

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

μ e μ_0 le costanti di permeabilità del liquido e dell'aria. Ho calcolato che con il cloruro ferrico, di densità $\rho = 1,5$ e permeabilità $\mu = 1 + 7,5 \cdot 10^{-4}$ una pressione di cm. 0,15 sarebbe prodotta da una differenza del campo di 1686 unità assolute; tale differenza importerebbe una variazione di 4" sulla durata del deflusso. Si vede da ciò che l'influenza della dissimetria, che effettivamente si poteva avere, era del tutto trascurabile.

Le precedenti cause di errore influiscono così poco nella durata del deflusso, che il piccolo aumento avutosi con il campo non può ascriversi ad esse.

Dobbiamo però tener conto del fatto che essendo il liquido conduttore, succede l'effetto Foucault; allo scopo di scindere un tale effetto dal supposto effetto magnetico mi preparai una soluzione di nitrato di potassio, che avesse la stessa conduttività della soluzione di solfato di manganese adoperata: le esperienze eseguite con questa soluzione danno il seguente risultato:

Senza campo		Con campo	
Temp.	Durata	Temp.	Durata
21°,70	10' 24",5	21°,73	10' 27".

L'aumento nel tempo di 2",5 è pressochè eguale a quello ottenuto con il solfato di manganese, la cui costante di permeabilità è assai più grande di quella del nitrato di potassio: da questo fatto, e dall'esser tale aumento pressochè nullo per il ferro dializzato, che non è certamente tra i migliori conduttori, rende probabile l'ipotesi che l'aumento di tempo avutosi con il campo sia esclusivamente dovuto all'effetto Foucault, e che l'attrito interno dei liquidi magnetici sia indipendente dal campo magnetico.

Chimica. — *Sopra i nitropirroli* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il pirrolo, l'indolo ed i suoi omologhi vengono, come è noto, nella maggior parte dei casi facilmente e profondamente decomposti dall'acido nitrico e perciò i pochi nitroderivati di questa serie che finora si conoscono vennero in gran parte preparati per via indiretta, facendo reagire cioè l'acido nitrico sopra i pirroli sostituiti con radicali negativi quali l'acetile ed il carbosile (2). I derivati binitrici sono quelli che si formano di preferenza.

Per la preparazione dei nitropirroli e soprattutto dei mononitroderivati era quindi necessario abbandonare l'antico metodo di nitratura diretta per

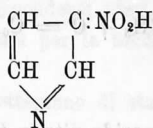
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Ciamician, *Il pirrolo ed i suoi derivati*. Roma, 1888.

mezzo dell'acido nitrico (che nelle altre serie e specialmente nell'aromatica è d'impiego generale) e ricorrere a nuove reazioni ed a nuovi artifici.

A tale scopo ancora lo scorso anno noi abbiamo iniziata una serie di esperienze, giovandoci del nuovo metodo di nitrurazione che ha permesso ad uno di noi (1) di preparare i sali dell'acido nitroidrossilamminico. Come è noto, questo metodo consiste nel far reagire invece dell'acido nitrico libero il *nitrato di etile in presenza di etilato sodico* ovvero di sodio metallico. La reazione procede netta, a bassa temperatura, e permette di ottenere invece dei nitroderivati liberi i sali sodici dei corrispondenti acidi nitronici, i quali molte volte sono di gran lunga più stabili.

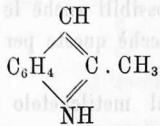
Per tale trattamento il pirrolo, come lo scorso anno abbiamo accennato in questi Rendiconti (2), fornisce un composto il quale con tutta probabilità è da considerarsi come il sale sodico dell'acido pirrolnitronico:



Le numerose esperienze che noi abbiamo in seguito fatte ci hanno ben presto dimostrato che la nuova reazione è di indole generale e che si applica egualmente bene anche agli indoli. Facciamo però notare che noi finora abbiamo preso in esame solamente pirroli ed indoli che hanno libero almeno un atomo di idrogeno in posizione β ; ulteriori ricerche ci dimostreranno se tale comportamento sia comune anche a quei pirroli ed indoli che abbiano liberi solamente atomi di idrogeno in posizione α .

Trattandosi di una reazione nuova e che conduce a composti dotati di caratteri speciali, era dapprima necessario stabilire se i prodotti che per tale mezzo si ottengono siano da considerarsi come veri nitroderivati, identici cioè a quelli che finora vennero esclusivamente preparati per diretta azione dell'acido nitrico.

Come termine di studio noi abbiamo giudicato opportuno dare la preferenza all' α -metilindolo (metilchetolo):

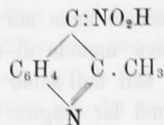


Per azione del nitrato di etile in presenza di sodio metallico (in soluzione eterea) questa sostanza fornisce, con rendimento di circa il 50%, il

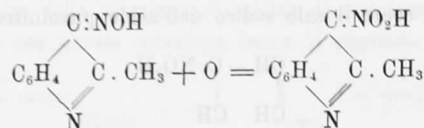
(1) Angeli, questi Rendiconti, anno 1896, 1° sem., pag. 120.

(2) Questi Rendiconti, anno 1902, 2° sem., pag. 16.

sale sodico di un acido nitronico, al quale con grande probabilità spetta la struttura:

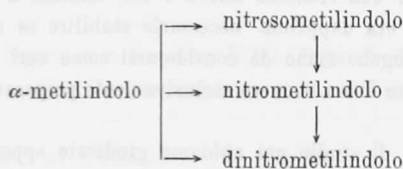


l'acido cristallizza in grandi squame gialle che presentano bellissimi riflessi metallici di color violetto ed è identico al prodotto che noi abbiamo preparato due anni or sono ossidando con permanganato, in soluzione alcalina, il nitroso- α -metilindolo da noi scoperto:



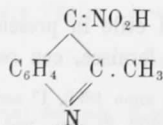
Per trattamento con poco acido nitrico (diluito con molto acido acetico glaciale) fornisce un dinitrocomposto che a sua volta è identico con il dinitrometilindolo, ottenuto molti anni addietro da Zatti facendo reagire l'acido nitrico fumante sopra l' α -metilindolo. L'identità di questi prodotti, ottenuti per diverse vie e per mezzo di reazioni completamente diverse, dimostra che le sostanze che si preparano col nitrato di etile sono da considerarsi come veri nitrocomposti.

Il seguente schema illustra meglio i passaggi che riuscimmo ad effettuare:

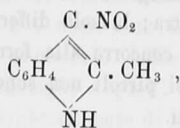


Senza dubbio saranno possibili anche le trasformazioni reciproche, ma non ce ne siamo occupati giacchè queste per noi presentavano un interesse secondario.

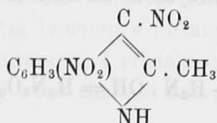
Al prodotto ottenuto dal metilchetolo sarà perciò da assegnarsi la formola:



ovvero la tautomera:



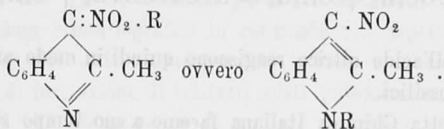
ed al dinitrometilindolo di Zatti spetta la struttura:



oppure la forma tautomera (acido nitronico).

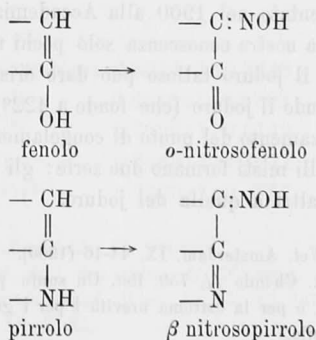
I sali di questi mononitroderivati, per azione dei ioduri alcoolici, forniscono con tutta facilità i corrispondenti eteri, i quali sono sostanze molto stabili e per lo più caratterizzate per la tendenza a fornire bellissimi cristalli.

Ulteriori ricerche ci permetteranno di stabilire quale delle due forme sia da assegnarsi p. e. all'etere che si ottiene dal nitrometilindolo:



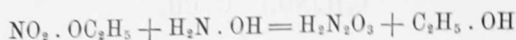
Come risulta dalle nostre ricerche precedenti, finora ci è stato possibile di preparare i nitrosoderivati solamente da quei pirroli ed indoli che hanno libero un atomo di idrogeno in posizione β , e molto probabilmente la stessa regola vale anche per il caso dei nitrocomposti.

I fenoli, come è noto, possono fornire gli ortonitrosocomposti come pure i paraderivati, ed a questo riguardo faremo osservare che i β -nitrosopirroli corrispondono agli ortonitrosufenoli, scoperti da Adolfo von Baeyer:

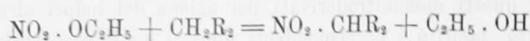


Quello che imprime l'analogia fra i fenoli ed i pirroli è l'ossidrilite da una parte e l'immino dall'altra; la sola differenza risiede nel fatto che nei pirroli una valenza dell'azoto concorre alla formazione dell'anello chiuso. Da ciò ne segue che nel caso dei pirroli non sono possibili nitrosoderivati paragonabili ai paranitrosufenoli.

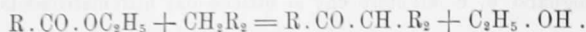
Il metodo di nitrizzazione per mezzo del nitrato di etile da noi proposto, e che ci ha permesso di unire azoto ad azoto come nel caso dell'acido nitrodrossilamminico:



oppure azoto a carbonio come nelle reazioni descritte nella presente Nota:



presenta una grande rassomiglianza con la celebre reazione di Claisen per saldare carbonio a carbonio:



Gli eteri dell'acido nitrico reagiscono quindi in modo analogo agli eteri degli acidi carbossilici.

Nella Gazzetta Chimica Italiana faremo a suo tempo seguire la descrizione delle esperienze che si riferiscono al presente lavoro.

Chimica. — Nuove ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo. Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In un lavoro presentato nel 1900 alla Accademia delle Scienze di Amsterdam ⁽¹⁾, ma venuto a nostra conoscenza solo pochi mesi or sono ⁽²⁾ C. van Eyk ha constatato che il joduro talloso può dare cristalli misti col nitrato corrispondente. Sciogliendo il joduro (che fonde a 422°) nel nitrato che fonde a 206° si ha un innalzamento del punto di congelamento fino dalle più basse concentrazioni; i cristalli misti formano due serie: gli uni corrispondenti alla forma del nitrato, gli altri a quella del joduro.

⁽¹⁾ Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam, IX, 44-46 (1900).

⁽²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 750, Ref. Un sunto pubblicato nei Wiedemann's Beiblätter 1900, pag. 1266, è per la estrema brevità e per i grossolani errori di stampa, assolutamente incomprensibile.