

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

noacido. Esaminando al microscopio l'arseniato biacido dopo il lavaggio, si scorgono, in mezzo a cristalli aghiformi, dei cristallini cubici.

Gr. 0,7892 di sostanza diedero gr. 0,5671 di  $As_2S_5$  e gr. 0,2379 di  $ThO_2$ .  
Gr. 0,5988 di sostanza diedero gr. 0,4235 di  $As_2S_5$  e gr. 0,1828 di  $ThO_2$ .

Calcolato per $Th(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$		Trovato
$As_2O_5$	52,96	53,24-52,40
$ThO_2$	30,44	30,15-30,52

Questo lavoro venne eseguito, quasi completamente, nell'Istituto di Chimica inorganica del Regio Politecnico di Monaco di Baviera nel semestre estivo del 1908. Compio il gradito dovere di ringraziare l'illustre professore dott. W. Muthmann, direttore di quell'Istituto, per la cortese ospitalità concessami.

**Chimica.** — *Azione del cloruro di solforile sul dimetilpirrolo simmetrico* (<sup>1</sup>). Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione del cloruro di solforile sul pirrolo è stata largamente studiata da G. Mazzara (<sup>2</sup>) nei suoi numerosi lavori che hanno portato un contributo non indifferente, non solo alla conoscenza di quei cloroderivati che erano di difficile ottenimento con altri agenti cloruranti, ma anche a quella più importante dei mono- e dicloropirroli fin allora sconosciuti. Egli potè ottenere, infatti, operando in soluzione eterea ben secca dei mono e dicloropirroli, che sono bensì molto instabili e si decompongono con esplosione, ma si possono identificare nella soluzione eterea, in cui sono formati, aggiungendovi bromo che finisce di sostituire gli idrogeni metinici ancora liberi e dà clorotribromo e diclorodibromo pirroli.

Ma l'azione del cloruro di solforile non era stata estesa ai pirroli sostituiti. Era chiaro che quivi la reazione doveva presentare un andamento più complesso, e mostrare un punto interessante della chimica del nucleo pirrolico; perciò per incarico del prof. Plancher mi sono occupato, per cominciare, del comportamento del dimetilpirrolo simmetrico, giacchè l'asimmetrico solitamente si resinifica con più facilità.

Coll'azione lenta e graduale del cloruro di solforile che agisce come una miscela di cloro libero e di anidride solforosa, dovevansi formare dimetilmonocloro e dimetildicloropirrolo, analogamente ai cloroderivati ottenuti precedentemente da Mazzara, ma restava altresì possibile l'attacco dei gruppi

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

(<sup>2</sup>) Mazzara, Gazz. chim., vol. 32, 34, 35.

lateralmente con formazione dei derivati sostituiti, non solamente nel nucleo pirrolico, ma anche nelle catene laterali; cloroderivati facilmente saponificabili a mezzo dell'acqua nei corrispondenti alcoli, aldeidi ed acidi.

Le esperienze, che formano l'oggetto di questa Nota, si riferiscono principalmente all'azione del cloruro di solforile sul dimetilpirrolo simmetrico. Tale reazione non procede in modo piano e dà due prodotti in quantità molto scarse; il primo mostra tutti i caratteri e la composizione di una diclorodialdeide; l'altro dell'acido bicarbossilico corrispondente.

In tentativi da me fatti per accumulare una discreta quantità di questi prodotti onde sottoporli ad uno studio più accurato non ho potuto ottenerne che piccole quantità, senza raggiungere mai il rendimento della prima operazione.

Nell'attesa di precisare meglio le condizioni in cui questi derivati si formano, pubblico i seguenti risultati.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Azione del cloruro di solforile sull'( $\alpha$ - $\alpha'$ ) dimetilpirrolo.*

In un pallone della capacità di un litro, munito di refrigerante a ricadere, grammi 5 di ( $\alpha$ - $\alpha'$ )-dimetilpirrolo sciolti in grammi 200 di etere anidro e raffreddati a 0°, vennero trattati goccia a goccia mediante imbuto a rubinetto ed agitando continuamente, con la quantità corrispondente a 2 molecole di cloruro di solforile.

Man mano che il cloruro di solforile sgocciola, la soluzione eterea si colora in giallo passando al bruno e poi al rosso violaceo. Il pallone dal quale verso la fine della reazione emanano vapori di acido cloridrico e di anidride solforosa, si lascia in riposo per 48 ore. Si versa poi il prodotto sul ghiaccio pesto e si agita in un imbuto a rubinetto, e quando il ghiaccio è fuso completamente si separa la soluzione eterea dal liquido acquoso sottostante.

Distillato l'etere a bagno-maria, il residuo, una massa nera dall'aspetto resinoso si torna a distillare in corrente di vapor d'acqua.

Dopo lunga ebollizione gran parte della sostanza si scioglie impartendo all'acqua una colorazione rosso-bruna. Non passando nel distillato che tracce insignificanti di una sostanza bianca, ho filtrato a caldo il contenuto del pallone, dal quale si è separata per raffreddamento una sostanza bruna cristallina. Essiccata nel vuoto su acido solforico ed estratta ripetutamente con benzolo e poi con etere, ha fornito due prodotti, il primo dei quali, purificato cristallizzandolo dal benzolo si presenta in forma di fini aghi raggruppati a stella, bianchi, dall'aspetto sericeo, che fondono a 228° decomponendosi.

L'altra sostanza ottenuta dall'estrazione con etere è insolubile in quasi tutti i solventi organici; non fonde ancora a 300°; ha tutti i caratteri di un acido; è solubile in potassa, decompone i carbonati alcalini, dà reazione acida alla cartina. Dà anche un sale argentico alterabilissimo che non potè purificare.

Mi sono allora occupato di determinare la natura della sostanza a punto di fusione 228°.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,0970 di sostanza diedero gr. 0,1328 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0174 di H<sub>2</sub>O

II. " 0,1230 " " " cc. 7,8 di N misurato sull'acqua a 21° e 759,5 mm.

III. gr. 0,1262 di sostanza diedero gr. 0,1842 di AgCl.

Da questi risultati si deduce che a tale sostanza compete la formola C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Infatti:

	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub>	Trovato
C % <sub>2</sub>	37,52	37,34
H	1,58	2,03
N	7,31	7,17
Cl	36,9	36,19

Tale sostanza presenta le reazioni di un'aldeide, poichè:

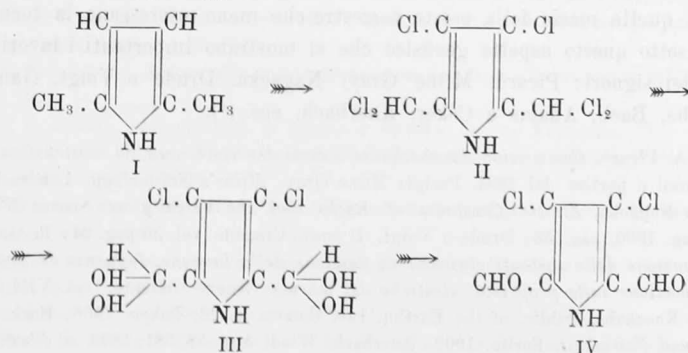
Trattata con *p*-nitrofenilidrazina dà un derivato fondente a 237°.

Con ammoniaca dà una sostanza cristallina bianca.

Riduce la soluzione di AgNO<sub>3</sub> ammoniacale.

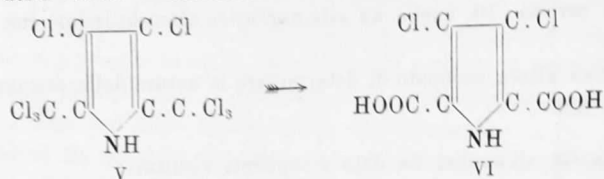
Presenta la nota reazione di Döbner<sup>(1)</sup> con acido piruvico e β-naftilammina dando un derivato purificabile dall'etere solforico, che fonde a 265°. Questa reazione è essenziale poichè, se la sostanza in esame non fosse di natura aldeidica il derivato naftocinconinico non avrebbe potuto formarsi.

A tale sostanza con probabilità spetta la formola IV, originandosi secondo i seguenti passaggi:



(1) Ber. d. deutsch. Gesell. XXVII, I, 352.

Anche l'acido che non potrei purificare potrebbe avere la formula corrispondente alla ossidazione della dialdeide, o derivare da saponificazione di un composto della forma V formatosi insieme a II



Lo studio di questa reazione e dei suoi prodotti verrà ripresa con maggior quantità di materiale.

**Chimica.** — *Sintesi di derivati della 1.8 nafliridina dal- $\alpha$ -ammino-piridina.* Nota dei dott. F. CARLO PALAZZO e ASTORRE TAMBURINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Geologia.** — *Sul coefficiente elastico di restituzione delle principali rocce costituenti la crosta terrestre.* Nota di EMILIO ODDONE, presentata dal Socio G. STRUVER.

1. Il problema della rigidità delle rocce, in quanto ha attinenza alla edilizia, è stato quesito di tutti i tempi, e già i popoli antichissimi ci diedero nelle loro meraviglie d'arte, la prova dell'eccellenza delle loro conoscenze pratiche intorno la rigidità dei materiali da costruzione.

Ai tecnici moderni ed agli studiosi della Fisica Terrestre restava di sottoporre a misura le proprietà elastiche dei materiali, estendendo le osservazioni anche a quelle rocce della crosta terrestre che meno interessano la tecnica.

È sotto questo aspetto geofisico che si mostrano importanti i lavori accurati dei signori: Picard, Milne Gray, Nagaoka, Drude e Voigt, Gamba, Kusakabe, Bach, Adams e Coker, Auerbach, ecc. (1).

(1) A. Picard, *Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction*. Diversi volumi a partire dal 1894. Parigi; Milne Gray, *Milne's Seismology*. Londra 1898, pag. 101; Nagaoka, *Elastic Constants of Rocks and the Velocity of Sismic Waves*. Phil., Mag. 1900, pag. 53; Drude e Voigt, *Il nuovo Cimento*, vol. 30 pag. 64; P. Gamba, *Determinazione delle costanti elastiche di flessione della lavagna. Influenza dei processi di deformazione sulle proprietà elastiche del marmo*. Nuovo Cimento, vol. VIII e X, 1898-99; Kusakabe, *Public. of the Earthq. Inv. Comm.*, n. 22, Tokyo, 1906; Bach, *Elastizität und Festigkeit*. Berlin, 1902; Auerbach, *Wied. Ann.* 58, 381, 1896, ed *Elasticität in allgemeinen*, in Winkelmann's Handbuch der Physik.