

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

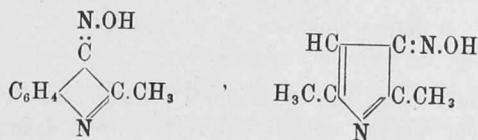
Il doppio strato, che si neutralizzava nelle esperienze precedenti con la glicerina per la resistenza di 5000 Ohm inserita nella cassetta potenziometrica R', si neutralizza ora per la resistenza di 3000 Ohm (1).

È da ritenere che il maneggio, il tempo di esposizione all'aria, il passaggio della corrente e forse anche il contatto prolungato con il mercurio, abbiano modificato la glicerina, a tale modificazione potendosi ascrivere la diminuzione della polarizzazione fisica occorrente per neutralizzare il doppio strato.

Vogliamo infine accennare che adoperando un reostato di Pouillet a filo di platino anziché il metodo del Bouty, abbiamo trovato risultati sensibilmente concordanti con i precedenti.

Chimica. — *Azione dei nitriti alcoolici sul pirrolo* (2). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI (3).

In seguito a ricerche del prof. Angeli (4) e scolari, già da alcuni anni è stato dimostrato che gli indoli e i pirroli, per azione dei nitriti alcoolici, in presenza di etilato sodico, forniscono i sali di isonitrosocomposti, come p. es. i seguenti:



Alcuni di tali isonitrosocomposti, allo stato libero, sono stabili, così quelli derivati dagli indoli e dai fenilpirroli; altri si alterano facilmente, così quelli derivati dal pirrolo e dai pirroli alchilati. Per il caso del pirrolo fu osservato, che l'alterazione dà origine a una sostanza di un bel colore nero. Poiché in questo Istituto da qualche tempo si vanno studiando (5) i composti co-

(1) Sostituendo all'apparecchio in vetro una pila Raoult, la cui f. e. m. è stata determinata con il potenziometro Carpentier, si è trovato che la neutralizzazione del doppio strato ha luogo all'incirca: per l'alcool con 0,6 Volta di f. e. m., per la glicerina adoperata inizialmente con 1, 2 Volta, con la glicerina adoperata nella seconda serie di esperienze con 0,8 Volta, con la benzina ed alcool con 1, 2 Volta.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

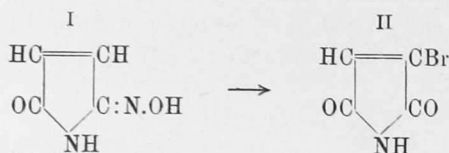
(3) Pervenuta all'Accademia il 26 agosto 1917.

(4) Memorie Lincei (1911), pag. 437.

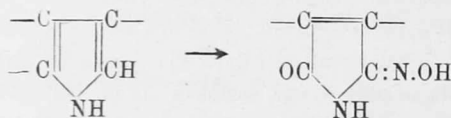
(5) Questi Rendiconti (1915), vol. XXIV, sem. 2°, pag. 3; (1916), vol. XXV, sem. 1°, pag. 761.

lorati che in varie reazioni si formano dal pirrolo, a causa delle sorprendenti analogie da alcuni presentate con le *melanine*, così il prof. Angeli ed io ⁽¹⁾ abbiamo sottoposto a un esame preliminare anche quella sostanza nera, si è determinato ch'essa conserva circa la composizione centesimale di un nitrosopirrolo e l'abbiamo denominata *nero di nitrosopirrolo*.

Per aprire la via allo studio di quest'ultimo era utile stabilire sin da principio se esso derivi da un α - o da un β -nitrosopirrolo. Riguardo a ciò ho potuto raccogliere alcuni fatti, studiando un prodotto che si forma insieme con il *nero*, facendo agire sul pirrolo, sciolto in alcool e in presenza d'etilato sodico, la quantità equimolecolare di nitrito etilico. Il nuovo prodotto corrisponde alla formola grezza $C_6H_8N_2O_2$ e si saponifica facilmente in alcool etilico e in un composto $C_4H_4N_2O_2$. Questo dà sali decomponibili con acido carbonico; riscaldato con acidi minerali diluiti elimina tosto idrossilammina; è instabile al permanganato; ossidato con acqua di bromo fornisce imide monobromomaleica (II) e acido fumarico. Tali risultati si spiegano attribuendo al composto $C_4H_4N_2O_2$ la struttura di monossima dell'imide maleica (I)



Com'è noto, le ricerche sull'emopirrolo ⁽²⁾ hanno stabilito che alcuni omologhi del pirrolo vengono ossidati dall'acido nitroso appunto nelle monossime di omologhi dell'imide maleica



È da notare che ciò è stato ottenuto in soluzione acida e con eccesso di acido nitroso, quindi in condizioni ben differenti da quelle sopraricordate, in cui il pirrolo si trasforma, con buon rendimento, nel derivato maleinico. Ora, poichè per mezzo dei nitriti alchilici, in presenza d'etilato di sodio, gli omologhi del pirrolo forniscono isonitroso-derivati, è presumibile che il pirrolo stesso, in un primo momento, assuma un gruppo nitrosilico, dando

⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1917), vol. XXVI, sem. 1°, pag. 273.

⁽²⁾ Piloty, Liebig's Ann. (1909), 366, pag. 254; Willstaetter e Asahina, Berichte d. Deuts. Ch. Ges., 44, 3707.

l' α -nitrosopirrolo e che questo, poi, si trasformi nell'ossima dell'imide maleica. Se l' α -nitrosopirrolo origini anche il *nero*, o se questo derivi dal β -nitrosopirrolo, ancora non risulta nettamente da questa prima ricerca. Con essa ho stabilito che l'acido nitroso attacca preferibilmente la posizione α del nucleo pirrolico o, in altre parole, che il residuo nitrosilico si comporta per tale riguardo, come il formilico, l'acetilico, l'acido carbonico, i composti organo-magnesiaci, i sali di diazonio, ecc. Posso aggiungere, tuttavia, di avere notato che quanto maggiore è il rendimento in ossima dell'imide maleica, tanto minore è quello del *nero*, e ciò potrebbe anche significare che i due composti traggano la loro origine dal medesimo nitrosopirrolo.

AZIONE DEL NITRITO ETILICO SUL PIRROLO.
IN PRESENZA D'ETILATO SODICO.

A una soluzione in cc. 150 d'alcool a 98 % di gr. 3,43 (1 at.) di sodio e cc. 10 (1 mol.) di pirrolo, raffreddata verso 5°, si aggiungono in varie porzioni cc. 12,4 (1 mol.) di nitrito d'etile, e si lascia il tutto per circa quattro giorni alla temperatura di 10°. Trascorso questo tempo si aggiunge un poco d'etere e si raccoglie e sprema alla pompa il voluminoso precipitato formatosi, che si presenta in aghi giallo-arancio. Ancora di questo prodotto si ottiene concentrando le madri. Esso è costituito da un miscuglio dei sali sodici di vari composti, principalmente dell'etere etilico dell'ossima dell'imide maleica e di un nitrosopirrolo. Per separare questi composti si fa la soluzione acquosa del miscuglio, si agita con etere per asportare qualche traccia di pirrolo, indi si satura con anidride carbonica. La soluzione imbrunisce, perchè il nitrosopirrolo, che si libera dal sale, si trasforma tosto nel *nero* corrispondente, il quale rimane allo stato colloidale. Senza attendere che esso si deponga, perchè nel frattempo si decomporrebbe l'etere dell'ossima dell'imide maleica, si procede senz'altro a ricavare quest'ultimo, estraendo più volte la soluzione acquosa con etere solforico. Poi si lascia la soluzione acquosa in riposo per qualche giorno e quando il *nero* (ch'è quello descritto nella Nota citata) si è deposto, si raccoglie su filtro. Infine si acidificano con acido acetico le acque madri e allora precipita un'altra specie di *nero*, che sarà a suo tempo studiata.

L'*etere etilico dell'ossima dell'imide maleica*, separato, come si è detto, dagli altri prodotti, si purifica mediante cristallizzazioni dall'etere solforico e trattamento con carbone animale. Così si ottiene in aghi incolori o leggermente bruni. Fonde non troppo nettamente verso 100° e si decompone, formando un liquido bruno, qualche grado al di sopra. Tenuto su acido solforico, nel vuoto, raggiunge il peso costante con grande lentezza. L'analisi dette % C 50,88; H 5,85; N 20,5; per $C_6H_8N_2O_2$ si calcola C 51,3; H 5,7; N 20,0.

La sostanza è molto solubile nell'alcool freddo; si scioglie discretamente nell'acqua tiepida e ne ricristallizza in lunghissimi aghi; se però si lascia in soluzione a freddo per qualche tempo, essa si saponifica. La saponificazione avviene assai celermente per azione degli acidi minerali diluiti e freddi; e, più lentamente, anche per mezzo dell'ammoniaca. Tuttavia dalle soluzioni ammoniacali dell'etere, recenti, se ne può precipitare il sale d'argento, composto in fiocchi giallastri, che con il riscaldamento si decompone esplosivamente. All'analisi fornì % Ag 43,92; calcolato per $C_6H_7N_2O$, Ag 43,64.

Ossima dell'imide maleica. — Si ottiene particolarmente bene, per saponificazione a freddo e con acidi diluiti, del sopradescritto suo etere etilico. Si purifica mediante ripetute cristallizzazioni dall'acqua, in presenza di nero animale e in tal modo, generalmente, si ottiene in lunghi cristalli aghiformi appena colorati in giallo. Si può avere anche in bellissimi cristalli d'un bianco splendente, p. es. mediante cristallizzazione da una soluzione d'acqua ossigenata, o per azione degli acidi sul corrispondente etere ben purificato. Essa è poco solubile nell'etere solforico, assai solubile nell'alcool freddo e nell'acqua bollente. Riscaldata rapidamente in un tubicino, dopo 195° principia ad alterarsi e a 205° fonde in un liquido nero, sviluppando gas. Essiccata a 110° dette all'analisi C % 42,78; H 3,79; N 25,0; calcolato per $C_4H_4N_2O_2$, C % 42,81; H 3,60; N 25,0.

L'ossima dell'imide maleica fornisce un *sale monosodico*, che si ottiene mescolando, a caldo, le soluzioni alcooliche di una mol. di essa e di un at. del metallo e si depone dall'alcool bollente, in cui non è molto solubile, in bei cristalli di color giallo e splendenti. Questi riscaldati a 100° sfioriscono, perdendo assai di peso, e a temperatura più alta si decompongono esplosivamente. Sulla sostanza seccata a 100° si è trovato Na % 16,87; calcolato per $C_4H_3N_2O_2Na$ 17,16.

Il sale sodico, riscaldato in soluzione alcoolica con la quantità equimolecolare di ioduro di etile, fornisce un derivato isomero con l'etere etilico dell'ossima dell'imide maleica, il quale cristallizza in lunghi aghi leggermente colorati in giallo, fonde a 55-60° e non mostra d'alterarsi sino a circa 150°; non si saponifica nelle stesse condizioni dell'etere sopradetto. All'analisi dette il 20,5 % di N; calcolato per $C_6H_8N_2O_2$ 20,0.

L'ossima dell'imide maleica, riscaldata con acidi minerali diluiti, elimina idrossilammina e ammoniaca, ciò che dà indizio dell'esistenza dei gruppi isonitroso e imidico. Si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini con colorazione gialla; dalla soluzione in questi ultimi si estrae con etere. Forma sali di rame d'aspetto simile a quello dei sali degli acidi idrossammici.

Non resiste alla prova di Baeyer; viene ossidata profondamente da una soluzione al 2 % di permanganato: invece resiste alla soluzione al 30 %.

di acqua ossigenata. Dall'ossidazione con acqua di bromo ho avuto risultati che hanno messo in luce la costituzione del composto.

Gr. 15 di esso si sciogliono in cc. 200 di acqua e alla soluzione fredda si aggiungono a goccia a goccia e agitando, cc. 1,8 di bromo (5 at. circa). La soluzione, dopo una mezza giornata, è totalmente scolorata; allora si concentra a bagno-maria sino a che principia a formarsi un precipitato. Si fa raffreddare e si filtra. Il precipitato raccolto si scioglie in un poco di acqua e si estrae con etere la soluzione: in questa rimane del bromuro ammonico; nell'etere passa una sostanza bianca, di reazione acida, la quale, purificata per cristallizzazione da acqua, si riconosce come acido fumarico: difatti non resiste alla prova di Baeyer, sublima e riscaldata in tubicino chiuso fonde oltre 280°.

La soluzione primitiva d'onde si è separato il precipitato sopradetto, si estrae con etere, il quale asporta dell'acido ossalico e una sostanza che, cristallizzata più volte dall'acqua, fonde verso 150°. Contiene bromo; riscaldata con alcali libera ammoniaca; sublima in aghetti incolori. Tali caratteri la fanno riconoscere per l'imide monobromo-maleica; difatti, il confronto con un campione di tale sostanza, preparata da l'imide succinica e bromo, riesce positivo.

Patologia. — Sulle proprietà dei sieri di animali iperimmunizzati contro la morva e sulla scelta degli animali per la preparazione di sieri ricchi in anticorpi antimorvosi ⁽¹⁾. Nota del Ten. Col. dott. E. BERTETTI e del Magg. prof. G. FINZI (Direttori), pres. dal Socio B. GRASSI ⁽²⁾.

Quantunque diversi tentativi di preparazione di sieri antimorvosi siano stati fatti in questi ultimi anni, nessun ricercatore ha tentato di ottenere l'iperimmunizzazione sistematica, comparativa di soggetti più o meno recettivi o refrattari all'infezione morvosa sia mediante bacilli virulentissimi associati o no a prodotti tossici dei bacilli morvosi stessi.

La preparazione di sieri ricchi di anticorpi antimorvosi fu da noi tentata sull'*asino*, animale eminentemente recettivo alla morva in cui l'infezione naturale e sperimentale assume di solito andamento acuto; sul *mulo*, dove l'infezione morvosa assume generalmente un decorso subacuto (per quanto relativamente frequenti siano in questo animale i casi di morva a

(1) Lavoro eseguito nel « laboratorio di ricerche sulla morva », Intendenza 3^a Armata.

(2) Pervenuta all'Accademia il 19 agosto 1917.