

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

7. Indubbiamente questa parte delle Marche è molto esposta ai terremoti generati da parecchi centri sismici, a poca distanza l'uno dall'altro; ma è assai difficile determinarne anche adesso l'esatta posizione in base delle poche e bene spesso vaghe notizie che sogliono pervenire al R. Ufficio Centr. di Met. e Geod. coll'attuale insufficientissima rete di punti d'osservazione. Affinchè il servizio sismico procedesse bene, occorrerebbero numerosi e zelanti corrispondenti, come pure sarebbe necessario in alcuni Osservatori, opportunamente scelti, il funzionamento di appropriati sismografi, le cui indicazioni integrassero e all'occorrenza rettificassero le notizie provenienti dalle località colpite dal terremoto; e quando fossero meno scarsi questi mezzi d'investigazione, aumenterebbe certamente la probabilità di scoprire le leggi, ancora tanto oscure e misteriose, che regolano i fenomeni sismici.

Chimica. — *Iodo-derivati pirrolici* ⁽¹⁾. Nota di ANTONIO PIERONI, presentata del Socio A. ANGELI.

L'importanza dell'argomento e più ancora la grande attività che attorno ad esso vanno svolgendo molti sperimentatori rendono opportuno la pubblicazione di queste mie ricerche, sebbene non completamente ultimate.

Dopo la preparazione del iodolo per opera di G. Ciamician e Silber, non risulta che siano stati ottenuti altri derivati iodurati del pirrolo. Le ricerche successive vennero limitate ai prodotti di decomposizione che lo iodolo fornisce per effetto del riscaldamento; gli autori citati ⁽²⁾ osservarono che evaporando una soluzione alcoolica di iodolo a b. m. sino a secchezza si aveva sviluppo di vapori di iodo, mentre rimaneva come residuo una massa carboniosa. H. Pauly ed E. Waltzinger ⁽³⁾ trovarono che per riscaldamento lo iodolo si decompone perdendo iodo, ammoniacca e lasciando un residuo nero che contiene ancora il 19.7 % di azoto.

Già in una mia precedente pubblicazione ⁽⁴⁾ osservai che l'ossidipirrole reagisce con iodo e potassa caustica per dare un prodotto grigio che a 163° si decompone liberando iodo. Non studiai ulteriormente questo prodotto poichè l'ottenni con rendimento molto scarso; il fatto però di ottenerlo mi indusse alla facile previsione che la iodurazione con ipiodito alcalino, dei

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica, R. Istituto di studi superiori, Firenze.

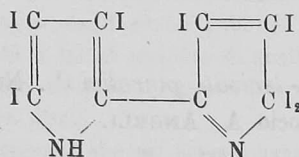
⁽²⁾ B. XV, 2583.

⁽³⁾ B. 46, 3132.

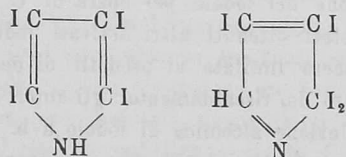
⁽⁴⁾ Loc. cit. XXX, 317.

composti pirrolici, poteva essere generalizzata. Infatti trovai che l'acido α pirrolcarbonico, l'acetil, il benzoilpirrolo gli acidi α e β indolcarbonici, i soli per ora sperimentati, reagiscono tutti in soluzione acquosa alcalina con iodo e potassa caustica, dando composti che per brevità tralascio ora di descrivere.

I prodotti iodurati che si formano in ogni singola reazione sono certamente più di uno e la separazione di essi non è tanto semplice e sicura. Osservai però che, sia partendo dal pirrolo come dall'acido α -pirrolcarbonico, ed operando in soluzione acquosa in presenza di un eccesso di alcali e della quantità voluta di iodio in ioduro di potassio, si ottengono gli stessi prodotti e di preferenza, iodolo ed un'altra combinazione alla quale per la determinazione del peso molecolare e per gli altri dati analitici corrisponderebbe la formula



la cui formazione si può spiegare ammettendo che lo iodolo in soluzione alcalina esiste nelle due forme tantomere dalle quali



per eliminazione di HI, mediante la potassa si giunge alla combinazione sopra scritta. Se non che la stessa combinazione era prevedibile si dovesse ottenere anche sciogliendo lo iodolo in potassa caustica: la previsione venne confermata dall'esperienza. Gr. 10 di iodolo (della Ditta Kalle) purificati dal benzolo vengono, finamente macinati, sospesi in cc. 50 di acqua ed adizionati di gr. 28 di potassa caustica Kahlbaum, sciolti in 50 cc. di acqua, si agita energicamente scaldando per alcuni secondi a circa 40° (lo stesso avviene se si lascia il tutto a sè a temperatura ambiente per 12 ore). Si nota un ingiallimento sensibile del liquido e la formazione di una polvere azzurro scura che talvolta assume in un primo tempo l'aspetto di una massa densa e pastosa. (Eccedendo nella potassa od operando a temperatura anche di poco superiore ai 40° od a temperatura più alta con altre basi più deboli come p. e. la piridina, si ottengono in prevalenza polveri di color bruno

o nero). Si filtra, si lava con acqua la polvere raccolta sul filtro, sino a reazione neutra, il filtrato si acidifica con acido acetico con che si ottiene una quantità sensibile di iodo libero ed un abbondante precipitato grigio-giallo che si raccoglie sul filtro, si lava abbondantemente con acqua, si secca a 40° circa su b. m. il precipitato secco odora sensibilmente di iodoformio, si fa cristallizzare più volte dal benzolo e così si ottengono dei begli aghi argentei, che scaldati incominciano a svolgere vapori violetti a 166° per decomorsi energicamente a 173°.

Seccati in stufa per 15' a 80° all'analisi:

I	gr. 0.1672	diedero	gr. 0.0576	di CO ₂	e	gr. 0.0058	di H ₂ O	
II	gr. 0.1023	"	gr. 0.0350	"	CO ₂	e	gr. 0.0049	di H ₂ O
III	gr. 0.1806	"	gr. 0.2926	"	Ag I	(Carins)		
IV	gr. 0.1979	"	gr. 0.3217	"	Ag I	"		

Calcolato per C₈H₂N₂I₇,

		Trovato			
		I	II	III	IV
C %	9.47	9.37	9.33		
H %	0.10	0.38	0.53		
I %	87.66			87.54	87.82

gr. 0.2407 di sostanza sciolti in gr. 20.00 di acido acetico glaciale diedero un abbassamento di 0°045 a cui corrisponde un peso molecolare di 1043 mentre il calcolato è di 1013.44.

La polvere azzurro nera rimasta sul filtro, che è senza dubbio un prodotto di condensazione e di deiodurazione dell'iodolo, seccata, estratta con etere, lascia come residuo una bella sostanza contenente iodo, che dai caratteri fisici risulta simile all'indigotina ed è oggetto di ulteriori ricerche.

Devo inoltre accennare che, tanto l'iodolo, quanto l'eptaiododipirrole, reagiscono in soluzione alcalina con i sali di diazonio e con la p-bromofenilazossicarbonammide, reazioni queste che mi daranno modo di ricontrattare la costituzione dei nuovi derivati pirrolici, ed ancora che per riduzione, del iodolo e dell'eptaiododipirrole, tanto in ambiente neutro quanto alcalino, si ottiene un prodotto oleoso i cui vapori arrossano il fuscello d'abete bagnato di acido cloridrico, ma che perde iodo per trasformarsi in una polvere nera insolubile nei comuni solventi e contenente iodo.

Comunico questi dati con tutto il riserbo e allo scopo di poter proseguire indisturbato le mie ricerche.