

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

5°. In un modo simile si potrebbe osservare quando hanno invece lo stesso azimut due stelle qualsiasi, p. es., la Polare ed un'altra stella, secondo un noto metodo, oppure (collo scopo di ottenere la massima differenza di velocità delle due immagini), due stelle moventisi quasi orizzontalmente ed in senso contrario, una di esse essendo presso l'equatore l'altra presso l'orizzonte, entrambe presso il meridiano.

Si osservi una stella con un cannocchiale il cui campo sia parzialmente ostruito da uno specchietto mobile attorno ad un asse orizzontale, parallelo o meglio coincidente col piano della faccia riflettente e perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale; questo specchietto produrrà di una stella qualsiasi un'immagine di uguale azimut e di altezza variabile coll'inclinazione di esso.

Se quindi questa seconda stella si trova in un azimut abbastanza poco diverso da quello della prima stella verso cui è diretto il cannocchiale, si potrà ottenere regolando l'inclinazione dello specchietto che nel campo appaiono ed abbiano la stessa altezza le immagini delle due stelle, una vista direttamente l'altra per riflessione. Se l'osservazione è incominciata in tempo, queste due immagini andranno avvicinandosi, e (se si mantengono, quando occorra, sulla stessa orizzontale) coincideranno e poi s'allantoneranno. L'istante della coincidenza e quello dell'equiazimut supposto lo strumento ben regolato; quando non lo fosse invertendo la posizione dello specchietto rispetto alla verticale e rispetto all'asse del cannocchiale, potrebbero osservarsi quattro coincidenze, e la media delle ore relative darebbe quella dell'equiazimut. Questa determinazione è però meno agevole di quella dell'equaltezza.

**Chimica.** — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrilmetano*<sup>(1)</sup>. Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente<sup>(2)</sup> ho descritto i prodotti che si formano per azione delle aldeidi grasse su alcuni derivati pirrolici, prodotti corrispondenti alla formola generale di derivati del dipirrilmetano,



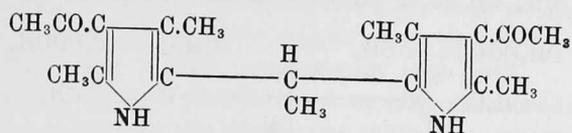
ed ho visto quali sono le condizioni per cui possono generarsi. Avevo pure accennato alla mia intenzione di proseguire ed estendere tali ricerche anche

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

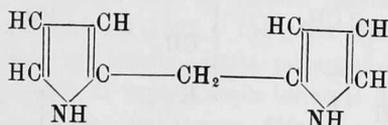
<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, 2° sem., pag. 312; Gazz. chim. ital., XLII, I, pag. 10.

alla formazione di quei corpi più complessi di cui rimase finora ignota la costituzione ed a proposito dei quali ho già espresso quali sono le mie idee; ma di questi studi, già a buon punto, renderò conto in seguito. Per ora mi preme di far conoscere il modo come si comportano al calore i derivati già descritti, di far vedere cioè come si scindano gli aggruppamenti -CHR- che legano i due nuclei pirrolici, per dar luogo alla formazione di altri corpi.

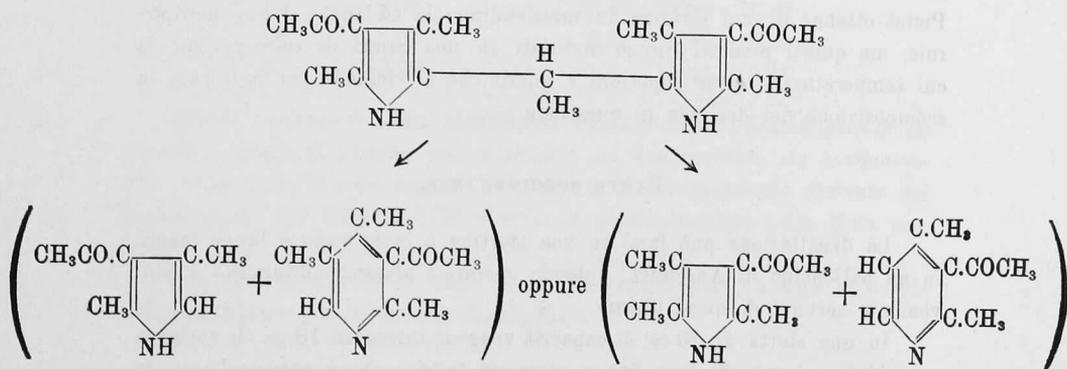
In questa Nota tratto principalmente della scomposizione pirogenica del prodotto della paraldeide col 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo.



Questo prodotto essendo analogo al metilendipirrolo di Pictet (1)

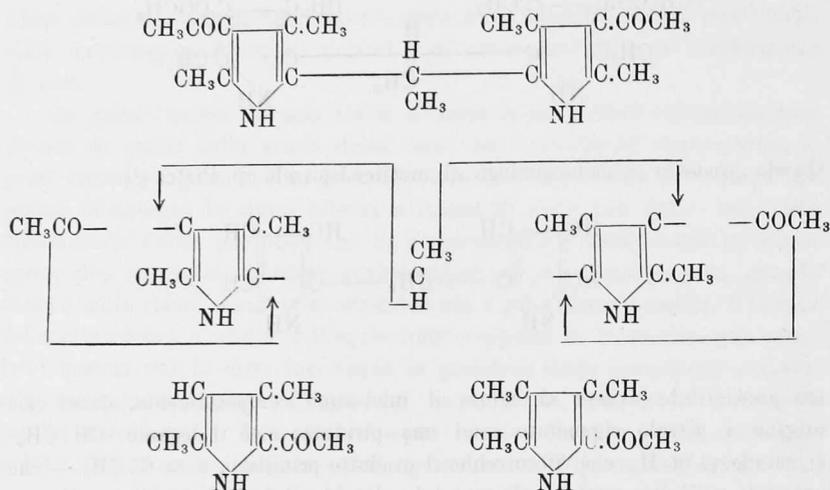


era presumibile avesse al calore il medesimo comportamento, desse cioè origine a pirrolo rigenerato e ad una piridina; cioè il legame -CH.CH<sub>3</sub>- si scindesse in H, che rifornirebbe il prodotto primitivo, e =C.CH<sub>3</sub>- che entrando nell'altro nucleo e allargandolo, darebbe il derivato piridinico. Oppure che si scindesse in -CH<sub>3</sub> e =CH- e in tal caso si avrebbe un omologo del derivato primitivo insieme ad una piridina, precisamente come indica lo schema:



(1) Ber. XL, I, 1166.

Ma in qualunque modo io abbia operata la scomposizione, sia a pressione ordinaria che a pressione ridotta, non ho potuto rilevare tracce di derivati piridici, avendo avuto costantemente la formazione di due corpi della composizione  $C_8H_{11}NO$  e  $C_9H_{13}NO$ , e che ho identificati per un dimetil- e un trimetil-acetil-pirrolo. Però questi derivati pirrolici non sono il prodotto primitivo rigenerato ed un suo omologo, ma loro isomeri con l'acetile in  $\alpha$ . Questa scomposizione non è perciò tanto semplice, perchè, mentre avviene la rottura del legame etilidenico, si ha pure lo spostamento dei radicali  $CH_3 \cdot CO$  da un atomo di carbonio del nucleo all'altro,



La mancata formazione di corpi piridici in questa reazione pirogenica può spiegarsi se si pensa che la temperatura, alla quale si compie, non è sufficientemente elevata perchè avvenga l'apertura del nucleo pirrolico; infatti Pictet ottenne è vero piridina dal metilendipirrolo ed anche dall' $\alpha$ -metilpirrolo, ma questi prodotti furono distillati in una canna di vetro rovente la cui temperatura è certo superiore a quella che si richiede per provocare la scomposizione del derivato in questione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

La distillazione può farsi in una stortina a collo corto e largo, oppure in un palloncino di Anschütz; volendo operare a pressione diminuita è conveniente servirsi di quest'ultimo.

In una storta di 30 cc. di capacità vengono introdotti 10 gr. di sostanza e scaldati a bagno di lega fino a completa fusione che è accompagnata da un leggero svolgimento di fumi; allora conviene innalzare la temperatura

del bagno: così comincia a distillare regolarmente un bell'olio giallo che passa tutto fra 250-300° e tosto solidifica nel collettore raffreddato con un getto d'acqua. Nella storta rimane un residuo carbonioso misto a piccole quantità di sostanza che viene asportata con etere.

Il distillato, che è completamente solido, è costituito da una massa giallo scura in cui si notano dei begli aghi o prismetti ed ha un odore leggermente acetico analogo a quello del metilpirrilchetone. È poco solubile a freddo in acqua, etere di petrolio, ligroino, abbastanza solubile in alcool, benzolo, acetone, etere acetico; non completamente in etere solforico; mentre a caldo si scioglie abbastanza nella maggior parte di questi solventi. Comincia a fondere a 100° e fonde completamente verso 150°.

Per la separazione delle sostanze contenute in questo miscuglio mi sono valso della loro differente solubilità in etere solforico e volatilità al vapor d'acqua.

Tutta la massa viene trattata diverse volte con etere, a freddo, finché questo resta incolore. Si ottiene così un residuo costituito da una polvere biancastra, leggiera, fondente tra 130° e 150°. Le soluzioni eterie riunite lasciano per evaporazione un residuo giallo rossastro che viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua finché il distillato è incolore. Il contenuto del pallone della distillazione, filtrato, a caldo, per separarlo dalla poca resina formatosi, per raffreddamento depone una sostanza in aghi raggruppati fondenti a 130-135°.

La parte volatile al vapore d'acqua viene estratta con etere; per evaporazione del solvente si ottiene un residuo cristallino che si purifica prima dall'alcool diluito e poi dal ligroino bollente. Si ottiene così in forma di pagliette o prismetti mescolati appena rosei che fondono a 121-122°.

Sottoposto all'analisi ha mostrato di avere la composizione  $C_8H_{11}NO$

Calcolato per $C_8H_{11}NO$		Trovato
C %	70,06	70,47 - 69,89 - 70,07
H	8,03	8,33 - 8,10 - 8,39
N	10,22	10,42 - 10,41

Questa sostanza è stata identificata col 2-4-dimetil-5-acetilpirrolo sia facendo il punto di fusione del miscuglio dei due prodotti, sia condensandolo coll'aldeide formica. Infatti ho ottenuto il corrispondente derivato del dipirrilmetano che fonde a 272° identico a quello descritto nella Nota precedente.

Una determinazione di azoto di questo prodotto mi ha dato un risultato concordante per la formola  $C_{17}H_{22}N_2O_2$

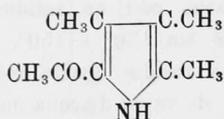
Calcolato per $C_{17}H_{22}N_2O_2$		Trovato
N %	9,79	10,05

La parte del prodotto insolubile in etere e fondente a 130-150° si scioglie abbastanza in acqua bollente, alcool, cloroformio, benzolo, etere acetico; è quasi insolubile in etere di petrolio. Però è conveniente cristallizzarla prima dall'alcol assoluto, poi dall'etere acetico. Così si ottiene in bellissimi aghetti lucenti incolori che fondono a 160°.

All'analisi ha dato numeri che corrispondono abbastanza a quelli richiesti per la formola  $C_9H_{13}NO$

	Calcolato per $C_9H_{13}NO$	per $C_{10}H_{15}NO$	Trovato
C %	71,52	73,62	71,80 - 71,62
N	8,61	7,97	8,94 - 8,79
N	9,27	8,59	9,23 - 9,31 - 9,12

Per la sua composizione dimostra di essere un omologo del prodotto precedente: con ogni probabilità si tratta del 2-3-4-trimetil-5-acetilpirrolo



La sostanza a punto di fusione 130-135°, formatasi in più piccola quantità delle altre, non è un prodotto unico, ma in essa è contenuto certamente in maggior parte il 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo, poichè condensata in soluzione alcoolica con formaldeide ha dato un prodotto fondente a 268°, identico a quello che si ottiene con questo derivato.

Ne fu fatta una determinazione di azoto.

	Calcolato per $C_{17}H_{22}N_2O_2$	Trovato
N %	9,79	9,91

Che veramente si tratti del derivato coll'acetile in  $\beta$  è stato dimostrato dalla bellissima colorazione verde che dà bollito con acido acetico glaciale e che lo differenzia dall'isomero coll'acetile in  $\alpha$  che non dà questa colorazione.

Infine dirò che ho operata la trasposizione del 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo scaldandolo in tubo chiuso; questo derivato si è trasformato quasi quantitativamente nell'isomero coll'acetile in  $\alpha$ .

Dirò anche che riducendo col metodo di Knorr l'isonitroso acetilacetone in presenza di metiltilchetone, contrariamente a quanto era naturale attendersi, non si è avuta la formazione di 2-3-4-trimetil-5-acetilpirrolo, ma si è invece ottenuta la dimetildiacetilpirazina fondente a 98°.

Invece riducendo con lo stesso metodo isonitrosometiletilchetone in presenza di acetilacetone ho ottenuto con buonissimo rendimento il 2-4-5-trimetil-5-acetilpirrolo fondente a 209-210°. Questo derivato non essendo identico a quello che io ho ottenuto nella scomposizione pirogenica, quest'ultimo dovrà certamente avere la costituzione che gli ho assegnata.

Il 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo per trattamento con idrato di idrazina mi ha fornita la chetazina corrispondente, prodotto difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi, ma cristallizzabile dal nitrobenzolo. Fonde al disopra di 280°.

Sono già in corso i lavori per ottenere da questa il fillopirrolo. La descrizione più particolareggiata di questi prodotti e delle loro trasformazioni formeranno oggetto di una prossima comunicazione.

Con animo grato porgo i miei ringraziamenti al laureando sig. Cesare Bertoni che mi è stato di valido aiuto nella esecuzione di questo lavoro.

Chimica. — *Sugli ossisolfuri d'antimonio*<sup>(1)</sup>. Nota di E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI.

Fra le sostanze che fin'ora furono ritenute e descritte quali composti ternarii chimicamente definiti fra lo zolfo, l'antimonio e l'ossigeno, ve ne sono alcune che si possono considerare come derivate dal trisolfuro d'antimonio per sostituzione di uno o più atomi di zolfo con altrettanti di ossigeno; altri ossisolfuri come  $SbO_2S$  e  $Sb_2OS$  oppure  $Sb_2O_5S$ , che secondo Faktor<sup>(2)</sup> si potrebbero preparare per via umida, contengono meno antimonio.

Alla prima categoria appartiene il composto  $Sb_4OS_5$  descritto da Otto Schumann<sup>(3)</sup> ed ottenuto da lui facendo agire l'idrogeno solforato sul pentossido d'antimonio prima a freddo e poi a caldo finchè lo sviluppo d'acqua e la separazione di zolfo non si arrestava e fondendo, infine, il prodotto ottenuto; l'analisi di questo portò a stabilirne la formola su riportata.

Un altro ossisolfuro  $Sb_2OS_2$  di questo stesso tipo fu pure ottenuto operando in modo analogo al precedente col triossido d'antimonio dallo Schumann e molto tempo prima da Regnault<sup>(4)</sup> per arroventamento del trisolfuro in corrente di vapor d'acqua, e poi da R. Schneider<sup>(5)</sup> per azione dell'ossido di zinco e dell'acqua sul solfoioduro  $Sb_4I_4S_4$ .

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pharm. Post 33 (1900) 233.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann. 187 (1877) 312.

<sup>(4)</sup> Ann. Chim. Phys. 62 (1863) 383.

<sup>(5)</sup> Pogg. Ann. 110 (1860) 151.