

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

**Chimica.** — *Preparazione e caratteri dell'  $\alpha$ -pirriluretano* (1).

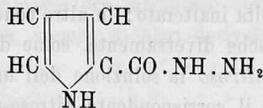
Nota di A. PICCININI e L. SALMONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel campo dei derivati pirrolici e indolici non si era ancora sperimentata la bella serie di reazioni, proposta dal Curtius, per ottenere la sostituzione del carbossile col gruppo amminico e fondata su alcune trasformazioni delle idrazidi degli acidi (2).

Abbiamo perciò intrapreso una serie di studi in proposito, incominciando coll'acido  $\alpha$ -pirrolcarbonico.

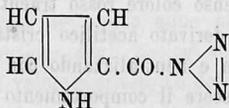
Diciamo subito che finora non ci è stato possibile di raggiungere l'ultimo termine cui dovevano condurre le reazioni del Curtius; sembra infatti che l'*aminopirrolo*, conformemente, del resto, a quanto lascia prevedere la teoria, sia così instabile da non reggere all'azione di parecchi reattivi. Siccome però noi abbiamo operato finora con piccolissima quantità di prodotto, non è escluso che si possa giungere anche alla preparazione dell'*aminopirrolo*, per la via che abbiamo scelta. Comuniciamo quindi i risultati ottenuti fino ad oggi, nell'intento di assicurarci l'indisturbato proseguimento delle nostre ricerche.

*L'idrazide dell'acido  $\alpha$ -carbopirrolico*



si forma quantitativamente riscaldando l'etere metilico dell'acido con la quantità necessaria di soluzione acquosa di idrato d'idrazina al 50 per cento. La reazione si svolge rapidamente e l'idrazide separasi in forma di polvere incolore, pesante, cristallina, la quale purificata per cristallizzazione dall'alcool diluito, fonde a 231-232° con ingiallimento verso 210°. Come tutte le idrazidi primarie è dotata di proprietà riducenti energiche e si condensa colla massima facilità, colle aldeidi; il *pirroilidrazone della benzaldeide*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CONH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , cristallizza in pagliette incolore e fonde a 164-165°.

L'*acido nitroso* agisce in modo normale sulla pirroilidrazide, trasformandola totalmente nella  $\alpha$ -*pirroilazide*:

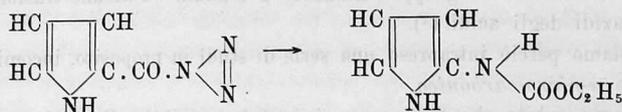


(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Curtius, Berl. Ber. 29-782.

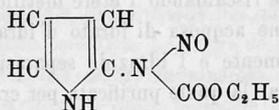
questa sostanza è insolubile nell'acqua fredda, solubilissima nell'etere, solubile pure senza scomposizione nell'alcool freddo; fonde a 105° con svolgimento di gas; deflagra debolmente scaldata su lamina di platino. L'idrogeno nascente in ambiente acido la trasforma totalmente in *α-carbopirrolamide*.

L'*α-pirroilaside*, bollita con alcool assoluto, subisce la caratteristica trasformazione osservata dal Curtius in tante azidi e, svolgendo azoto, produce il corrispondente *pirriluretano*:



L'*α-pirriluretano* cristallizza in lunghe laminette od aghi piatti perfettamente incolori, fondenti a 55-56°; manifesta già molto evidentemente le sue relazioni coll'aminopirrolo per l'instabilità notevolissima che gli è propria; arrossa all'aria e sembra che sia alterato assai più dagli acidi diluitissimi o sparsi nell'aria allo stato di vapore, che da quelli concentrati. Ha carattere basico; si scioglie quindi negli acidi minerali diluiti, trasformandosi poi, più o meno sollecitamente, in resina. Nell'acido cloridrico concentrato si scioglie con lieve arrossamento; questa soluzione può esser bollita per brevi istanti senza che l'uretano si alteri; infatti neutralizzando l'acido con potassa l'uretano si riprecipita inalterato; in altre condizioni l'acido cloridrico concentrato agisce però anche diversamente, come diremo più avanti.

Trattando con *acido nitroso* la soluzione dell'uretano in acido cloridrico al 50 per cento, si forma il corrispondente nitroso-derivato



che si precipita neutralizzando la soluzione con carbonato sodico. È una polvere giallognola cristallizzabile dall'alcool, e, colle dovute precauzioni, anche dall'acqua; non fonde, ma si scompone intorno a 200°. Di questa sostanza che finora non si ebbe che in piccole quantità, eseguiremo uno studio completo.

Nell'*anidride acetica* il pirriluretano si scioglie senza alterazione, a freddo; riscaldando a bagnomaria verso 50-60°, si osserva la formazione di una sostanza dotata di intenso colore rosso traente al violetto; contemporaneamente formasi pure un derivato acetilico cristallizzabile, che può essere estratto diluendo con acqua e neutralizzando con un alcali debole.

Nell'intento di riconoscere il comportamento del pirriluretano in alcuna delle reazioni generali degli uretani sostituiti, lo abbiamo sottoposto all'azione degli alcali caustici e dell'ammoniaca in soluzioni acquose, e a quella del-

l'acido cloridrico concentrato; il risultato degli esperimenti preliminari finora eseguiti e che saranno in seguito ripetuti e variati, ci permette di asserire che il nostro uretano si scosta assai dalle regole generali del gruppo cui appartiene.

Facendo bollire il pirriluretano con potassa acquosa al 25 per cento, esso rimane inalterato per parecchio tempo. Con potassa concentrata si scinde completamente e rapidamente, con prevalente formazione di sostanze resinose. L'acqua di barite e l'acqua di calce hanno sull'uretano un'azione analoga a quella della potassa concentrata. La soluzione acquosa di ammoniaca lo scioglie all'ebollizione e lo abbandona cristallizzato, per raffreddamento; prolungando molto il riscaldamento, oppure scaldando la soluzione in tubo chiuso a 120° per tre ore, si riesce a scomporre la sostanza, ma con formazione di una quantità considerevole di resina.

Il risultato più notevole si ebbe finora riscaldando il pirriluretano con acido cloridrico concentrato, a 100° per tre ore in tubo chiuso; in queste condizioni il corpo si scinde completamente in alcool, acido carbonico, ammoniaca ed una sostanza acida solida, estraibile con etere, la quale finora non si potè avere in quantità sufficiente per l'analisi. Non potemmo riscontrare neppure tracce di prodotti basici organici.

È certo che i risultati negativi di questi primi saggi, sono dovuti alla instabilità del nucleo pirrolico contenuto nel nostro uretano. Perciò pur continuandone lo studio, abbiamo ora intrapreso quello dei corrispondenti composti della serie indolica, nonchè di altri derivati pirrolici più stabili.

**Chimica.** — *Sul comportamento dell'acetilene con alcuni ossidanti.* Nota di A. BASCHIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Zoologia.** — *Sull'aggruppamento dei primi elementi sessuali nelle larve di Antedon rosacea Linck. e sul valore che ne deriva per i rapporti di affinità tra Crinoidea, Holothurioidea e Cystoidea.* Nota di ACHILLE RUSSO, presentata dal Socio GRASSI.

In una nota pubblicata lo scorso anno nel n. 591 del *Zoologischer Anzeiger* richiamai l'attenzione degli Zoologi sull'origine degli elementi sessuali nei *Crinoidea* e sul valore morfologico dell'organo assile dei medesimi. Con la presente pubblicazione rendo noto un nuovo dato di fatto, la cui portata mi sembra non trascurabile, potendo esso servire di guida per sta-