

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

I° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Fisica matematica. — *Campo elettromagnetico generato da una carica elettrica in moto circolare uniforme.* Nota di G. PICCIATI, presentata dal Socio VOLTERRA.

Fisica terrestre. — *Misure pireliometriche eseguite a Corleto nell'estate del 1898.* Nota di CIRO CHISTONI, presentata dal Socio BLASERNA.

Chimica. — *L'impiego di alcune anidridi e cloroanidridi in alcalimetria.* Nota del prof. BERNARDO ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'ossidazione del dimetilpirrolo asimmetrico* ⁽¹⁾. Nota di G. PLANCHER e F. CATTADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Da lungo tempo è noto che per distillazione a secco dell'ematina si ottengono dei vapori che danno, col fuscello di abete, la reazione dei pirroli; più recentemente Nencki e Sieber ⁽²⁾ hanno confermato questa osservazione di Hoppe Seyler fondendo l'ematina con potassa caustica.

D'altra parte E. Schunck e Marchlewski ⁽³⁾ osservarono gli stessi fenomeni colla fillotaonina, sostanza madre della filloporfirina e derivato della clorofilla.

Questi fatti stavano a dimostrare che, tanto le sostanze coloranti del sangue, come quelle delle foglie verdi sono derivati del pirrolo; restava tuttavia il sospetto che il nucleo pirrolico non fosse preesistente in queste sostanze, ma il pirrolo si formasse in via secondaria.

Restava poi indeterminato se i vapori che davano la reazione del fuscello fossero del pirrolo vero e proprio, oppure di un suo omologo identico o diverso nelle due serie di sostanze coloranti.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

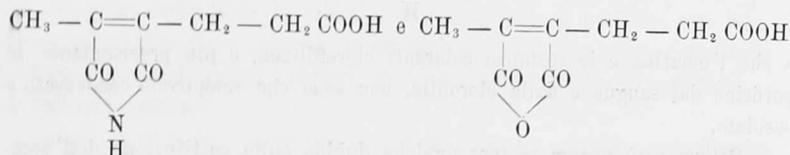
⁽²⁾ Berichte XVII, 2275.

⁽³⁾ Liebigs Ann. 288, 218.

Questo quesito si avviò alla soluzione quando W. Küster (1) ossidando la ematina, con acido cromico, ottenne gli acidi da lui detti ematinici, l'uno azotato e l'altro no, aventi le formole rispettive

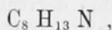


e potè per essi proporre le due formole costituzionali di natura maleica



Suppose egli, per ciò, che esistesse preformato nell'ematina un analogo complesso pirrolico da quale prendessero origine gli acidi ematinici, come la bibromomaleinimide si forma dal pirrolo a mezzo dell'ipobromito sodico (2).

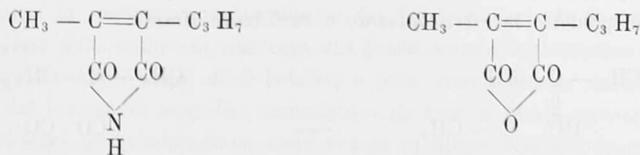
Le ricerche di Nencki e Zaleski diedero a questo riguardo dei risultati ancor più precisi (3). Questi autori dimostrarono che riducendo l'ematina, l'ematoporfirina e la mesoporfirina con acido jodidrico e joduro di fosfonio si ottiene un corpo della composizione.



che per le sue proprietà ritennero fosse un omologo del pirrolo, vale a dire, o il $\beta\beta'$ -metilpropilpirrolo o il β -butilpirrolo e chiamarono *emopirrolo*.

Se la relazione tra la filloporfirina e la ematoporfirina era così stretta quale l'avevano supposta Schunck e Marchlewski, vale a dire che i due corpi fossero diversi stadi di ossidazione di una stessa sostanza fondamentale (4), anche le sostanze coloranti clorofilliane avrebbero dovuto dare pirrolo per riduzione collo stesso metodo; e Nencki e Marchlewski ottennero di fatto l'emopirrolo (5) dalla fillocianina.

Più recentemente W. Küster (6) sottoponendo all'ossidazione l'emopirrolo ottenne un'imide maleica sostituita e l'anidride relativa corrispondenti probabilmente alle formole:



e confermò coll'ossidazione le formole dei suoi acidi ematinici.

(1) Berichte XXXIII, 3021; Liebigs Ann. 315, 175.

(2) Ciamician e Silber, Berichte XVII, 1745, e XX, 2595.

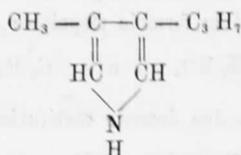
(3) Berichte XXXIV, 997.

(4) Liebigs Ann. 290, 308.

(5) Berichte XXXIV, 1687.

(6) Berichte XXXV, 2953.

Questi fatti complessivamente presi, comprovano che l'emopirrolo è un β -metil- β' -propilpirrolo:



e che l'ematina e le sostanze coloranti clorofilliane, e più precisamente le porfirine dal sangue e dalla clorofilla, non sono che emopirrolo condensato e ossidato.

Poteva però ancora restare qualche dubbio sulla costituzione dell'emopirrolo, giacchè nessuno dei prodotti maleinici ottenuti da Küster, s'era potuto rigorosamente identificare con sostanze già note e di costituzione ben accertata, e perchè nessuno dei pirroli, salvo quelli alogenati, si era potuto trasformare in prodotti maleici per mezzo della ossidazione.

L'ossidazione graduale dei pirroli fu invano tentata altre volte, si ebbe invece sempre la demolizione dello scheletro pirrolico.

Supponemmo adunque, che la stabilità dei derivati maleici di Küster dipendesse dal fatto che questi sono derivati maleici bisostituiti (l'acido pirocinconico o dimetilmaleico è stabile anche al permanganato), e per fornire alla ossidazione di Küster l'appoggio di un caso analogo riflettente un pirrolo già ben noto come tale, abbiamo tentato l'ossidazione dell' α - β' dimetilpirrolo. Abbiamo scelto questo pirrolo perchè esso, indubbiamente, è quello che resiste meglio agli acidi e perchè avendo esso un sostituente nella posizione β , i prodotti maleici che ne derivano dovevano essere dotati di una certa stabilità.

Come ossidante abbiamo scelto l'acido cromatico sotto forma della cosiddetta miscela di Beckmann, vale a dire in soluzione solforica, la quale è particolarmente indicata ed ha servito bene in molti casi in cui si volle avere una ossidazione limitata.

L'esperienza ha avuto buon esito e dal suddetto pirrolo ottenemmo come principale prodotto la *citraconimide* o *metilmaleinimide*.



Questo risultato toglie anche l'ultimo dubbio sulla costituzione dell'emopirrolo e degli acidi ematinici e sulle conseguenze relative alla costituzione dell'ematina e della clorofilla che si erano tratte dalla formazione di questi corpi.

Nella miscela di Beckmann, fatta con 60 gr. di bicromato potassico, 50 di acido solforico e 300 cm. di acqua scaldata a 40° si versano lentamente a goccia a goccia ed agitando fortemente cinque grammi di $\alpha\beta'$ dimetilpirrolo. Durante l'aggiunta del pirrolo la temperatura tenderebbe ad innalzarsi, si svolge dell'anidride carbonica, e si avverte un leggero odore di uandorle amare, mentre la miscela cromica assume un color bruno intenso. Si lascia raffreddare la miscela, quindi si isola il prodotto con ripetute estrazioni con etere (almeno 10 estrazioni). L'estratto etero è gialliccio ed odora degli acidi grassi inferiori, però la maggior parte del prodotto è una sostanza neutra.

Infatti se si secca l'etere con carbonato potassico calcinato, esso diventa quasi incolore e lascia pure un residuo poco colorato, che seccato di nuovo nel vuoto e cristallizzato dall'etere di petrolio, dove è poco solubile, si separa sotto forma di prismetti aghiformi che fondono dopo due cristallizzazioni a 109° con leggero rammollimento preventivo.

Analisi: In 100 parti:

| | | | | | | |
|------------------------------|---|-------|---|------|---|-------|
| Calcolato per $C_5 H_5 NO_2$ | C | 54,02 | H | 4,53 | N | 12,64 |
| Trovato | C | 54,33 | H | 4,78 | N | 12,72 |

Questa sostanza sublima in aghetti molto sviluppati.

È alquanto solubile in acqua, poco in etere, ed in etere di petrolio meno ancora. Con nitrato d'argento ammoniacale dà un composto argenteo poco solubile. Questi appunto sono i caratteri della citraconimide (1).

Abbiamo in corso altre esperienze sul comportamento dei pirroli coi diversi ossidanti e ne riferiremo tra breve i risultati.

Patologia. — *Sulla eziologia e patogenesi della peste rossa delle anguille.* Nota preventiva del dott. F. INGHILLERI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Durante la campagna antimalarica del 1901 in quel di Grosseto, il prof. B. Gosio ebbe campo di osservare una grave epizoozia che faceva strage delle anguille degli stagni di Orbetello, e poté costantemente isolare dal fegato e dal sangue di anguille ammalate o di recente morte uno speciale bacillo, che mi diede a studiare, onde vedere in quale rapporto di patogenicità esso stesse col processo morboso osservato, e se trattavasi di un germe già conosciuto o di una nuova entità biologica e patogenetica.

Questo germe inoculato nelle anguille del Tevere e di altre località dell'Agro Romano, riproduceva la malattia con tutti i caratteri nosografici ed

(1) Ciamician e Dennstedt, Gazz. Chim. A. 13-501.