

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sulla presenza dell'Elio nelle Autunite e sul periodo di vita del Jonio*. Memoria del Corrisp. A. PIUTTI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Chimica. — *Il nitropirrolo* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrisp. A. ANGELI e di LUIGI ALESSANDRI.

Prima ancora che la chimica dei derivati del pirrolo avesse raggiunto lo sviluppo cui è pervenuta, molto prima che fosse stato possibile stabilire tutte le interessanti analogie che si riscontrano fra i derivati di questo gruppo e gli altri composti ciclici, più volte venne tentato di preparare il nitropirrolo, con lo scopo principalmente di porre in rilievo nuove rassomiglianze e nuove differenze. Ma tutti questi tentativi rimasero privi di risultato, soprattutto per il fatto che il pirrolo ed i suoi omologhi vengono profondamente decomposti per azione dell'acido nitrico. Soltanto per via indiretta, trattando cioè con questo reattivo gli acidi pirrolcarbonici, la pirocolla, i chetoni pirrollici, ovvero i derivati alogenati del pirrolo, è stato possibile ottenere composti nei quali spesso il radicale negativo è stato sostituito dal gruppo dell'acido nitrico <sup>(2)</sup>; ma in tutti questi casi si formano solamente prodotti polinitrati del pirrolo e mai il nitrocomposto fondamentale.

Allo scopo di poter preparare questo termine interessante, ancora qualche anno addietro <sup>(3)</sup> abbiamo tentato di applicare il nuovo metodo di nitrurazione proposto da uno di noi, nitrato d'etile in presenza di etilato sodico ovvero di sodio metallico, ed in questo modo si pervenne ad un prodotto, senza dubbio il sale sodico dell'acido pirrolnitronico, ma che all'aria spontaneamente s'infiama, e che perciò non ci fu possibile sottoporre ad uno studio ulteriore.

Ora noi abbiamo riprese le nostre esperienze, ed evitando opportunamente il sale allo stato di secchezza, finalmente siamo riusciti ad ottenere allo stato libero anche il

#### *Nitropirrolo.*

Ad una molecola di pirrolo diluito con etere si aggiunge un atomo di sodio ridotto in fili ed una molecola di nitrato d'etile.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Ciamician, Berliner Berichte, XXXVII, 4221.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem., pag. 16.

Durante la stagione invernale la reazione procede troppo lenta e perciò ponemmo la bevuta, chiusa con un tubo a potassa, sopra la stufa che serve a riscaldare la stanza da lavoro. In tal modo la reazione procede rapida, il sodio si scioglie con sviluppo di idrogeno, e dopo qualche giorno si separa un sale colorato in bruno. Quando tutto il sodio è scomparso si aggiungono pezzetti di ghiaccio, si estrae più volte con etere, ed il liquido acquoso, colorato in bruno, viene trattato con nero animale.

Assieme al sale sodico del nitropirrolo si forma sempre anche del nitrito sodico, ed è questo prodotto che va eliminato, altrimenti acidificando il liquido, l'acido nitroso che si libera è quello che decompone il nitropirrolo che si è formato.

A tale scopo il liquido viene trattato con eccesso di soluzione di nitrato d'argento che determina la separazione di un miscuglio costituito dal sale argenteo del nitropirrolo e nitrito d'argento. Il primo è insolubile in acqua, mentre il secondo viene completamente asportato per prolungati lavaggi.

Al sale che rimane, ancora umido, viene aggiunto cloruro sodico: in tal modo si separa cloruro d'argento e si ottiene una soluzione acquosa intensamente colorata in giallo, che contiene il sale sodico del nitropirrolo, e che viene sottoposta ad una corrente di anidride carbonica. Il liquido così ottenuto viene estratto ripetutamente con etere: per evaporazione del solvente rimane indietro un olio giallo che poi si rapprende in una massa cristallina. Si pone ad asciugare nel vuoto, ed il prodotto viene ripetutamente cristallizzato da ligroina, impiegando una piccola quantità di nero animale.

Si ottiene in tal modo una sostanza che allo stato di purezza si presenta sotto forma di pagliette splendenti, ovvero quando è cristallizzata lentamente, di prismi lievemente giallognoli e che rifrangono fortemente la luce. Fonde esattamente a  $63^{\circ}.5$ . È solubile nell'acqua, e da questa soluzione si separano lentamente grandi romboedri opachi, colorati del pari in giallo chiaro.

La soluzione acquosa, dopo aggiunta una goccia d'ammoniaca, con nitrato d'argento dà un precipitato giallo, che ha tutto l'aspetto del cromato di piombo.

gr. 0.1100 di sostanza diedero cc. 22,7 di azoto a  $9^{\circ}$  e 768 mm.

In cento parti:

Trovato	Calcolato per $C_4 H_4 N_2 O_2$
N 25.24	25.00

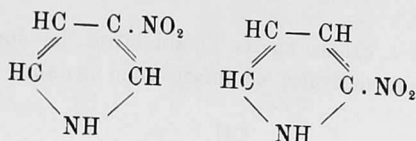
gr. 0,0795 di sale d'argento per riscaldamento dettero gr. 0,0392 di argento

In cento parti:

Trovato	Calcolato per $C_4 H_3 N_2 O_2 Ag$
Ag 49.31	49.31

La sostanza, riscaldata su lamina di platino, volatizza, ed i vapori possiedono un odore che rassomiglia a quello del nitrobenzolo.

Le formole possibili sono due:



Tenendo conto però del fatto che nel nitrosopirrolo il residuo dell'acido nitroso va in posizione  $\beta$  — la prima è quella che si presenta come la più probabile.

*Nitro- $\alpha$ - $\beta$ '-dimetilpirrolo.*

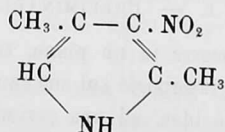
In modo perfettamente analogo si può ottenere anche il nitro- $\alpha$ - $\beta$ '-dimetilpirrolo: soltanto in questo caso la preparazione riesce molto più semplice, perchè il suo sale sodico è meno solubile in acqua di quello del nitropirrolo. Il miscuglio di sali che si ottiene per azione del sodio e nitrato di etile sull' $\alpha$ - $\beta$ '-dimetilpirrolo viene lavato con molto etere, posto a seccare nel vuoto e successivamente lavato con poca acqua calda. In tal modo il nitrito sodico rimane nell'acqua madre e per raffreddamento si separa il sale sodico del nitrodimetilpirrolo. Questo viene sciolto in acqua, trattato con anidride carbonica e quindi estratto ripetutamente con etere. Il residuo, purificato come si è fatto pel nitropirrolo, con ligroina e nero animale, fornisce dei prismi splendidi che fondono a  $111^\circ$ .

gr. 0,0694 di sostanza diedero cc. 11,6 di azoto a  $9^\circ$  e 764 mm.

In cento parti:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
N 20,34	20,00

Riscaldata su lamina di platino anche questa sostanza dà vapori che hanno l'odore del nitrobenzolo. La sua struttura più probabile è la seguente:

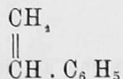


Tutti e due questi nitroderivati sono stabilissimi, in soluzione alcoolica, rispetto al permanganato.

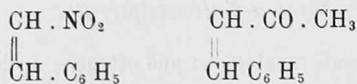
A questo riguardo noi abbiamo notata una gran differenza di comportamento fra i composti pirrolici ed i corrispondenti derivati del tiofene e del benzolo.

Infatti sono *stabili al permanganato*: benzolo, nitrobenzolo ed acetofenone; tiofene, nitrotiofene ed acetotienone; mentre invece è *instabile il pirrolo* da un lato, e dall'altro sono *stabilissimi nitropirrolo e pirrilmetilchetone*.

Nei composti a catena aperta l'ossidabilità dei doppi legami si mantiene anche nei loro derivati; ed infatti sono instabili al permanganato lo stirolo:



come anche il nitrostirolo ed il benzilidenacetone:



Ancora perciò non si comprende, in base alle solite formule, per quale ragione la sostituzione di un atomo di idrogeno del pirrolo col residuo nitrico od acetico abbia da rendere i doppi legami insensibili rispetto al permanganato di potassio.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

**Chimica.** — *Azione degli acidi nitroso e nitrico sull'indolo e sul pirrolo.* Memoria del Corrispondente ANGELO ANGELI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

**Meccanica.** — *Sulla biforcazione di una vena liquida.* Nota I di U. CISOTTI, presentata dal Socio LEVI-CIVITA.

1. — PRELIMINARI.

Un velo liquido che scorre in un piano, tra due *linee libere*  $\lambda'$  e  $\lambda''$ , investe un *profilo rigido*  $\gamma$ , interposto sul suo cammino, indi si biforca (fig. 1).

Si pensi, per fissare le idee, ad una corrente in seno ad un canale (il cui moto avviene, sensibilmente, per piani orizzontali, col medesimo comportamento lungo una stessa verticale) la quale vada a battere contro una delle pile che sorreggono un ponte gettato sopra il canale stesso, oppure contro un ostacolo qualunque.

Possiamo renderci conto dell'andamento qualitativo del moto nel modo seguente.