

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Pei corpi enantiotropi la posizione relativa dei punti criodratrici resta la stessa di quella ora detta quando la curva MN tagli le curve di congelamento al disopra del punto di trasformazione O_3 . Se questa invece (come $M'N'$) le interseca al disotto di questo punto, il punto C'_2 (che è ora stabile) corrisponde a temperature e concentrazioni superiori a quelle riferentisi a C'_1 . In entrambi questi casi però la differenza di temperatura $O_1 - C_1$ (od $O_1 - C'_1$) è sempre maggiore di $O_2 - C_2$ (od $O_2 - C'_2$).

Determinazioni di punti criodratrici relativi ad entrambe le modificazioni di un corpo dimorfo erano finora state eseguite per alcuni sali idrati in acqua e per le due forme di JCl in presenza di iodio da un lato e di JCl_3 dall'altro; nessuna però in miscele in cui il corpo dimorfo funzioni da solvente. Noi abbiamo eseguito ed abbiamo ancora in corso di esecuzione alcune esperienze con joduro di metilene i cui risultati verranno pubblicati in modo particolareggiato in altro luogo.

In una prossima Nota considereremo i fenomeni che accadono quando il corpo disciolto formi soluzione solida con una sola o con entrambe le modificazioni del corpo dimorfo.

Chimica. — *Soluzioni solide fra nitro- e nitrosoderivati.*
Nota di G. BRUNI e A. CALLEGARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'ossidazione del pirrolo ad imide maleica.*
Nota di G. PLANCHER e F. CATTADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

In una Nota presentata l'anno scorso a questa Accademia (2) abbiamo esposto i risultati dell'ossidazione del dimetilpirrolo asimmetrico colla miscela di Beckmann (3), che dà luogo alla formazione della imide citraconica o metilmaleica, ed abbiamo messo in relazione le nostre, colle ricerche di W. Küster sulla ematina (4) facendo rilevare come i fatti da noi scoperti

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

(2) Questi Rendiconti, vol. XII, 1° sem., pagg. 10-13.

(3) Ann. der Chemie, 250-325.

(4) Berichte, XXXV, 2953.

costituissero una prova indiretta della costituzione degli acidi ematinici e dell'emopirrolo (1).

Le difficoltà che si presentavano ad ottenere dei prodotti caratteristici di ossidazione dei corpi pirrolici, risiedevano in primo luogo nella loro facile resinificabilità cogli acidi, secondariamente nell'azione troppo inoltrata che essi subiscono cogli ordinari ossidanti. Di più era sempre difficile isolare piccole quantità di prodotti dalla massa notevole della miscela di ossidazione (2). La miscela di Beckmann invece offre doppiamente delle condizioni favorevoli; possiede un'azione ossidante limitata e permette di isolare facilmente i prodotti neutri o acidi della ossidazione mediante l'estrazione con etere.

A noi parve perciò che detto metodo fosse suscettibile di ulteriori applicazioni e potesse costituire un mezzo pronto ed appropriato per la diagnosi dei posti occupati dai radicali nel nucleo pirrolico, ben distinto da quelli già noti; abbiamo quindi continuato le nostre ricerche.

Non era invero da aspettarsi, a tutta prima, che il pirrolo si prestasse all'ossidazione senza preventivamente resinificarsi, per azione dell'acido solforico che contiene il reattivo, ma i risultati ottenuti col dimetilpirrolo ci hanno indotti a questo tentativo.

Riferiamo qui le nostre prime esperienze in proposito.

Trattando a lieve calore la miscela di Beckmann con pirrolo puro e distillato di fresco, il liquido si scalda spontaneamente e viene ridotto. Il pirrolo si aggiunge a piccole porzioni e senza interrompere l'operazione fino a che il suo odore, agitando, seguita a scomparire. Dopo aver aggiunto circa 10 cm. di pirrolo e 400 cm. di miscela di Beckmann, essa è disseminata di grumetti bruni e possiede un colore nero-verdastro. Si tratta allora con etere e si sbatte vivamente in imbuto a robinetto; l'etere separato odora di acidi grassi inferiori e depone per concentrazione una sostanza cristallina. Se si ripete l'estrazione per dieci volte col quarto del volume della miscela di etere, il liquido resta esaurito. Gli estratti eteri filtrati e seccati, agitando con solfato di soda anidro polverizzato vengono riuniti. Condotti a secco per distillazione, abbandonano un residuo quasi completamente cristallino, colorato ancora in giallo verdastro, che si secca tenendolo nel vuoto sull'acido solforico per una giornata.

Nell'etere di petrolio è pochissimo solubile a freddo e a caldo, lo è nel benzolo discretamente, e molto nell'etere, nell'acqua nell'alcool e nell'etere acetico. Sciolto in quest'ultimo solvente, fu fatto ricadere su carbone animale secco al quale cedette la maggior parte delle sostanze coloranti che l'accompagnavano. Ne risultò una soluzione colorata in giallo. Ripetendo le cristal-

(1) W. Küster. Blut und Galle; R. Meyer's Jahrbuch der Chemie XII (1902) 127. — N. Schultz, Chemische Zeitschrift III (1904) 168.

(2) Berichte XXXV, 2953.

lizzazioni, lo si ebbe alla fine sotto forma di bei cristalli bianchi, appena debolmente gialli, che fondono a 93°.

Sottoposto all'analisi esso diede i seguenti risultati:

In 100 parti

C	49.48
H	3.65
N	14.40

che corrispondono a quelli della formola



che richiede in 100 parti

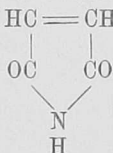
C	49.48
H	3.09
N	14.43

Questa formola appartiene appunto alla *imide maleica* che ancora non era nota.

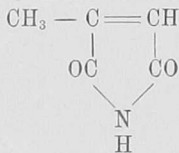
La sostanza può essere cristallizzata anche dal benzolo, o precipitandola dalle soluzioni in etere acetico con etere di petrolio. Sublima facilmente e dà così delle belle scagliette tenuissime lucenti; può aversi per cristallizzazione in cristalli tabulari, e per evaporazione lenta del solvente in grossi cristalli prismatici. Possiede un sapore pizzicante ed i suoi vapori irritano le mucose del naso e degli occhi.

Il suo punto di fusione sta bene in serie colle sue omologhe già note; imide citraconica (1) e imide pirocinconica (2).

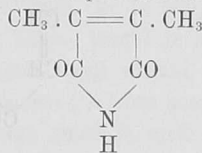
Imide maleica.



Imide citraconica.



Imide pirocinconica.

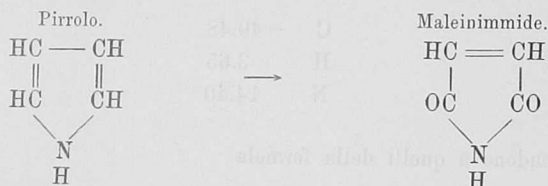


Essa dà con nitrato d'argento ammoniacale un precipitato cristallino che si separa dall'acqua bollente in belle scagliette incolori. Un piccolo saggio della sostanza trattato con acqua di bromo alla luce, dà per concentrazione un residuo che consta per la massima parte di cristalli bianchi, che, sciolti in alcool bollente, si separano in piumette od aghi, i quali fondono verso 226° come la imide dibromomaleica.

(1) Ciamician e Dennstedt, Gazz. Chim. ital., XIII, 501.

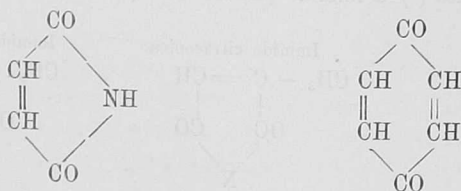
(2) Weidel, Monatshefte für Chem., 3, 610.

Tenendo conto di queste sue proprietà e raffrontando l'origine di questo corpo con quello dell'immide citraconica da noi già resa nota, siamo indotti a credere che essa sia veramente l'immide maleica. La reazione che avviene è la seguente:



Così questo nuovo caso viene a dimostrare che il comportamento della miscela di Beckmann sui corpi pirrolici e di natura generale e risolve il problema dell'ossidazione graduale di questi corpi, che finora non era riuscita, se non in via indiretta; e costituisce un metodo utile, quanto semplice, per la determinazione dei posti nel nucleo pirrolico e per stabilire se un corpo contiene questo complesso nucleare. Detto metodo è ben distinto da quello di Ciamician e Silber⁽¹⁾, che consiste nella trasformazione del pirrolo e dei suoi derivati nelle cloro- e bromomaleinimmidi, e richiede la preventiva alogenazione e successiva ossidazione con acido nitrico, esigendo l'impiego di notevoli quantità di sostanze.

La preparazione poi dell'immide maleica viene a colmare una lacuna della chimica organica, con un corpo che deve prestarsi a numerose reazioni anche sintetiche. L'immide maleica rappresenta infatti il chinone nella serie pirrolica



e indubbiamente deve presentare con questo delle analogie che non mancheremo di studiare. Inoltre essa, per la mobilità dei suoi idrogeni, potrà dare numerosi derivati e chiarire la costituzione di corpi già conosciuti.

Abbiamo in corso altre esperienze anche con altri ossidanti ed altri corpi, che presumibilmente contengono il nucleo del pirrolo ed a suo tempo ne riferiremo i risultati.

(1) Ciamician, *Il pirrolo e i suoi derivati*, Roma, 1888, pag. 20.