

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1915.

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

Chimica. — *Sopra il nero di pirrolo* ⁽¹⁾. Nota preliminare del Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Le mie ricerche sopra i processi di ossidazione determinati dall'acqua ossigenata in presenza di acido acetico, non si sono limitate a quelle che si riferiscono al gruppo degli azocomposti; io ho altresì esteso l'impiego di questo reattivo anche ad alcuni derivati ciclici che nella loro molecola contengono uno ovvero più atomi di azoto, ed in questa Nota preliminare accennerò brevemente ai risultati ottenuti dal pirrolo, allo scopo principalmente di poter proseguire indisturbato lo studio dei prodotti che in tal modo si formano e che io mi riservo di estendere anche ai pirroli sostituiti.

Lo studio dei composti che i derivati del pirrolo forniscono per azione dei mezzi ossidanti, è stato già argomento di importanti lavori. Le prime esperienze in proposito vennero eseguite da Ciamician ⁽³⁾, il quale ha trovato che i pirroli, per trattamento con acido nitrico, forniscono derivati della maleinimmide. In seguito W. Küster ha ossidato con acido cromico gli acidi ematinici ⁽⁴⁾ e l'emopirrolo ⁽⁵⁾ e, poco dopo, Plancher e Cattadori ⁽⁶⁾ hanno fatto

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 1° luglio 1915.

⁽³⁾ Berliner Berichte, 37 (1904), 4212.

⁽⁴⁾ Ibid., 33 (1900), 3021.

⁽⁵⁾ Ibid., 35 (1902), 2953.

⁽⁶⁾ Questi Rendiconti (1903), 1° sem., pag. 10; ibid. (1904), 1° sem., pag. 489.

reagire lo stesso reattivo sotto forma di miscela cromica di Beckmann, sopra il pirrolo ed i metilpirroli; in tal modo pervennero, fra altro, alla maleinimide che ancora non si conosceva.

Questa trasformazione in derivati dell'acido maleico è importante non solo perchè permette di stabilire se una sostanza è realmente un derivato del pirrolo, ma anche perchè ci fornisce il mezzo per determinare il posto che i sostituenti occupano nell'anello pirrolico di partenza.

Il processo poi di autossidazione, che il pirrolo subisce sotto l'influenza dei raggi luminosi, è stato recentemente studiato pure da Ciamician e Silber⁽¹⁾, i quali hanno trovato che in tal modo il pirrolo viene completamente trasformato in prodotti catramosi e carboniosi che gli autori non hanno esaminato, in sali ammoniaci, in derivati cristallini complessi $C_{12}H_{14}N_2O_5$ e finalmente in imide succinica. La formazione di quest'ultima sostanza dimostra che anche in questo caso l'anello pirrolico fondamentale si è mantenuto inalterato. Ora, io ho trovato che il pirrolo in soluzione acetica, per azione dell'acqua ossigenata, fino ad un certo punto si comporta in modo analogo a quanto Ciamician e Silber hanno osservato nel processo di autoossidazione; anche in questo caso infatti si ottiene un prodotto che possiede tutti i caratteri dell'imide succinica: ma contemporaneamente se ne forma un altro (e forse più d'uno) colorato in nero, e che per maggiore brevità chiamerò *nero di pirrolo*. È insolubile in quasi tutti i solventi, ma si scioglie facilmente negli alcali. Per le mie esperienze ho adoperato pirrolo sintetico della fabbrica Th. Schuchardt, e per ogni grammo di pirrolo ho impiegato circa 2-3 grammi di peridrol Merck, con la quantità sufficiente di acido acetico in modo che tutto rimanga in soluzione. Dopo breve tempo, a temperatura ordinaria, il liquido diventa bruno-verdastro, colore che nello spazio di un paio di giorni passa al bruno nero. Talvolta il prodotto si separa spontaneamente, sotto forma di polvere nera sottilissima; altre volte è necessario di aggiungere acqua; ma in modo più facile si determina la separazione aggiungendo una soluzione acquosa di solfato sodico. Come si vede, con molta probabilità, si tratta della coagulazione di un colloide. Il composto, raccolto su filtro e lavato con acqua, viene ridisciolto in poco alcali e dal liquido filtrato si riprecipita per aggiunta di acido acetico ovvero di acido solforico diluiti. Si ottiene così sotto forma di una polvere finissima, intensamente colorata in nero tendente al bruno. Venne seccato a 120° e si analizzarono prodotti di differenti preparazioni, in cui vennero anche impiegate quantità differenti di ossidante. Sebbene i numeri ottenuti presentino una certa concordanza, non credo ancora prudente di considerare come definitivi i risultati; la storia del nero di anilina ne offre un bell'esempio.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1912), 1° sem., pag. 619.

La formazione di un tale prodotto, come ognuno ben comprende, presenterebbe un interesse molto limitato; ma quello che maggiormente ha colpito la mia attenzione è il fatto della grande rassomiglianza che questo composto presenta con le *melanine*, le quali, come è noto ⁽¹⁾, sono pigmenti amorfi, colorati in nero o bruno, che si riscontrano nei peli, nella pelle dei negri, nelle cellule epiteliali della retina, nella seppia, in alcune neoformazioni patologiche, nel sangue e nell'urina di taluni malati. Sono insolubili nell'acqua, alcool, etere, cloroformio ed acidi diluiti; alcune sono poco solubili negli alcali, altre vi si sciolgono invece con grande facilità; talune sono prive di zolfo, mentre altre ne sono abbastanza ricche. Sembra che ancora non sia stato possibile di superare le difficoltà che presentano il loro isolamento e la loro purificazione, tanto che è dubbio se il prodotto finale, in seguito ai trattamenti coi vari reattivi, non possieda una composizione diversa da quello di partenza ⁽²⁾; però, secondo Hofmeister ⁽³⁾, la loro composizione presenta una certa concordanza nel fatto che nelle diverse melanine il rapporto atomico non si scosta molto dal valore $N : H : C = 1 : 5 : 5$. Lo stesso ho potuto constatare io per il prodotto da me ottenuto.

Le melanine non presentano le reazioni degli albuminoidi, e nemmeno forniscono i loro prodotti di scissione ⁽⁴⁾; così non si ebbero leucina, tirosina, cistina, fenoli ecc.; invece danno facilmente pirrolo, indolo, scatolo, nitrili e piridina ⁽⁵⁾. Ed anche il prodotto da me ottenuto per fusione con potassa, ovvero per semplice riscaldamento, sviluppa insieme con basi piridiche, vapori che colorano intensamente in rosso una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico [reazione dei pirroli e degli indoli ⁽⁶⁾].

Per ulteriore azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, la polvere nera passa lentamente in soluzione; ed il liquido diventa prima aranciato, colore che poi passa al giallo, con una lieve fluorescenza verde. A questo riguardo ricorderò che anche la melanina dei capelli si scolora per azione dell'acqua ossigenata, tanto che questa viene anche adoperata per far diventare biondi i capelli neri o castanei.

Naturalmente, le esperienze finora eseguite, non mi permettono ancora di asserire che il prodotto da me ottenuto appartenga realmente a quella

⁽¹⁾ O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, V ed. (1904), pag. 600.

⁽²⁾ E. Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden (1909), II vol., parte 1^a, pag. 763.

⁽³⁾ C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie (1909), vol. I, pag. 744.

⁽⁴⁾ O. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper, III ed. (1911), pag. 275.

⁽⁵⁾ A. Oswald, Lehrbuch d. chem. Pathologie (1907), pag. 489.

⁽⁶⁾ È noto che i pirroli possono facilmente trasformarsi in derivati dell'indolo. M. Dennstedt, Chem. Zentralblatt (1901) II, 1135; G. Plancher, Berl. Berichte 35 (1902), 2606; confronta anche Meyer-Jacobson, Lehrbuch, vol. II, parte 3^a, fasc. 1^o, pag. 153.

classe di composti che si chiamano melanine ⁽¹⁾; ma, come si è visto, le analogie che ho riferito sono notevoli, e d'altra parte tutti sono d'accordo nell'ammettere che la formazione di queste sostanze sia dovuta ad un processo di ossidazione. Se una rassomiglianza sussiste, le mie esperienze porterebbero anche una conferma all'ipotesi che Samuely ⁽²⁾ ha formulato alcuni anni or sono, sulla origine di tali composti. Egli ammette infatti che il processo sia diviso in due fasi: 1) *La scissione di composti ciclici dalla molecola albuminoide*, probabilmente in seguito all'azione di fermenti autolitici; 2) *La trasformazione di questi composti ciclici in melanine per azione ossidante di alcuni fermenti*. In alcuni casi il processo può complicarsi per il fatto che anche gruppi accessori, contenenti zolfo e ferro, possono prendere parte al processo di condensazione. I composti ciclici che si staccano dalle albumine potrebbero quindi essere pirrolo o suoi derivati, i quali successivamente subiscono il processo di ossidazione.

Pubblico con tutto riserbo i risultati delle mie esperienze ancora preliminari, che per diverse ragioni ho dovuto interrompere.

Ringrazio il dott. Luigi Alessandri per il valido aiuto che mi ha prestato nell'esecuzione delle presenti ricerche.

Fisica-matematica. — *Resistenza effettiva e resistenza ohmica.*
Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA ⁽³⁾.

In una Nota recentissima ⁽⁴⁾, avente lo stesso titolo della presente, e pubblicata nel fascicolo 6° (1° sem. 1915) di questi Rendiconti, il prof. Signorini stabilisce l'importante proprietà che « tutte le volte che un filo conduttore è sede di una propagazione di onde elettromagnetiche, smorzate o no (compreso il caso limite che si tratti di un campo stazionario), in ogni sua sezione normale la resistenza effettiva non è mai inferiore alla resistenza ohmica, e risulta ad essa sempre eguale allora, e allora soltanto, che il filo sia cilindrico, il campo stazionario, e la forza elet-

⁽¹⁾ Non sono mancate esperienze dirette a produrre artificialmente le melanine; così p. es. la glucosammina, il triptofano, la sieroalbumina e l'albumine d'uovo, per prolungata ebollizione con acidi minerali diluiti forniscono prodotti scuri, neri o bruni (le cosiddette sostanze umiche o melanoidine); inoltre Ducceschi, ossidando la tirosina con clorato, ebbe del pari composti colorati in scuro; ma evidentemente si tratta di reazioni che sono ben diverse da quelle che si compiono negli organismi e che conducono a derivati di tutt'altra natura.

⁽²⁾ C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, vol. I, pag. 749.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 5 luglio 1915.

⁽⁴⁾ Dovendo citare, nel seguito, questa Nota, la indicherò con (S).