

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

colloca la lastrina sulla piattaforma mobile e si misurano, con tutte le cautele che sono del caso e che non occorre ripetere qui, le lunghezze delle singole parti in cui ogni retta della quadrigliatura risulta divisa. Assunto poi come origine un vertice di uno degli elementi, si misurano anche le distanze di questo da tutti gli altri punti d'intersezione della quadrigliatura.

Ciò fatto si sottopone alla lastrina il tratto di sismogramma da esaminarsi, per modo che il vertice origine si sovrapponga a quel punto della direttrice del sismogramma che si assume come corrispondente all'origine dei tempi; si fa pure in modo che la direttrice stessa coincida con una delle rette della quadrigliatura, e, spostando secondo che occorre la piattaforma mobile, si cerca per mezzo del microscopio quali intersezioni della quadrigliatura corrispondono a punti del sismogramma. Le coordinate di tali punti possono allora ottenersi con calcoli semplicissimi di matematica elementare.

Determinati così i valori numerici di  $t_1, t_2, t_3 \dots$  e di  $f(t_1), f(t_2), f(t_3) \dots$  per un certo numero di punti abbastanza vicini tra loro, si può ottenere il valore  $f(t)$  corrispondente a un'epoca qualunque  $t$  compresa nell'intervallo, ricorrendo p. es. alla formola d'interpolazione di Lagrange, e la stessa formola permette il calcolo delle derivate di  $f(t)$ .

**Chimica.** — *Sui prodotti di idrogenazione del pirrolo a mezzo del nickel ridotto.* Nota di MAURIZIO PADOA (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In questi ultimi anni venne sperimentato con pieno successo da Sabatier e Senderens (2) un elegante processo di riduzione basato sull'azione catalitica esercitata da alcuni metalli finamente suddivisi, e specialmente fra questi in grado eminente dal nickel, in presenza dei vapori della sostanza da idrogenare mescolati ad idrogeno.

Questo processo permette di operare riduzioni che con altri metodi presentano grandi difficoltà o non riescono affatto, come la riduzione del benzolo a cicloesano, del fenolo a cicloesano e cicloesanone, dell'anilina a cicloesilammina e molte altre ancora.

Gli autori citati nè altri non si sono occupati finora, per quanto mi consta, di tentare con questo metodo la riduzione di corpi eterociclici; e fra questi ve ne sono parecchi pei quali le difficoltà della idrogenazione sono assai grandi o addirittura ancora insuperate.

Uno dei passaggi che ancora non si potè compiere e che pure sarebbe

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Sabatier e Senderens, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation*, ecc. (1905).

stato interessante poter effettuare è quello diretto dal pirrolo alla pirrolidina: e di questo appunto ho voluto in primo luogo occuparmi.

Il pirrolo ridotto a mezzo dell'idrogeno nascente (zinco e acido acetico o cloridrico) conduce a un primo stadio della idrogenazione, cioè dà pirrolina<sup>(1)</sup>; ed è soltanto riducendo la pirrolina con acido iodidrico e fosforo che si può ottenere la pirrolidina<sup>(2)</sup>.

Molti sono i processi di formazione della pirrolidina; si può ottenerla, oltre che nel modo già detto, dalla succinimide e dal pirrolidone<sup>(3)</sup> dal cianuro di etilene<sup>(4)</sup>, dalla  $\delta$ -clorobutilamina<sup>(5)</sup>, dall'ornitina (acido  $\alpha$ - $\delta$ -diaminovalerianico)<sup>(6)</sup> e dalla  $\gamma$ -aminobutiraldeide<sup>(7)</sup>. Ma per quanto i metodi siano numerosi nessuno è agevole a seguirsi, talchè si può dire che la pirrolidina è ancora una sostanza di difficile preparazione. Prima di sperimentare sul pirrolo il metodo di idrogenazione degli autori già citati, volli effettuare una riduzione su sostanza già da essi impiegata; e facendo agire nelle condizioni descritte da questi autori il nickel ridotto su una miscela di idrogeno e vapori di benzolo, ottenni con buon rendimento il cicloesano.

Ciò posto, per sperimentare col pirrolo, preparai una certa quantità di questa sostanza allo stato puro partendo da un pirrolo comune di Kalle che bolliva da 125° a 135°, e preparandone il sale potassico; ottenni così del pirrolo puro che distillava costantemente a 130°. Il nickel venne preparato per riduzione dal suo carbonato con idrogeno alla temperatura di 350°, indicata dagli autori citati per ottenere un nickel di cui l'attività sia notevole e in pari tempo di lunga durata; l'operazione venne compiuta nello stesso tubo che poi servì al passaggio dell'idrogeno e del pirrolo. Quest'ultimo veniva introdotto nella canna a mezzo di un tubo capillare comunicante con un piccolo serbatoio cilindrico munito di rubinetto (il tutto in vetro); in tal modo si poteva regolare perfettamente l'efflusso del liquido e questo man mano che giungeva a contatto delle pareti calde del tubo si volatilizzava. La quantità di pirrolo che passava in un'ora era di circa 5 cm<sup>3</sup>. Impiegai l'idrogeno elettrolitico che prima di venire introdotto nel tubo passava attraverso amianto platinato rovente e gorgogliava per una Drechsel ad acido solforico. Il tubo che conteneva il nickel veniva tenuto a una temperatura oscillante tra 180° e 190° tenendolo immerso in una gronda di ferro piena di sabbia, situata sopra un comune fornello per combustione; la temperatura veniva osservata

(1) Ciamician e Demstedt, Gazz. Chim. Ital. XIII, 395 (1883).

(2) Ciamician e Magnaghi, Gazz. Chim. Ital. XV, 480 (1885). — Knorr und Rabe. Berichte XXXIV, 3491.

(3) Ladenburg, Berichte, XX, 2215. — Gabriel, Berichte, XXII, 3335.

(4) Ladenburg, Berichte, XIX, 782; XX, 442. — Petersen, Berichte, XXI, 290.

(5) Gabriel, Berichte, XXIV, 3233. — Schlink, Berichte, XXXII, 947.

(6) Schulze und Winterstein, Berichte, XXXII, 3191.

(7) Wohl, Schäfer e Thiele, Berichte, XXXVIII, 4157.

con un termometro avente il bulbo immerso nella sabbia. I prodotti della reazione venivano condensati all'uscita in un palloncino raffreddato con acqua corrente.

Operando in tal modo ottenni come prodotto un liquido limpido e incolore di forte odore ammoniacale; durante l'operazione si sviluppava anche ammoniaca. Il prodotto liquido trattato con acqua non si scioglieva che in parte; per separare i prodotti basici dal pirrolo rimasto inalterato, aggiunsi al liquido etere ed estrassi la miscela con acido cloridrico diluito.

Dalla soluzione eterea rimasta, seccata con potassa, riottenni per distillazione il pirrolo puro che impiegai per una successiva riduzione; operando per due o tre volte allo stesso modo accumulai una certa quantità di cloridrati.

La soluzione di questi, che ancora conteneva una certa quantità di pirrolo, venne distillata in corrente di vapore; in tal modo una parte del pirrolo si resinifica ed il resto distilla. Successivamente distillando pure in corrente di vapore la soluzione dopo avervi aggiunto un eccesso di potassa, passò una notevole quantità di prodotti basici: una parte di essi, solubile in acqua; il resto si separò come olio incolore. Per ottenere la completa separazione delle basi dall'acqua, saturai il liquido con potassa; le basi oleose così separate vennero fatte bollire a ricadere su potassa fusa per seccarle completamente e per eliminarne l'ammoniaca; poi le distillai frazionatamente sull'ossido di bario. La maggior parte del prodotto distillò al disotto di 110°; poi il termometro salì rapidamente e distillò un prodotto che passava inalterato, ma di cui per l'esigua quantità non potei determinare il punto d'ebullizione esatto.

Il prodotto distillato al disotto di 110° era completamente miscibile con l'acqua; quello che bolliva alto era un olio fortemente basico poco solubile in acqua. Del prodotto più volatile la maggior parte distillò fra 80° e 90°: temperature che potevano corrispondere ai punti d'ebullizione della pirrolina (90°) o della pirrolidina (86°-88°); mi accinsi dunque ad identificare il prodotto basico ottenuto. Il cloridrato della base diede con cloruro d'oro un abbondante precipitato giallo; ottenutane la cristallizzazione, il *cloroaurato* si presentò nella forma caratteristica di aghi raggruppati a spina di pesce, propria del cloroaurato di pirrolidina. Ciò venne poi confermato dal punto di fusione (206°) e dall'analisi di cui seguono i dati

	Calcolato	Trovato
Au %	47,97	47,71
C "	11,67	11,87
H "	2,45	2,59

Preparai poi della stessa base il *cloroplatinato* che si presenta in belli aghi gialli che anneriscono a 190° e fondono a 200° scomponendosi; ed il

*picrato* che si separa dalla soluzione acquosa in cristalli giallo-chiari fondenti a 112°. Questi dati corrispondono tutti a quelli riferiti dagli autori (1).

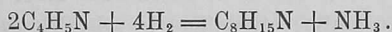
La pirrolidina rimase così identificata; e questa trasformazione del pirrolo in pirrolidina può essere considerata, meglio che gli altri procedimenti noti, un metodo di separazione di questa base; il rendimento ottenuto in queste prime esperienze non è molto elevato (non più del 25 %) e ciò è dovuto, più che alla formazione di prodotti secondari, alla perdita di pirrolo nei successivi passaggi e ricuperi. Ma non è improbabile che studiando meglio, come mi propongo di fare, le condizioni dell'esperienza (lunghezza del tubo, temperatura, ecc.), si possa migliorare il rendimento.

Ed ora rimane a parlare del prodotto basico meno volatile; questo si scioglieva completamente in acido cloridrico; dal cloridrato con acido picrico acquoso si separò un picrato assai poco solubile in acqua a freddo.

Lo cristallizzai dall'alcool: si presenta in bellissimi aghi gialli sericei, fondenti a 123°; dopo averlo cristallizzato più volte dal medesimo solvente procedetti all'analisi:

	Calcolato per $C_8H_{15}N.C_6H_5(NO_2)_3.OH$	Trovato
C	47,42	47,57
H	5,12	5,39
N	15,81	15,93

Come si vede l'analisi conduce ad ammettere per questa base la formola  $C_8H_{15}N$ . Di questa sostanza mi riservo di studiare più a fondo la proprietà e la costituzione; tuttavia voglio dire fin d'ora che la formula trovata corrisponde a quella di un indolo completamente idrogenato, che si potrebbe chiamare *esaidroindolina* e che non è improbabile che il pirrolo che ha spiccate tendenze alla condensazione dia luogo nelle condizioni descritte a una condensazione e contemporanea riduzione di questo genere:



È noto infatti che dal tripirrolo si ottiene indolo (2), e che dallo stesso pirrolo si può ottenere indolo (3); che dall' $\alpha$ - $\beta$ -dimetilpirrolo si può passare al tetrametilindolo (4). Altri notevoli esempi della tendenza dei pirroli alle

(1) Vedi ad es. Wohl, Schäfer e Thiele, l. c.

(2) Dennstedt e Zimmermann, Berichte, XXI, 1478. — Dennstedt, ibidem, XXI, 3429. — Dennstedt e Voigtländer, ibidem, XXVII, 476.

(3) Dennstedt, Chem. Zeit. 1901, II, 1018.

(4) Dennstedt, Berichte, XXI, 3429.

condensazioni sono dati da quelle ottenute da Plancher e Tornani coi dime-tilpirroli (1).

Per risolvere definitivamente la questione, è necessario sottoporre l'indolo e i suoi omologhi al medesimo processo di idrogenazione, ciò che mi propongo di fare; come pure mi propongo di tentare la riduzione di altri nuclei eterociclici, come il tiofene, il furano e i composti piridici e chinolinici.

**Fisiologia.** — *Sulla Fisiologia della respirazione. I. Osservazioni su di un caso di fistola bronchiale nell'uomo.* Nota di V. DUCCESCHI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Il soggetto delle osservazioni che mi accingo ad esporre fu uno studente di medicina, il sig. O. M., il quale presentava una fistola bronchiale posteriormente sul torace e che si prestò di buon grado alle mie ricerche.

Il sig. M. cadde malato di febbre tifoidea nel settembre del 1903 e fu ricoverato all'Ospedale di S. Spirito in Roma; estintasi l'infezione intestinale comparvero i sintomi evidenti di un ascesso polmonare a sinistra del torace ed il paziente fu trasportato nel dicembre all'Ospedale della Consolazione, dove il 20 febbraio del 1904 fu sottoposto ad un atto operativo (prof. R. Bastianelli) per un ascesso situato nella parte superiore del lobo inferiore del polmone sinistrato. Il polmone aderiva alla pleura parietale e l'operazione consistè nello svuotamento dell'ascesso previa resezione di 8 cm. della quinta costa tra la linea paravertebrale e la scapolare. Ne residuò un seno in corrispondenza della ferita, lungo circa 7 cm., che non immetteva in alcuna cavità ma comunicava con un grosso bronco. Questo seno persistè vari mesi dopo che il paziente fu dimesso dall'Ospedale in discrete condizioni di salute ed in stato di attendere a gran parte delle sue solite occupazioni.

Verso la fine del 1904 il seno si chiuse e la guarigione fu completa; l'anno seguente il soggetto godè ottima salute e fu in grado di laurearsi nella sessione autunnale del 1905.

Io ebbi il sig. M. in osservazione per alcuni giorni del mese di ottobre del 1904. Si trattava di un individuo di media taglia, normalmente costituito ed in uno stato discreto di nutrizione. Sulla metà sinistra del torace, posteriormente, all'altezza della quinta costa, si scorgeva la cicatrice guarita della ferita operatoria; verso il terzo più interno della cicatrice, 9 cm. all'esterno della linea mediana della colonna vertebrale, ed in un punto corrispondente al quinto spazio intercostale, si notava un piccolo orificio rotondeggiante, dai bordi cicatrizzati, avente un lume di quattro mm. all'incirca; l'aria ne fuorusciva e vi penetrava in rapporto rispettivamente con la espirazione e la inspirazione, producendo un leggero rumore di soffio che diveniva più intenso quando il soggetto parlava o faceva uno sforzo espiratorio. Il soggetto non risentiva alcuna sofferenza sulla parte; egli usava tener chiusa la fistola con un tamponcino di garza fissatovi con una fascia. Dalla fistola gemevano nella giornata poche gocce di un liquido sieroso che non aveva alcun odore. Se se ne eccettui la preoccupazione sull'esito della fistola, il soggetto si sentiva bene. Il

(1) Gazz. Chim. Italiana 1905, I, 461.