

**RENDICONTI**  
DELLE SEDUTE  
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

MEMORIE E NOTE DI SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1922.*

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

~~~~~

Chimica. — *Sopra i nitropirroli.* Nota del Socio ANGELO ANGELI <sup>(1)</sup>.

Recentemente il prof. Hans Fischer e W. Zerweck hanno pubblicato un lavoro sopra la nitrurazione dei pirroli sostituiti <sup>(2)</sup> nel quale questi autori, dopo di avere preso in considerazione i lavori miei e di Alessandri sopra il nitropirrolo e nitrodimetilpirrolo <sup>(3)</sup>, ottenuti per azione del nitrato etilico in presenza di sodio metallico, asseriscono che *secondo Angeli il pirrolo ed i suoi omologhi vengono profondamente decomposti per azione dell'acido nitrico*, tanto che per questa via non è possibile pervenire ai corrispondenti nitroderivati.

Ciò corrisponde perfettamente alla realtà ed anche oggi non ho da mutare una parola a quanto ho osservato e pubblicato molti anni or sono; trovo perciò molto strano quanto affermano gli stessi, poche righe più avanti, che cioè, *contro ogni aspettativa riuscì quanto mai netta la nitrurazione dei derivati alchilati del pirrolo.*

È chiaro che ciò sarebbe contrario a quanto io ho osservato e pubblicato, ma evidentemente la contraddizione è dovuta al fatto che gli autori

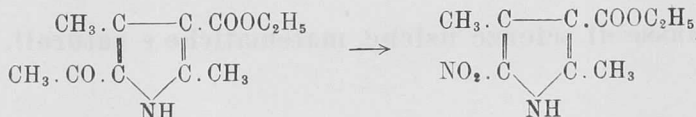
(1) Pervenuta all'Accademia l'11 luglio 1922.

(2) Berichte, 55 (1922), 1949.

(3) R. A. L., 20 (1911), I, 311.

non mostrano di avere una nozione esatta di quello che si intende per pirroli *alchilati*.

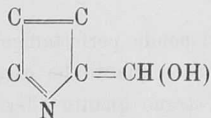
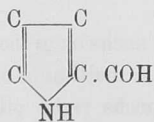
Infatti i prodotti che effettivamente essi trattano con acido nitrico non sono già pirroli alchilati, come essi asseriscono, ma bensì eteri di acidi carbossilici, che derivano da composti chetonici, formilici, ecc., di pirroli sostituiti; in tal modo i gruppi chetonico e formilico vengono rimpiazzati dal residuo nitrico mentre i residui carbossilici rimangono inalterati, come p. es.:



Ognuno comprende che *i derivati carbossilici, chetonici ecc. dei pirroli non si possono chiamare pirroli alchilati nello stesso modo che nessuno penserà a considerare l'acido benzoico e l'acetofenone come derivati alchilati del benzolo*. Solamente quando per azione diretta dell'acido nitrico sopra i metilpirroli, dimetilpirroli ecc. i signori H. Fischer e W. Zerweck riusciranno ad ottenere i corrispondenti nitroderivati, essi potranno dire che la nitrazione dei pirroli alchilati procede in modo straordinariamente netto; per parte mia naturalmente, io non intendo di occuparmi con tentativi di questo genere perchè non desidero perdere il mio tempo.

Nel caso particolare del pirrolo ancora a suo tempo io ho posto in rilievo il fatto che nel mentre questa sostanza viene prontamente ossidata dal permanganato, il pirrimetilchetone è stabile rispetto allo stesso reattivo.

Anche per quanto riguarda il lavoro sopra le aldeidi pirroliche, gli stessi autori<sup>(1)</sup> tralasciano di accennare alla sintesi delle stesse e delle aldeidi indoliche eseguite nel mio laboratorio per mezzo degli eteri formici in presenza di alcoolato sodico (reazione di Claisen); questa sintesi rende molto probabile che tali sostanze possano in alcuni casi reagire come derivati ossimetilenici:

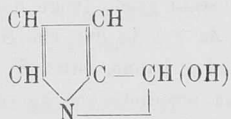


e ciò spiegherebbe come questi prodotti, che nella sintesi si ottengono sotto forma dei rispettivi sali di sodio, nei loro caratteri ed in molte reazioni non presentino il comportamento delle aldeidi ordinarie<sup>(2)</sup>.

(1) Berichte, 55 (1922), 1942.

(2) Confronta i lavori riassuntivi di A. Angeli e L. Alessandri: R. A. L., 23 (1914), II, 93; 24 (1915), II, 194.

Queste anomalie avevano più tardi richiamata l'attenzione di Emilio Fischer (1); egli infatti, senza conoscere i miei lavori, aveva detto che « nell'aldeide  $\alpha$ -carbopirrolica si può ammettere una relazione fra gruppo aldeidico ed immidico che le attuali formole non prendono in considerazione ». Io non ho mancato di richiamare l'attenzione dell'eminente chimico tedesco sul fatto che prima di lui io aveva espresso lo stesso concetto, ed in data 18 ottobre 1913 egli mi rispose che non aveva pubblicata nessuna nuova formula per le pirrolaldeidi, per quanto avesse pensato molto allo schema:



e che d'altra parte egli aveva presa conoscenza incompleta del mio lavoro perchè nel Chem. Zentralblatt non sono riportate le formole da me prese in considerazione.

**Geometria.** — *Sui complessi covarianti di tre complessi lineari a due a due in involuzione.* Nota IV del Corrispondente LUIGI BERZOLARI (2).

15. Accenniamo ad altre proprietà che si hanno in relazione con complessi di natura più generale dei precedenti.

Data una retta  $r$  di coordinate  $p_{ik}$ , le due generatrici di  $S'$  ad essa appoggiate si ottengono sostituendo nelle equazioni (4) d'una tale generatrice, al posto di  $\lambda$ , le radici dell'equazione quadratica (12). Se dunque tra questa e la (6) si elimina  $\lambda$ , l'equazione risultante, cui può darsi la forma

$$9(K_2^2 + K_3^2) \varrho^2 + 6(K_2 - K_3)(K + K_1) \varrho + 4K K_1^2 + (K_2 - K_3)^2 = 0.$$

sarà soddisfatta dai valori di  $\varrho$  che, in virtù della (6), spettano ai due gruppi di  $J$  determinati dalle due anzidette generatrici di  $S'$ .

Chiamando  $\alpha$  il birapporto di tali due gruppi e dei due gruppi equianarmonici di  $J$ , si avrà

$$(18) \quad (\alpha - 1)^2 \Omega^2 - 12(\alpha + 1)^2 K K_1^2 K_2^2 K_3^2 = 0.$$

Quest'equazione rappresenta dunque il complesso di ottavo grado, luogo delle rette  $r$  tali che i due gruppi di  $J$  cui appartengono le generatrici

(1) Berichte, 46 (1913), 2510.

(2) Presentata nella seduta del 18 giugno 1922.