

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

4. Per dare un esempio, esaminerò il paradosso di Russell che è il più breve.

Sia  $w$  l'insieme delle classi che non contengono sè stesse come elemento. Se si suppone che  $w$  sia un elemento di sè stessa, per la definizione di  $w$  risulta che essa sarà una classe che non contiene sè stessa come elemento. Se invece si suppone che  $w$  non appartenga (come elemento) a sè stessa, se ne deduce che  $w$  non è una classe che non appartiene a sè stessa.

In un caso e nell'altro, la conclusione contraddice all'ipotesi.

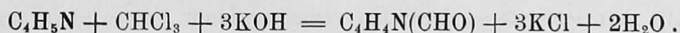
Nel primo caso ciò è naturale, perchè l'ipotesi che  $w$  appartenga a sè stessa è assurda per il teorema del n. 3.

Nel secondo caso l'assurdo scompare se si parla di classi di cose, poichè allora  $w$  resta definita come la *classe delle classi di oggetti* che non appartengono a sè stesse. E dall'ipotesi «  $w$  non è un elemento di  $w$  » si dedurrà «  $w$  non è una *classe di oggetti* che non appartiene a sè stessa »: ciò che è ben naturale, poichè  $w$  era una classe di classi di oggetti e quindi non può essere una classe di oggetti.

Chimica. — *Sopra la preparazione della pirrolaldeide* (<sup>1</sup>).  
Nota preliminare di L. ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI (<sup>2</sup>).

Avendo riguardo all'importanza ed allo sviluppo degli studî sui derivati del pirrolo, per suggerimento del prof. Angeli ho eseguito delle esperienze preliminari per accertare se due reazioni, che avevano grande probabilità di riuscita, avessero dato modo di pervenire, anche con buoni rendimenti, alla così detta aldeide  $\alpha$ -pirrolica.

È noto infatti come E. Bamberger (<sup>3</sup>) ottenne per primo questo interessante derivato pirrolico preparandolo per azione della potassa e del cloroformio sul pirrolo; ma, a detta dell'autore stesso, il procedimento è oltremodo laborioso ed il rendimento assai scarso: il 12,7 % circa della quantità che dovrebbe formarsi secondo l'equazione che trascrivo dalla sua Nota:



Un altro modo di preparazione venne successivamente indicato ed applicato agli indòli da A. Angeli (<sup>4</sup>), e consiste nell'azione di un formiato alchi-

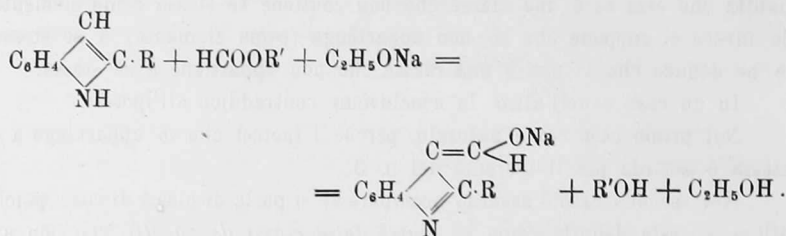
(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

(<sup>2</sup>) Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1914.

(<sup>3</sup>) E. Bamberger e G. Djerdijan, Berl. Ber. 33 (1900) pag. 536.

(<sup>4</sup>) A. Angeli e G. Marchetti, Questi Rendiconti, vol. XVI (1907), 1° sem., pag. 381; e dei medesimi autori, ibidem, vol. XVI (1907), 2° sem., pag. 790.

lico sopra l'indolo in presenza di etilato sodico: la reazione, che procede nettamente, con buon rendimento per l' $\alpha$ -metilindolo e si riservò allora di estendere anche al pirrolo, si può rappresentare schematicamente con l'uguaglianza:



In essa l'aldeide è segnata con lo schema corrispondente alla forma di sale sodico del composto ossimetilenico tautomero: forma, sotto la quale del resto si ottiene in realtà la sostanza, ed alla quale corrispondono veramente le sue proprietà e reazioni (<sup>1</sup>). Ora è appunto questo modo di formazione che ho sperimentato prima, per studiarne l'applicabilità al caso particolare del pirrolo, impiegando per ora sodio metallico.

*Azione del formiato di amile sul pirrolo in presenza di sodio.*

A gr. 6,7 (1 mol.) di pirrolo frescamente distillato e diluito con etere solforico assoluto, uniti a gr. 2,3 (1 at.) di sodio in fili sottili, aggiunti a poco a poco, agitando e raffreddando con ghiaccio, gr. 12 (1 mol.) di formiato d'isoamile e lasciai infine a sè, chiudendo il recipiente con tubo a potassa e mantenendolo alcune ore raffreddato con ghiaccio. Dopo due giorni, nei quali la boccia venne tenuta immersa in una capsula d'acqua, a temperatura ordinaria, il sodio era scomparso: venne allora decantata la soluzione eterea dal sale formatosi; questo venne lavato con etere per decantazione e quindi rapidamente asciugato alla pompa e lavato di nuovo con un poco di etere: secco, pesava gr. 1,5.

Alla soluzione eterea decantata venne aggiunto l'etere di lavaggio ed ancora del medesimo solvente in eccesso: precipitarono così fiocchi del sale, che, separato dopo qualche tempo e lavato come il precedente, pesava gr 1,5.

Il rendimento in sale fu così del 25 % rispetto al calcolato secondo l'equazione di formazione.

(<sup>1</sup>) Cfr. luoghi citati (questi Rendiconti, vol. XVI (1907), 1° sem., pag. 381, e vol. XVI (1907), 2° sem., pag. 790) ed A. Angeli e G. Marchetti, questi Rendiconti, vol. XVII (1908), 2° sem., pag. 360; A. Angeli e V. Castellana, ibidem, vol. XVIII (1909), 1° sem., pag. 221.

Questo sale sodico, che si presenta come una polvere quasi del tutto incolore, venne bagnato con acqua e sottoposto ad una corrente di anidride carbonica fino a saturazione. Si separò in tal modo un olio giallo-bruno, che, dopo avere introdotto nel liquido solfato sodico anidro in modo da ridurre il tutto ad una polvere asciutta, venne estratto con etere solforico, lavando ripetutamente la massa fino ad esaurimento ed impiegando, per far ciò, sempre il medesimo solvente via via recuperato per distillazione, giacchè l'aldeide è assai volatile.

Evaporando infine la soluzione eterea, rimase un residuo oleoso, rossiccio, che raffreddato e toccato con un cristallino di  $\alpha$ -pirrolaldeide si rapprendeva lentamente in una massa cristallina semisolida: bollendolo con etere di petrolio si sciolse quasi completamente (meno un lieve residuo bruno, amorfo, che venne separato per decantazione) e, concentrando poi la soluzione, ottenni per raffreddamento aghetti bene sviluppati, splendenti, quasi incolori. Questi, purificati ancora dallo stesso solvente, fusero fra  $46^{\circ}$  e  $47^{\circ}$  e, seccati per qualche tempo all'aria e su acido solforico, fornirono i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,1298 di sostanza dettero cc. 16,9 di azoto a  $24^{\circ}$  e 752 mm.  
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8NO$
N	14,81	14,74

Avevo già in precedenza trovato che, trattando un piccolo campione di aldeide pirrolica, preparata secondo Bamberger, con soluzione acquosa d'idrazina (solfato d'idrazina e lieve eccesso d'alcali caustico dil.), si otteneva prontamente un precipitato cristallino giallo, quasi insolubile in acqua a freddo ed assai poco solubile a freddo in benzolo, un po' più a caldo: purificato da quest'ultimo solvente si presenta in aghetti sottili gialli, che fondono verso  $170^{\circ}$  con lieve decomposizione. Questo derivato si presta molto bene a caratterizzare l'aldeide pirrolica: esso è costituito dall'azina dell'aldeide, come risultò con sicurezza dalla seguente esperienza.

Una piccola quantità dell'aldeide pirrolica da me preparata, sciolta in acqua, venne trattata con soluzione di idrazina e, dopo averla scaldata un po' a b. m., venne lasciata a sè qualche tempo. Il prodotto, che si separò con tutti i caratteri di quello sopra descritto, venne asciugato alla pompa, lavato con acqua e, una volta secco, purificato da benzolo: cristallizzò in aghetti minuti, gialli, che, rapidamente scaldati, fusero a  $170^{\circ}$  con lieve decomposizione; seccati ad  $85^{\circ}$ - $90^{\circ}$ , vennero sottoposti all'analisi.

Gr. 0,0483 di sostanza dettero cc. 13,25 di azoto a  $27^{\circ}$  e 744 mm.  
In cento parti:

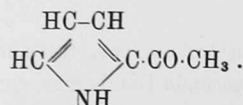
	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}N_4$
	30,55	30,19

La sostanza analizzata, in mescolanza col prodotto preparato nella stessa maniera dall'aldeide di Bamberger, fuse ancora a 170° senza rammollire, confermando così l'identità loro e dei due prodotti aldeidici.

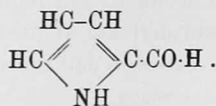
Questo nuovo derivato mi servì bene a riscontrare che nella soluzione eterea, da cui avevo separato il sale sodico, era rimasta ancora una certa quantità di esso, in soluzione.

Cacciato infatti l'etere, il residuo venne trattato con l'idrazina in lieve eccesso e, dopo aver separati, distillando in corrente di vapore, il pirrolo inalterato e l'alcool amilico, fornì un residuo cristallino bruno, costituito in buona parte dall'azina sopra descritta. Il rendimento della reazione in aldeide supera dunque in realtà quello corrispondente al soprasegnato pel sale sodico: ulteriori esperienze mostreranno se convenga impiegare il formiato d'un altro alcool, che disciolga meno il sale sodico, o altrimenti perfezionare il metodo di preparazione.

Ultimamente W. Tschelinzew ed A. Terentjew comunicarono alla Società di Scienze naturali di Mosca (1) che, facendo reagire eteri alchilici dell'acido acetico e di alcuni omologhi sopra lo joduro di pirrol-magnesio, si perviene a chetoni nei quali al radicale pirrolico è unito il radicale acido dell'etere impiegato: per esempio, nel caso della reazione fra acetato di etile e joduro di pirrol-magnesio si ottiene il pirril-metil-chetone:



Era da aspettarsi che, impiegando invece un formiato alchilico, la reazione dovesse condurre appunto alla aldeide  $\alpha$ -pirrolica:



La seguente esperienza preliminare corrispose pienamente a tale attesa.

*Azione del formiato d'amile sullo joduro di pirrol-magnesio.*

Preparai lo joduro di pirrol-magnesio facendo gocciolare il pirrolo (1 mol.), diluito due volte il suo volume con etere secco, sullo joduro di etil-magnesio (1 mol.) pure sciolto in etere, agitando in ghiaccio e tenendo il recipiente collegato ad un refrigerante a ricadere. Lasciai un po' a sè in ghiaccio, ed infine scaldai qualche momento a b. m. per completar la reazione, cioè fino a cessazione dello sviluppo gassoso.

(1) Chemiker Zeitung, Jahrgang XXXVIII (1914), pag. 824.

Allora, raffreddando nuovamente con ghiaccio, aggiunsi a poco a poco alla mescolanza il peso equimolecolare di formiato d'isoamile, lasciai a sè a freddo per qualche tempo ed infine bollii a ricadere per 2 ore circa. Per l'aggiunta del formiato il color del liquido passò dal verdastro scuro al bruno carico.

Un piccolo saggio del liquido venne a questo punto trattato con ghiaccio, poi scaldato per cacciar l'etere e decomporre completamente il composto metallo-organico, ripreso a caldo con poche gocce d'acido acetico diluito e filtrato per carta bagnata: la soluzione così ottenuta con l'idrazina fornì il composto caratteristico per l'aldeide pirrolica, sopradescritto.

Trattai quindi tutta la soluzione eterea col ghiaccio, il quale determinò la separazione di una massa buona pastosa, e lasciai il tutto a sè per molte ore. Aggiunsi poi soda caustica in leggero eccesso al liquido e vi feci passare una corrente di vapore: distillarono così l'etere, il pirrolo inalterato e l'alcool amilico, ma insieme anche, in special modo nelle ultime porzioni d'acqua, aldeide pirrolica, che mi fu facile di riconoscere mediante l'azina. Potei estrarre la porzione di aldeide contenuta nel liquido acquoso, separato dagli altri distillati, saturandolo con solfato ammonico e sbattendolo due volte con etere, dopo di che non reagì più con l'idrazina. L'etere, evaporato poi a b. m., dette un residuo oleoso, costituito in massima parte da pirrolaldeide.

Quanto alla soluzione rimasta indietro dalla distillazione in corrente di vapore, essa venne separata alla pompa dalla massa bruna sospesa, che venne spremuta bene e lavata con un po' d'acqua, e consisteva quasi totalmente di sostanza inorganica. Il filtrato, riunito all'acqua di lavaggio, venne saturato con anidride carbonica e successivamente con solfato ammonico ed estratto con etere. Anche questa soluzione eterea, distillando il solvente, lasciò un residuo oleoso costituito in massima parte da aldeide pirrolica e venne riunito, per l'ulteriore purificazione, all'altro ottenuto in precedenza. Riprendendoli entrambi con etere solforico e separando per filtrazione la soluzione eterea da alquanti fiocchetti bruni indisciolti, per evaporazione del solvente ebbi il solito residuo oleoso giallo-rossiccio che, lasciato a sè a temperatura ordinaria, dava soltanto pochi cristalli ed a punto di fusione assai alto: ripresi allora con etere di petrolio a lieve calore, trascurando il piccolo residuo bruno indisciolto, che separai per decantazione. Concentrando la soluzione a piccolo volume e raffreddandola con ghiaccio (a cagione della temperatura piuttosto elevata della stanza di lavoro), ottenni cristalli aghiformi, ben sviluppati, quasi incolori, che, purificati dal medesimo solvente, fusero nettamente a 46°. La mescolanza di essi con l' $\alpha$ -pirrolaldeide, preparata secondo Bamberger, fuse alla medesima temperatura senza rammollire.

Allo scopo di anche meglio assicurarmi dell'identità del mio prodotto con l' $\alpha$ -pirrolaldeide medesima, preparai da esso il fenilidrazone, che, purificato da ligroina, fuse a 140°; l'ossima, che, purificata da benzolo, fuse a

164°-165° (immergendola in bagno di ac. solforico a 140°) e finalmente l'azina, che, purificata da benzolo e rapidamente scaldata, fuse fra 169° e 170° con lieve decomposizione: le altre proprietà di tutti questi prodotti coincidevano con quelle descritte per i derivati dell' $\alpha$ -pirrolaldeide<sup>(1)</sup>.

Avendo operato su piccole quantità di prodotti, in questa esperienza non ho determinato il rendimento in aldeide, ma posso ugualmente affermare che essa si forma in notevole quantità: di maniera che il metodo, convenientemente perfezionato per quel che riguarda l'estrazione dell'aldeide servirà bene a prepararla in modo facile e spedito.

Accennerò infine che il prof. A. Angeli mi ha comunicato di aver fatto reagire anche il nitrato di etile sul medesimo joduro di pirrol-magnesio, e di aver ottenuto un prodotto che negli alcali si scioglie con colorazione gialla, probabilmente costituito da nitropirrolo.

Chimica. — *Sul prodotto di isomerizzazione del carbone alla luce. Carvoncanfora*<sup>(2)</sup>. Nota di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN<sup>(3)</sup>.

Ciamician e Silber<sup>(4)</sup> trovarono che il carbone, esposto alla luce in soluzione idroalcolica, si isomerizza in un composto saturo, di proprietà organolettiche molto simili a quelle della canfora; e mi incaricarono di determinare la costituzione di questa nuova sostanza, di cui avevano già constatato la formula greggia, la natura chetonica e le principali proprietà fisiche e chimiche.

Espongo qui i risultati finora ottenuti.

L'elaborazione del prodotto, che chiamerò carvoncanfora, venne fatta col metodo indicato dai detti autori, salvo qualche variazione. Il carbone, proveniente dalla ditta Schimmel e Co., venne esposto alla luce, in tubi sottili, dal dicembre 1908 al novembre 1909, in soluzione della seguente composizione: carbone gr. 1926; alcool cc. 3852; acqua cc. 1925. Il liquido, privo di colore, ingiallisce e si fa più spesso in breve tempo. Per separare il prodotto canfoide, il contenuto dei tubi viene diluito con egual volume di acqua. Si separa così un liquido più denso dell'acqua, che si distilla col vapore; passa un olio, gr. 749, mentre nel pallone resta molta resina (gr. 1167). Per eliminare il carbone inalterato, lo si tratta col bisolfito, secondo Labbè, scaldando a ricadere per 2-3 ore, per ogni operazione, gr. 25 di olio, gr. 35

(1) Cfr. questa medesima Nota e luogo citato, Berl. Ber. 33 (1900), pag. 536.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale di Bologna.

(3) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.

(4) Questi Rendiconti, vol. XVII, 1° sem., (1908) pag. 581; e Berichte, vol. XXXXI, (1908) pag. 1931.