

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 18 giugno 1916.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra il nero di pirrolo* <sup>(1)</sup>. II Nota preliminare del Socio A. ANGELI e del dott. LUIGI ALESSANDRI.

Questa II Nota rappresenta un sèguito del lavoro che lo scorso anno <sup>(2)</sup> abbiamo pubblicato, sopra lo stesso argomento, in questi Rendiconti; essa risente naturalmente l'effetto delle circostanze eccezionali in cui vennero eseguite le esperienze, le quali rappresentano, più che altro, una serie di saggi finora eseguiti allo scopo di trovare le condizioni nelle quali le sostanze si formano in modo più facile e con maggior rendimento; di stabilire in modo almeno approssimato la loro composizione, nonchè di esaminare quale influenza esercita la posizione dei sostituenti sulla natura dei prodotti che per lo stesso trattamento forniscono gli omologhi del pirrolo.

Per questa ragione noi pubblichiamo con tutto riserbo ed anche in via provvisoria i risultati finora ottenuti, giacchè, trattandosi di sostanze lo studio delle quali presenta le maggiori difficoltà, non è escluso che le ulteriori indagini possano anche modificare i dati cui finora siamo pervenuti.

Come abbiamo già accennato nella prima comunicazione, questo studio ci sembra di un certo interesse, soprattutto in vista della grande rassomiglianza che alcuni di questi prodotti presentano con le *melanine*, cioè con quei pigmenti colorati che sono tanto diffusi in natura <sup>(3)</sup>. Senza dubbio gli stessi ovvero analoghi prodotti potranno formarsi anche per mezzo di altri

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XXIV (1915), 2° sem., pag. 3.

<sup>(3)</sup> O. Hammarsten, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, 5ª ediz. (1904), pag. 600.

processi di ossidazione, ed è noto che prodotti colorati in modo più o meno intenso sono stati osservati da tutti coloro che hanno lavorato col pirrolo; da tutti però venne trascurato il loro studio, e noi crediamo di essere stati i primi a richiamare su di essi tutta l'attenzione che meritano (1).

Ossidazione del pirrolo. — Come si è già detto, le nostre prime esperienze hanno avuto, più che altro, un carattere orientativo allo scopo di determinare le condizioni in cui l'ossidazione procede nel modo migliore. Si è incominciato dal variare il rapporto dei pesi delle sostanze che si ponevano a reagire, la concentrazione rispetto all'acido acetico puro ovvero in presenza di altri solventi. Come si è posto in rilievo nella I Nota, è necessario aggiungere l'acqua ossigenata nella soluzione di pirrolo raffreddata con ghiaccio; nei giorni successivi basta lasciare la bevuta, in cui si opera, in una capsula d'acqua a temperatura ordinaria. L'acqua ossigenata venne sempre adoperata sotto forma di « peridrol » della casa Merck.

*Esperienza 1<sup>a</sup>.* Si posero a reagire gr. 3 di pirrolo (Schuchardt) sciolti in 20 cc. di acido acetico con gr. 3 di peridrol; il mattino seguente, il tutto si è rappreso in una massa gelatinosa nera: agitando, si separano fiocchi neri ed il liquido apparisce fortemente colorato in bruno verdastro. Dopo quattro giorni, nell'aria della bevuta si riscontra dubbia la reazione dell'acido peracetico e si raccoglie il prodotto su filtro di carta indurita, alla pompa; il liquido, fortemente colorato, viene diluito con acqua, la quale determina la separazione di fiocchi neri; per ebollizione dà vapori che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; non contiene più acido peracetico. Il liquido acetico rimanente venne raffreddato con ghiaccio, aggiunto ancora 1 gr. di peridrol, e lasciato di nuovo a se stesso. Il precipitato nero, prima raccolto su filtro, venne lavato con acido acetico sino a che questo passò incolore, e poi con acqua; secco pesava gr. 0,3. L'acido acetico di lavaggio, per aggiunta di acqua, dette ancora gr. 0,15 di prodotto nero bruno.

L'acqua-madre acetica, trattata ancora con 1 cc. di peridrol, dopo altri tre giorni, diluita con acqua, dette altri gr. 0,35 di prodotto nero, lavato e secco. Le acque acetiche, evaporate a pressione ridotta, lasciarono indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente studiato. Il liquido distillato dava la reazione dell'acido peracetico e, sebbene debole, anche quella dei pirroli.

*Esperienza 2<sup>a</sup>.* Si adoperarono 1 gr. di pirrolo e 3 gr. di peridrol. Dopo 7 giorni il liquido, che dava ancora la reazione dell'acido peracetico e quella dei pirroli, si diluì con acqua; il prodotto separato, lavato con acqua e secco, pesava gr. 0,97. Le acque madri acetiche vennero evaporate nel vuoto riscaldando su b. m.; e lo sciroppo rimasto, asciugato sopra acido solforico, venne ripreso con alcool. Si separa una sospensione colorata in rosso bruno,

(1) Quanto prima descriveremo altresì le ossidazioni del pirrolo effettuate dalle ossidasi, nonché i prodotti che si formano per autossidazione del sale sodico del nitroso-pirrolo.

la quale si raccoglie in filtro; il liquido limpido filtrato, per aggiunta di etere, separa nuovamente un pulviscolo simile al precedente. Evaporando il liquido sino a piccolo volume, rimane uno sciroppo aranciato che, con una traccia di succinimide, si rapprende in cristalli. Il liquido acquoso acetico, distillato dalle acque madri, conteneva ancora acido peracetico, ma non dava più in modo sensibile la reazione dei pirroli.

*Esperienza 3<sup>a</sup>.* Gr. 1 di pirrolo, diluito con egual volume di acido acetico glaciale e con molto etere, venne trattato con gr. 3 di peridrol, agitando e raffreddando con acqua.

In modo identico, gr. 1 di pirrolo, sciolto in molto etere, si trattò con gr. 3 di peridrol, ma senza aggiungere acido acetico. In entrambi i casi non si notò riscaldamento nè variazione di colore.

Dopo quattro giorni, i due liquidi vennero versati in capsule e lasciati evaporare all'aria: la soluzione acida era lievemente colorata e lasciò una massa gelatinosa nera, che, ripresa con acqua, lavata con acqua bollente, e seccata, pesava gr. 0,32. È solubile lentamente, ma solo parzialmente, in soda diluita.

Invece la preparazione senza acido acetico lasciò indietro un olio giallognolo che non venne ulteriormente esaminato.

*Esperienza 4<sup>a</sup>.* A gr. 5 di pirrolo, sciolti in acido acetico glaciale e raffreddati con ghiaccio, vennero aggiunti, a piccole porzioni gr. 10 di peridrol; si lasciò due ore in presenza di ghiaccio e poi in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Il colore del liquido passò per tutte le sfumature, dal verde chiaro al verde scuro; nel domani aveva incominciato a separarsi una polvere nera, e dopo due giorni, si aggiunse acqua in eccesso; il prodotto venne raccolto su filtro e lavato prima con acqua e poi con alcool; secco, all'aria, pesava gr. 2. Le acque madri acetiche vennero evaporate in capsula a b. m. fino a consistenza sciropposa, riprese con poca acqua e filtrate a caldo. La sostanza nera, che in tal modo rimase indisciolta, pesava gr. 0,6; è solubile negli alcali e riprecipita con gli acidi.

Il filtrato venne nuovamente evaporato, e poi ripreso con acqua, trattato con nero animale a caldo e poi evaporato ancora a b. m. e finalmente in essiccatore. Dopo qualche tempo, incominciò a separarsi una sostanza cristallina, poco colorata in giallo sporco, la quale venne raccolta su filtro alla pompa, lavata con poca acqua e ricristallizzata da acqua bollente. Si ebbe così una polvere cristallina che a 159° fonde con sviluppo gassoso; ricristallizzata ancora, fonde a 164°, sempre con sviluppo gassoso; riscaldando ulteriormente, il liquido si colora in azzurro intenso. Di questa sostanza si dirà più sotto.

*Esperienza 5<sup>a</sup>.* Gr. 10 di pirrolo (C. Erba), diluiti con circa 130 cc. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 20 di peridrol, lasciati in ghiaccio per circa 9 ore, e poi 6 giorni in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si diluì con acqua, si raccolse

il prodotto su filtro e si lavò con acqua fino a che questa per evaporazione lasciava un residuo trascurabile: allora si lavò ripetutamente con alcool a freddo, e poi si lasciò asciugare all'aria e finalmente in essiccatore: pesava gr. 2,2. Le acque madri acetiche, intensamente colorate in giallo bruno, vennero concentrate a b. m. (nei vapori non si riscontrò acqua ossigenata), poi riprese con acqua, evaporate di nuovo ed infine riprese con altra acqua: si separò così una massa bruno-nera che, lavata con acqua e seccata all'aria, pesava gr. 3,2.

La porzione di 2,2 separata per la prima, posta in una calzetta di carta da filtro, venne esaurita a ricadere con alcool, rinnovando questo di ora in ora ed evaporando ogni volta l'alcool per vedere il residuo che lasciava. Dopo circa otto ore, l'alcool incominciò a ricadere incolore e, per evaporazione, lasciò un lieve residuo costituito principalmente da pochissimo composto nero passato attraverso la carta da filtro insieme con tracce di olio colorate in giallo bruno. Il residuo rimasto nella calzetta si lasciò asciugare prima all'aria e poscia nel vuoto sopra acido solforico. Una parte di esso venne sciolta a freddo in soda caustica diluitissima; il liquido intensamente colorato in bruno nero venne filtrato con grande cura e quindi trattato con acido solforico diluito sino a che arrossava la carta di tornasole.

Il prodotto nero venne raccolto su filtro di carta indurita, lavato con molta acqua, lasciato asciugare all'aria e finalmente sopra acido solforico. Si ebbero così piccoli blocchi neri a frattura splendente, che a volte presentano come riflessi metallici giallognoli. Venne finalmente triturato e poi tenuto nel vuoto sopra acido solforico sino a peso costante.

All'analisi fornì i seguenti risultati<sup>(1)</sup>:

gr. 0.1758 di sostanza	diedero	gr. 0.3868 di CO <sub>2</sub>	e	gr. 0.0765 di acqua
" 0.1711	"	"	"	0.3749 " " 0.0744 "
" 0.1535	"	"	c.c.	20.2 di azoto a 7°.9 e 756 mm.
" 0.1412	"	"	"	18.5 " 12° e 757 "

(1) Ancora prima di queste abbiamo eseguito altre analisi, i risultati delle quali ci hanno fatto comprendere che si tratta di sostanze che bruciano con grandissima difficoltà. Così da uno stesso campione si ebbero i seguenti numeri:

gr. 0,0816 di sostanza	diedero	gr. 0,1711 di CO <sub>2</sub>	e	gr. 0,0336 di acqua;
" 0,1410	"	"	"	0,3030 " " 0,0570 "
" 0,1242	"	"	cc.	15,8 di azoto a 24° e 750 mm.

In 100 parti:

C	57,19	58,61	—
H	4,61	4,53	—
N	—	—	14,43

Nella seconda l'ossigeno si è fatto passare più a lungo che non nella prima; per le successive determinazioni di azoto fu necessario mescolare intimamente a parte la sostanza con ossido di rame prima di introdurla nel tubo a combustione.

In 100 parti:

C	60.01	59.76	—	—
H	4.87	4.87	—	—
N	—	—	15.91	15.63

La sostanza, riscaldata su lamina di platino, non fonde e incarbonisce senza mutare di aspetto. Riscaldata sul fondo di un tubo da saggio, manda vapori, in parte facilmente volatili ed in parte meno, che poi si condensano sulle pareti del tubo; una parte cristallizza, l'altra rimane sotto forma di gocce giallognole: tali vapori arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido cloridico.

Una piccola parte delle prime acque madri acetiche di lavaggio del prodotto nero separatosi per primo e colorate in giallo rossastro fu evaporata a b. m., e si notò separazione, anche alla superficie, di sostanza bruna-nera amorfa; un'altra porzione venne trattata con solfato sodico, ma non si osservò separazione apprezzabile di prodotto solido. Allora le rimanenti acque madri furono evaporate a bassa pressione e lasciarono indietro uno sciroppo trasparente, colorato in bruno, che si seccò nel vuoto sopra calce ed acido solforico. Anche questo sciroppo fornisce in modo marcatissimo la reazione dei pirroli.

Furono del pari evaporate nel vuoto anche le acque madri filtrate dal prodotto bruno-nero separato per secondo; e lo sciroppo residuo, trasparente e molto colorato, lasciato a se stesso, si rapprese in una massa cristallina impregnata di un liquido denso, da cui venne separata. I cristalli si raccolsero su filtro e si lavarono un paio di volte con poca acqua calda. Secchi, nel vuoto, si decompongono con sviluppo gassoso a, 157° e per ulteriore riscaldamento, la massa fusa si colora in azzurro, in modo identico al prodotto cui si è accennato nella esperienza 4<sup>a</sup>; stemprato con acqua, colora intensamente in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridico. Si tratta dunque della stessa sostanza. Il prodotto venne sciolto in alcool bollente, trattato con poco nero animale, ed il liquido limpido venne filtrato ed evaporato a piccolo volume. Per raffreddamento si separò un prodotto cristallino, lievemente colorato in giallognolo; decantate le acque madri, i cristalli vennero lavati ripetutamente con alcool caldo, poco per volta, ed infine asciugati nel vuoto sopra acido solforico. Per l'analisi venne finamente triturato e poi asciugato per circa tre quarti d'ora a 80°. All'analisi, fornì i seguenti numeri:

gr. 0.1613 di sostanza diedero gr. 0.3423 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.1008 di acqua;  
 " 0.1559 " " " 0.3297 " " 0.0970 "  
 " 0.1799 " " c.c. 25.5 di azoto a 9° 8 e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{17}N_3O_3$
C	57.88	57.68	—	57.37
H	7.00	6.97	—	6.77
N	—	—	16.82	16.73

La sostanza ingiallisce alla luce, e la sua soluzione acetica non si colora con acqua ossigenata. La soluzione alcoolica è instabile al permanganato. Sciolta in acqua calda e poi aggiungendo alla soluzione raffreddata alcune gocce di percloruro di ferro, si colora in bruno; dopo qualche tempo, si separa una polvere bruna insolubile in acqua ma che si scioglie negli alcali colorando il liquido intensamente in bruno; gli acidi la riprecipitano.

Fusa e sovrariscaldata con cautela, si colora intensamente in azzurro; riscaldata in tubo da saggio, come si è già detto, fornisce vapori che arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido cloridico.

La soluzione acetica evaporata a b. m. lasciò separare, insieme con sostanza inalterata, una polvere azzurro-violacea, che molto rassomiglia l'indaco ovvero alcuni suoi derivati.

*Esperienza 6<sup>a</sup>.* Gr. 7.5 e gr. 10.8 di pirrolo (Th. Schuchardt), diluiti rispettivamente con 50 e 75 c.c. di acido acetico glaciale, vennero trattati, nelle condizioni precedentemente descritte, con gli uguali pesi di peridrol e si lasciarono per otto ore in ghiaccio. Nel domani i liquidi bruni si erano rappresi in una massa nera gelatinosa, e si tennero ancora circa tre giorni in acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si raffreddarono nuovamente con ghiaccio e si aggiunsero rispettivamente altri c.c. 15 e c.c. 25 di acido acetico e gr. 7.5 e 10.8 di peridrol, lasciando ancora otto ore in ghiaccio e successivamente quattro giorni a temperatura-ambiente. La reazione dell'acqua ossigenata era sempre manifesta e, trascorso questo, tempo i due liquidi vennero mescolati, diluiti con molta acqua e poi lasciati per qualche tempo a sè in modo che il precipitato si raccogliesse bene e potesse venire meglio filtrato.

Il prodotto, raccolto su filtro, lavato con acqua fredda fino a che passò del tutto incolore, venne seccato prima all'aria e poscia sopra acido solforico: pesava gr. 5.4. Si pose in calzetta di carta da filtro e si bollì a ricadere per 8-10 ore con alcool, vale a dire fino a che questo ricadeva scolorato. Il peso del prodotto si ridusse a gr. 4.5. Si sospese allora la sostanza in soda caustica diluitissima e si lasciò così per un giorno ed una notte, dopo di che la soluzione venne filtrata e riprecipitata con acido solforico diluito, adoperando il tornasole come indicatore. Il prodotto venne accuratamente lavato con acqua, asciugato, polverizzato e quindi mantenuto su acido solforico nel vuoto sino a peso costante. Polvere nerissima come le precedenti, che all'analisi fornì i seguenti risultati:

gr. 0.1950 di sostanza diedero gr. 0.4241 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.0814 di acqua ;  
" 0.1315 " " c.c. 17.4 di azoto a 11°2 e 750 mm.

In 100 parti :

C	59.31
H	4.68
N	15.68

L'acqua madre acetica, da cui venne separato il nero di pirrolo, si concentrò a bassa pressione ; e lo sciroppo bruno che rimane fu seccato su acido solforico e calce. Bollendo tale residuo con etere, questo lascia a sua volta, per evaporazione, uno sciroppo, pure rosso bruno, che lentamente cristallizza ed ha tutto l'aspetto della succinimide.

*Esperienza 7<sup>a</sup>.* Gr. 10 di pirrolo (regalati dal prof. Plancher), diluiti con 110 c.c. di acido acetico glaciale, furono trattati, seguendo le solite cautele, con gr. 30 di peridrol e lasciati in ghiaccio per alcune ore e poi a temperatura ambiente. Il mattino successivo, dal liquido colorato in bruno scuro si era separata una polvere nera. Dopo circa 3 giorni, era ancora presente acido peracetico, e si divise il liquido in due porzioni: l'una venne diluita con acqua in eccesso mentre l'altra si lasciò a se stessa per altri quattro giorni. In quest'ultima si notò che, mentre il composto nero separatosi andava lentamente ridisciogliendosi, il colore bruno scuro del liquido sovrastante volgeva verso il rosso bruno, in piccolo spessore con tendenza al giallo.

La porzione del nero separata dalla prima metà del liquido venne raccolta sopra filtro e lavata con acqua bollente. Asciugata prima all'aria e poi nel vuoto, pesava gr. 1.6; le acque madri, evaporate a pressione ridotta, lasciarono uno sciroppo rosso bruno. Il prodotto nero venne quindi esaurito a ricadere per otto ore con alcool e, dopo asciugato all'aria, venne disciolto in soda diluitissima: i granuli dalla polvere, da prima rigonfiarono e poi lentamente passarono in soluzione. In questo caso, a differenza dei precedenti, la soluzione alcalina filtrata venne *agitata con nero animale* e poi filtrata di nuovo: il liquido limpido così ottenuto si acidificò con acido cloridrico adoperando il metilorange come indicatore. Il nero separatosi venne lavato con molta acqua, asciugato all'aria, polverizzato e quindi tenuto sopra acido solforico sino a peso costante.

gr. 0.2237 di sostanza diedero gr. 0.4769 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.0860 di acqua ;  
" 0.1128 " " c.c. 14.2 di azoto a 9°1 e 762 mm. ;  
" 0.1254 " " " 15.7 " 8°1 e 765 "

Da cui in 100 parti :

C	58.14
H	4.31
N	15.27 - 15.30



La seconda porzione del liquido, vale a dire quella che rimase più a lungo a contatto col peridrol, venne del pari lavata con acqua bollente ed asciugata: pesava gr. 1.55. Venne esaurita con alcool in apparato ad estrazione, sciolta in soda diluitissima e, come la precedente, trattata con nero animale a freddo, filtrata, riprecipitata con acido cloridrico e poi lavata con acqua e seccata sopra acido solforico sino a costanza di peso.

gr. 0.1813 di sostanza diedero gr. 0.3852 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.0704 di acqua ;  
 " 0.1389 " " c.c. 18.2 di azoto a 10°.2 e 743 mm.  
 " 0.3258 " " gr. 0.05054 di azoto (metodo di Kjeldahl).

In 100 parti:

C	57.95
H	4.35
N	15.44-15.51

Le acque madri acetiche di questa porzione di nero di pirrolo vennero evaporate a b. m. fino a consistenza di sciroppo; riprendendo con acqua, si separò una polvere bruna che fu raccolta su filtro e lavata accuratamente con acqua. La sostanza così ottenuta venne sciolta in soda diluitissima; il liquido, intensamente colorato in bruno rossastro trattato a freddo con nero animale, filtrato ed acidificato con acido cloridrico, adoperando il tornasole come indicatore. Il precipitato bruno-rossastro si raccolse su filtro e si lavò con molta acqua.

Il prodotto secco aveva il solito aspetto di blocchetti molto lucenti a frattura concoide. La polvere è marrone-scura. Seccato nel vuoto sopra acido solforico sino a peso costante, fornì all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0.1631 di sostanza diedero gr. 0.3303 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.0713 di acqua ;  
 " 0.1224 " " c.c. 14.7 di azoto a 10°.2 748 mm.

In 100 parti:

C	55.23
H	4.90
N	14.25

L'immide succinica, che cristallizza abbondantemente, insieme con altri prodotti, dagli sciroppi che si hanno evaporando i liquidi acetici da cui si separò il nero di pirrolo, venne purificata da benzolo bollente, adoperando nero animale per liberarla da poco olio giallognolo. Si ottiene così sotto forma di cristalli incolori che, polverizzati, seccati sopra acido solforico e poi per una mezz'ora in stufa a 80°, fondono a 125°.

All'analisi fornì i seguenti numeri:

gr. 0.1824 di sostanza diedero c.c. 21.6 di azoto a 10°.5 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
N	14.17	14.14

*Esperienza 8<sup>a</sup>.* Come tutto lascia intendere, nella formazione del nero di pirrolo prendono parte più molecole di quest'ultima sostanza; e siccome il pirrolo in mezzi acidi ha tendenza a dare polimeri, abbiamo giudicato opportuno, tanto per meglio orientarci, di ossidare con acido peracetico anche il *tripirrolo* del Dennstedt; si trattava insomma di vedere se anche questa sostanza, sottoposta allo stesso trattamento, fosse in grado di fornire prodotti analoghi a quelli che si ottengono dal pirrolo direttamente.

Il tripirrolo fu preparato secondo le indicazioni del Dennstedt. Una porzione venne sciolta in etere e trattata con poco peridrol: non si notò nè riscaldamento nè variazione di colore, e solamente nel domani il liquido aveva assunto una colorazione giallognola.

Un'altra porzione di tripirrolo venne sciolta in acido acetico glaciale, e del pari trattata con un lieve eccesso di peridrol; non si notò il riscaldamento che si verifica nel caso del pirrolo, ed il colore del liquido passò al verdastro che nel domani divenne bruno-chiaro.

La base amorfa che come prodotto secondario si separa con ammoniacca nella preparazione del tripirrolo, per azione del peridrol in soluzione acetica si colorò in verde smeraldo e, successivamente in bruno, rossastro.

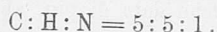
Sempre per avere qualche dato di più, abbiamo preso in esame anche il comportamento di un altro prodotto. Ancora una ventina di anni or sono, uno di noi ha trovato che il pirrolo, per azione della formaldeide, si trasforma immediatamente in una massa amorfa di color bianco giallastro. Ad 1 c.c. di pirrolo, sciolto in acido acetico glaciale e ben raffreddato, si aggiunge 1 c.c. di formaldeide al 40 %; il liquido si riscalda, ingiallisce e, dopo poco tempo, si separa il prodotto. Una parte della sostanza, insieme con l'acido acetico madre, lasciata all'aria, poco per volta si colora in roseo e poi in rosso che ha tutto l'aspetto del rosso di pirrolo, e finalmente in bruno intenso. Non venne ulteriormente esaminata.

Ad una seconda porzione del prodotto di condensazione, sempre in presenza di acido acetico, si aggiunse peridrol. Il colore divenne sempre più scuro; si ebbe cura di constatare di quando in quando la presenza di acido peracetico, e, dopo qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol. In seguito il prodotto venne raccolto su filtro; le acque madri, fortemente colorate, dopo alcuni giorni incominciarono a scolorirsi e vennero buttate. Il prodotto solido, accuratamente lavato con acqua, è d'un rosso bruno intenso; si scioglie quasi completamente in soda diluita e viene riprecipitato dall'acido acetico sotto forma di fiocchi bruno-rossastri. Per riscaldamento questi danno vapori che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Il loro studio non è ancora finito.

Il nero di pirrolo, ottenuto secondo le preparazioni descritte in principio, si presenta sotto forma di una polvere nerissima, insolubile in quasi tutti i solventi. A lungo andare si scioglie un poco in piridina, ma non si può dire

se si tratti di un processo di salificazione. Si scioglie invece negli alcali e nell'ammoniaca, in modo analogo a quanto fanno le melanine naturali, e si comprende che, al pari di queste, esso non può fornire i soliti amminoacidi che si ottengono nella demolizione della molecola degli albuminoidi; invece, come fanno le melanine, per riscaldamento dà, insieme con prodotti piridici, sostanze che arrossano fortemente una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico; senza dubbio, prodotti pirrolici ed indolici. Le melanine forniscono, in determinate condizioni, anche nitrile succinico; il prodotto da noi ottenuto, per ulteriore azione dell'acido peracetico, passa lentamente in soluzione e dà un miscuglio di prodotti fra cui rinvenimmo l'immide succinica. Come abbiamo posto in rilievo ancora nella prima Nota, sono interessanti i mutamenti di colore che la soluzione dell'acido peracetico subisce in presenza di nero di pirrolo; il liquido si fa dapprima rosso-bruno, poi rosso-aranciato e finalmente giallo con lieve fluorescenza verde: in una parola, i cambiamenti di colore che i capelli neri subiscono per trattamento con acqua ossigenata. Anche in questi casi la tinta passa per il rossastro, per finire al biondo.

Anche la loro composizione è in accordo col fatto notato da Hofmeister, che cioè *nelle melanine naturali il rapporto atomico non si scosta molto dal valore*



Infatti, prendendo in esame i dati che si riferiscono ai prodotti descritti nelle esperienze 5<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup>, si hanno i valori approssimati



Si accostano pure i dati che si riferiscono alla esperienza 7<sup>a</sup>; ma questi non possono venir utilizzati senz'altro, giacchè in questo caso le soluzioni alcaline dei prodotti vennero trattate con nero animale e perciò non si può escludere, come non raramente avviene, che queste sostanze non abbiano lievemente alterato la loro composizione. Che poi i trattamenti con i vari reattivi possano portare variazioni anche nella composizione delle melanine naturali, è stato posto in rilievo da più di uno sperimentatore, anche senza tener conto del fatto che in questo caso è molto difficile di liberare i veri pigmenti, colorati, da piccole quantità di altre sostanze che li accompagnano ovvero che si formano in seguito ai vari trattamenti. Non solo: ma uno dei migliori conoscitori di questo gruppo di sostanze, Fr. Samuely<sup>(1)</sup>, ritiene che perfino l'azione degli alcali, nella preparazione delle melanine dai tessuti naturali, conduca inevitabilmente a prodotti modificati; l'azione degli alcali infatti, a seconda della concentrazione e della durata, si sottrae ad ogni controllo metodico. D'altra parte bisogna guardarsi anche dall'uso esclusivo degli acidi, secondo il processo di von Fürth e Jerusalem, perchè è noto che dagli albu-

(1) E. Abderhalden, *Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden* (1909), vol. II, pag. 767.

minoidi, in seguito all'azione idrolitica degli acidi, si formano anche sostanze nere, i così detti acidi melanoidinici, che a seconda della loro quantità precipitano amorfi ovvero rimangono disciolti nel liquido idrolizzante. Questi corpi, che sono di natura acida, passano facilmente in soluzione per azione degli alcali, e si comportano come gli stessi acidi melaninici che per azione degli alcali si formano dai veri pigmenti colorati.

Naturalmente, dai dati analitici avuti noi ci siamo guardati bene dal voler calcolare delle formole; ciò sarebbe perfettamente ozioso perchè mancano ancora molti dati. Però fino da ora si può porre in rilievo un fatto: siccome si parte dal pirrolo in cui il rapporto atomico ha il valore: C: H: N = 4: 5: 1 e si arriva a composti per i quali il rapporto si accosta ai numeri C: H: N = 5: 5: 1, ne consegue che nella formazione di questi prodotti colorati, oltre a molecole intere di pirrolo, hanno dovuto anche concorrere atomi di carbonio provenienti dalla demolizione di altri anelli pirrolici (a meno che non si tratti di omologhi del pirrolo, come può darsi avvenga nei prodotti naturali). Come avvenga questo fatto, lo dimostreranno le ulteriori esperienze che abbiamo in corso; e, fra altro, è anche per questo che noi abbiamo ossidato con acido peracetico il prodotto di condensazione del pirrolo con la formaldeide.

Un altro fatto è meritevole di essere posto in rilievo. Che le melanine si formino in seguito a processi di ossidazione di composti ciclici provenienti dagli albuminoidi, è stato ammesso, ancora alcuni anni or sono, da Fr. Samuely, e le nostre ricerche rendono probabile che tali composti ciclici sieno pirrolo ovvero suoi omologhi; non solo, ma le ulteriori esperienze hanno pure assodato che nell'ossidazione del pirrolo (come già lo scorso anno uno di noi aveva ammesso), oltre che il nero di pirrolo, si formano anche altre sostanze variamente colorate (che noi forse non riuscimmo finora ad isolare completamente), la cui composizione è molto affine e che con tutta probabilità rappresentano altrettanti prodotti di ossidazione e forse, in parte, di idrolisi. I seguenti numeri ne danno qualche esempio:

	colori neri	bruno	rosso marrone	bianco giallognolo
C	60.01 — 58.14	58.18	55.23	57.68
H	4.87 — 4.31	4.87	4.90	6.97
N	15.91 — 15.27	15.22	14.25	16.82

È inoltre interessante il fatto che l'ultima sostanza, quella bianco-giallognolo che fonde a 164°, ha una grande tendenza a fornire *prodotti colorati in azzurro*. Come è noto, non sono infrequenti in natura i pigmenti che possiedono questo colore, ed uno di noi ha veduto, poco tempo fa, in una casa in Firenze, un magnifico gatto di Angora che aveva una pupilla bruna e l'altra azzurra.

Ancora non abbiamo studiato i caratteri e le proprietà chimiche del nero di pirrolo e, tanto meno, quelli delle sostanze che insieme con esso si

formano: per mancanza di tempo, finora abbiamo dovuto limitarci ad eseguire soltanto qualche saggio preliminare.

Una piccola quantità di soluzione alcalina di nero di pirrolo venne trattata con eccesso di polvere di zinco; il colore del liquido scompare quasi del tutto e, dopo filtrazione, all'aria lentamente ricomparisce. La soluzione alcalina di nero di pirrolo, per prolungata ebollizione, svolge ammoniacca. Bollita con anidride acetica, non muta d'aspetto; ma, dopo poco tempo, il prodotto non si scioglie più negli alcali diluiti e nemmeno in piridina. Trattando la soluzione alcalina con cloruro di benzoile, non si separa prodotto solido, ed il liquido non muta di colore. Anche agitando la soluzione sodica con solfato di metile nulla si separa. Si è già accennato prima che il nero di pirrolo, per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, passa lentamente in soluzione; si ottiene un miscuglio di prodotti, fra cui venne caratterizzata l'imide succinica. La soluzione alcalina viene ossidata a freddo anche dal permanganato di potassio; da un piccolo saggio eseguito si è ottenuto in tal modo un olio giallognolo che non tarda a rapprendersi in cristalli. Anche qui si tratta del miscuglio di almeno due prodotti, di cui uno è molto solubile in etere, e l'altro assai poco; quest'ultimo, seccato su piastra porosa, fonde verso 126°. Non vennero ulteriormente esaminati.

Allo scopo di estendere la ricerca, abbiamo giudicato opportuno di prendere in esame anche altri prodotti di ossidazione colorati che il pirrolo può fornire. Com'è noto, Ciamician e Silber <sup>(1)</sup>, nell'autossidazione del pirrolo alla luce, ottennero imide succinica e derivati cristallini  $C_{12}H_{14}N_2 0,5$  insieme con prodotti catramosi e carboniosi; siccome gli autori non si sono occupati di questi ultimi prodotti, che sono quelli che a noi interessavano, così abbiamo esposto alla luce circa 20 grammi di pirrolo, in bottiglie a tappo smerigliato piene di ossigeno ed in presenza di poca acqua, dal 7 luglio al 12 ottobre dello scorso anno.

La sostanza solida venne raccolta su filtro, ed il liquido di lavaggio, concentrato a b. m., lasciò indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente esaminato. Il prodotto rimasto sul filtro venne sospeso in acqua bollente e poi lavato sino a che il liquido passava quasi scolorito; il residuo insolubile fu seccato nel vuoto e quindi esaurito con alcool bollente in apparecchio a ricadere sino a che l'alcool passava incolore; l'operazione durò circa 4 ore.

Il prodotto rimasto indisciolto si presenta sotto forma di una massa amorfa che dà una polvere bruna. Pesava circa 6 grammi. Riscaldata su lamina di platino, rigonfia ed annerisce mandando fumi che arrossano un fucello di abete bagnato con acido cloridrico; riscaldata sul fondo di un tubo da saggio, dà fumi che si condensano in gocce giallo-brune che hanno odore di ammoniacca e di basi piridiche. Insolubile nei vari solventi, si scioglie

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti (1912), 1° sem., pag. 619.

invece con facilità negli alcali e nell'ammoniaca. Una porzione del prodotto venne triturrata con poco alcool, posta su filtro e trattata su filtro stesso con soda diluitissima; il liquido che passa, intensamente colorato in bruno, venne filtrato nuovamente e quindi acidificato con acido solforico diluito, adoperando il metilorange come indicatore. Il prodotto bruno che si è separato venne lavato con molta acqua, seccato su acido solforico, triturrato e poi tenuto in essiccatore fino a costanza di peso.

gr. 0.1627 di sostanza diedero gr. 0.3471 di CO<sub>2</sub> e gr. 0.0708 di acqua;  
" 0.1618 " " c.c. 21 di azoto a 14° 2 e 750 mm.

In 100 parti:

C	58.18
H	4.87
N	15.22

Come si vede, la composizione ed i caratteri di questa sostanza si accostano molto a quelli precedentemente descritti. Naturalmente noi non vogliamo azzardare ipotesi che sarebbero per lo meno premature; ci limiteremo quindi ad accennare che la formazione di questo pigmento colorato per azione dell'ossigeno e della luce sul pirrolo forse non è estranea all'imbrunimento che subisce la pelle sotto l'influenza dei raggi solari.

Si intende che noi non ci siamo dati cura di studiare anche i prodotti cristallini che contemporaneamente si formano, giacchè tale ricerca non presentava per noi interesse.

Una volta esaminati così sommariamente i derivati che fornisce il pirrolo, sarebbe stato nostro desiderio di sottoporre allo stesso trattamento anche gli omologhi del pirrolo, allo scopo di determinare l'influenza che la posizione ed il numero dei sostituenti esercitano sulla natura dei prodotti che si formano.

Ma anche qui le ricerche rimasero incomplete perchè non avevamo a nostra disposizione (e ci mancò anche il tempo per preparare) i derivati monometilati; dovemmo perciò limitarci allo studio dei due dimetilpirroli, lo asimmetrico e quello simmetrico, che ottenemmo dall'etere acetacetico secondo le prescrizioni date dallo Knorr.

Grammi 5 di *2-4-dimetilpirrolo*, diluiti con 50 c.c. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 12.5 di peridrol, raffreddando con ghiaccio; il colore del liquido passò presto al giallo aranciato, e dopo un paio d'ore, era rosso-bruno intenso. Il mattino seguente non aveva sensibilmente mutato, non precipitava per aggiunta di acqua e nemmeno con solfato sodico. Trascorso qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol e si evaporò in capsula a b. m. Il colore passò al giallognolo, e la sostanza non tardò a rapprendersi, per raffreddamento, in una massa cristallina che venne raccolta su filtro e lavata con qualche goccia d'acqua. Ricristallizzata

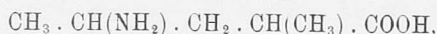
un paio di volte con acqua bollente e finalmente una volta al benzolo, si presenta sotto forma di cristalli incolori che, asciugati in stufa a 90°, fondono a 138° con sviluppo gassoso, che verso 160° diventa tumultuoso. All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0.1764 di sostanza diedero c.c. 15.4 di azoto a 9°7 e 749 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
N	10.39	10.68

La soluzione alcalina del composto, trattata con poco solfato di rame, si colora intensamente in azzurro. Evidentemente si tratta dell'amminoacido, ancora sconosciuto,



formatosi in seguito ad apertura dell'anello pirrolico. Lo sviluppo gassoso, che si osserva quando si fonde, è dovuto senza dubbio a perdita di acqua, con formazione della corrispondente anidride.

Il 2-5-dimetilpirrolo venne sottoposto allo stesso trattamento e nelle medesime condizioni; per 5 gr. di pirrolo si adoperarono gr. 10 di peridrol. Il mattino seguente il liquido ha assunto un colore bruno-rossastro, e dopo due giorni, venne diluito con acqua, ma non si separò nessuna sostanza. Aggiungendo solfato sodico, si ebbe invece una resina rosso-bruna, che non venne studiata.

Ne segue che nessuno dei due dimetilpirroli esaminati fornisce composti che presentino analogia col nero di pirrolo.

Per trattamento dell'*α*-metilindolo con peridrol in soluzione acetica si ebbe un prodotto che, purificato dall'alcool, si presenta in cristalli gialli che fondono verso 208°. È identico al composto preparato dal Plancher per ossidazione dell'*α*-metilindolo con soluzione eterea di acqua ossigenata (1).

gr. 0.1803 di sostanza diedero cc. 15.8 di azoto a 14° e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O
N	10.23	10.14

Anche l'*indolo*, a parità di condizioni, dà un composto che rassomiglia al precedente e che non esaminammo ulteriormente, essendosi il prof. Plancher riservato lo studio di tali sostanze. Anche in questo caso a noi bastava di aver stabilito che questi due indoli forniscono prodotti che, almeno nell'aspetto, non hanno analogia col nero di pirrolo.

(1) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 453.