di aghetti sottili di colore rosso granato, fondenti a 173-174°.

n-β dimetilindolo dall'acido precedente. — La costituzione dell'acido derivante dall'*n*-metilindolo risulta dalla sua trasformazione quantitativa in *n-β*-dimetilindolo per riscaldamento tra 200-220°. In queste condizioni l'acido perde anidride carbonica senza ulteriori alterazioni; l'indolo risultante è quasi puro e dà in soluzione alcoolica un picrato cristallizzato in aghi porporini fondenti a 143-144°, che è identico al picrato dell'indolo preparato sinteticamente dal metilfenilidrazione della propilaldeide (1).

All'acido in questione spetta quindi il nome di *n-metil-β-indolacetico*.

Metilchetolo ed etere diazoacetico.

Riscaldando molto lentamente una miscela di α -metilindolo ed etere diazoacetico in parti eguali si ha svolgimento d'azoto, che cessa soltanto dopo alcune ore, quando la temperatura del bagno ad olio, che serve come mezzo di riscaldamento, ha raggiunto i 200°. Dal prodotto della reazione, con un trattamento consimile a quello sopra descritto, si ha un acido cristallizzabile identico a quello che ottiene col metodo sintetico di E. Fischer, dal fenilidrazione dell'acido levulinico (2); come il Fischer consiglia, la purificazione del prodotto si consegue nel miglior modo sciogliendolo in pochissimo acetone

(1) E. Fischer e Degen, Ann. d. Ch. 236, 163.

(2) E. Fischer, Ann. d. Ch. 236, 149.

e precipitandolo con precauzione per mezzo dell'etere petrolico. Si hanno così dei piccoli prismetti incolori fondenti, come il prodotto di Fischer a 204° con leggero rammollimento verso 197°.

Analisi. — Gr. 0,2052 di sostanza diedero gr. 0,1091 di H₂O e gr. 0,5240 di CO₂.

In cento parti :

	trovato	Calcolato per. C ₁₁ H ₁₁ NO ₂
H	5,95	5,86
C	69,66	69,78

L'acido α -metil- β -indolacetico, ottenuto col metodo ora descritto, forma un nitroso derivato cristallino, giallo, che dà la reazione di Liebermann in modo singolare; anche in questo punto si manifesta l'identità sua coll'acido di Fischer.

Picrato. — Trattando l'acido descritto con acido picrico in soluzione benzolica, si hanno degli aghetti contorti e ramificati di colore rosso bruno fondenti a 193-194° contemporaneamente al picrato dell'acido ottenuto dal Fischer.

Chimica. — *Sulla preparazione di alcune idrazidi e sui loro prodotti di trasformazione.* Nota di GUIDO PELLIZZARI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Sulla struttura e la biologia del Cynomorium coccineum L. (1).* Nota preventiva dei prof. P. BACCARINI e dott. P. CANNARELLA, presentata dal Corrispondente R. PIROTTA.

Le nostre ricerche intorno a questo interessante parassita hanno per oggetto di chiarire i punti ancora oscuri intorno alla sua biologia ed alla sua struttura.

Il Weddell descrisse per primo il processo di germogliazione dei semi del *Cynomorium* ed i suoi risultati sono poi stati accolti dagli autori po-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico dell'Università di Catania, 15 febbraio 1899.