

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 aprile 1918.

A. RÒITI, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra i neri di pirrolo.* Nota del Socio A. ANGELI.

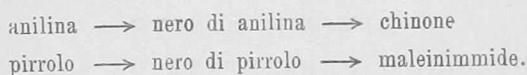
Nelle precedenti comunicazioni sopra questo argomento ⁽¹⁾ mi sono limitato ad accennare alle materie coloranti che si ottengono dal pirrolo per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica. Probabilmente questo è il processo che più rassomiglia alla formazione delle melanine naturali.

Si comprende però subito che il pirrolo doveva essere in grado di dare materie coloranti anche quando si opera in altre condizioni, ed alcune esperienze che ho recentemente eseguite hanno dimostrato che questa sostanza, per azione della maggior parte degli ossidanti, può fornire prodotti intensamente colorati, per lo più in nero ed in bruno; alcuni si sciolgono facilmente negli alcali, altri invece sono insolubili. In ogni caso, da quanto finora ho potuto constatare, si formano quando si opera in soluzione acida. Così, se ad una soluzione di pirrolo in acido acetico si aggiunge una soluzione di bicromato di potassio, precipita subito una polvere nerissima; l'esperienza si può anche eseguire impregnando un tessuto di cotone con la soluzione acetica di pirrolo e poi passandolo in un bagno di bicromato; il tessuto rimane tinto in nero ed il colore è stabilissimo al sapone ed alla luce. Il

(¹) Questi Rendiconti, vol. 24 (1915), 2° sem., pag. 3; ibid. vol. 25 (1916); 1° sem., pag. 761.

processo rammenta assai l'analogia colorazione che si ottiene ossidando i sali di anilina. La polvere nera, raccolta su filtro e poi lavata accuratamente con acqua, contiene cromo; a contatto con acido solforico diluito, il cromo in parte si scioglie e colora il liquido in verde; la polvere nerissima rimane però sempre indisciolta ed anche dopo averla lasciata un paio di giorni in presenza di acido contiene ancora cromo. Non è improbabile che almeno una parte del metallo sia combinata alla materia colorante per formare uno di quei sali complessi che si chiamano lacche.

Il prodotto nero, per ulteriore azione di bicromato ed acido solforico diluito, passa facilmente in soluzione; estraendo con etere si ottiene maleinimide, identica a quella preparata da Plancher. Ciò dimostra dunque che nella molecola della materia colorante sono contenuti ancora residui pirrolici; ancora non è nota la sua composizione nè la sua struttura, ma tenendo presente che la maleinimide si può considerare come il chinone corrispondente al pirrolo, ne segue la rimarchevole analogia:

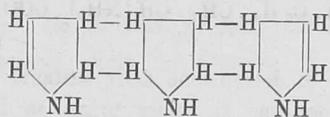


Come si è già detto il nero ottenuto dal pirrolo per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, per azione ulteriore dello stesso ossidante fornisce imide succinica. È facile comprendere per quale ragione i due ossidanti conducano rispettivamente a derivati maleici ovvero succinici.

Materie coloranti analoghe, oltre che dalle soluzioni acetiche, si ottengono anche ossidando le soluzioni di pirrolo in acido solforico diluito. Questo è un fatto importante perchè, come hanno dimostrato le ricerche di Dennstedt, il pirrolo per azione degli acidi minerali si trasforma in polimeri. Io ho potuto constatare che tanto il tripirrolo come anche la base amorfa che assieme a questo si forma, forniscono entrambi precipitati neri quando vengano trattati con bicromato, in presenza di acido solforico diluito. Ma se prima di aggiungere il bicromato, le soluzioni solforiche si trattano con eccesso di acetato sodico, non si ha subito colorazione; solamente dopo qualche giorno si ha un poco di precipitato nero.

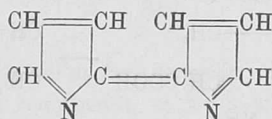
La soluzione limpida di pirrolo in acido solforico diluito, per aggiunta di acqua ossigenata diventa verdognola e dopo circa un'ora incomincia a separarsi una polvere nera; questo nero non si scioglie in potassa diluita. Anche con cloruro ferrico si forma materia colorante. Il rosso di pirrolo si colora del pari in nero con bicromato ed acido solforico diluito. Questi fatti presentano uno speciale interesse perchè dimostrano che la formazione dei neri di pirrolo molto probabilmente è preceduta da un processo di polimerizzazione della molecola del pirrolo, che si compie in modo più o meno rapida a seconda dei reattivi che si impiegano.

Ancora non è nota la costituzione del tripirrolo di Dennstedt: in ogni caso la struttura che egli assegna al suo prodotto (1):



apparisce assai poco probabile e fra altro non lascia comprendere come da questa sostanza si possa avere facilmente pirrolo ed indolo. È invece più verosimile che almeno una parte delle molecole del pirrolo sieno riunite fra di loro per mezzo di soli due atomi di carbonio, nello stesso modo che due molecole di indolo forniscono i derivati dell'indaco.

Prodotti contenenti le catene:



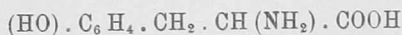
dovrebbero già incominciare ad essere colorati per conto loro e la presenza di tali anelli spiegherebbe come anche queste sostanze possono fornire derivati del pirrolo ovvero, a seconda degli ossidanti che si impiegano, le immidi maleica e succinica. Io ho tentato di trattare le soluzioni di pirrolo, p. es., con perossido di piombo, come si ossida l'indaco a deidroindaco; si hanno sostanze brune, ma ancora non sono riuscito ad ottenere prodotti definiti. Ciò naturalmente non esclude che anelli pirrolici possano essere congiunti anche in altro modo; p. es., da catene di quattro atomi di carbonio, dovute ad aldeide succinica che può formarsi in seguito ad idrolisi dell'anello pirrolico. Le aldeidi, come è noto da lungo tempo ed anche i nitrosoderivati, come ho fatto vedere io (2), reagiscono con tutta facilità sopra i pirroli e gli indoli; il cosiddetto rosso di pirrolo molto probabilmente ha una tale origine.

Come si è già accennato, Fr. Samuely per spiegare la formazione delle melanine ammette che dalla molecola albuminoide si separi in una prima fase un composto ciclico, e come hanno reso probabile le mie esperienze questo composto potrebbe essere il pirrolo; è noto che i derivati del pirrolo sono diffusi negli organismi e basti pensare alla prolina, l'acido α -pirrolidin-carbonico riscontrato da Emilio Fischer fra i prodotti di idrolisi delle sostanze proteiche.

(1) Dennstedt e Voigtländer, Berliner Berichte, 27 (1894), pag. 478.

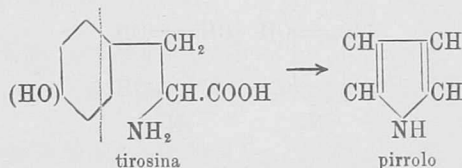
(2) Questi Rendiconti, vol. 17 (1908), I, pag. 697.

Naturalmente ciò non toglie che in alcuni casi il pirrolo possa anche avere altra origine. Si sa infatti che la tirosina:



che è un altro prodotto di demolizione delle sostanze proteiche, per azione della tirosinasi e dell'ossigeno si colora prima in rosso, poi in bruno e finalmente si separa un prodotto nero, una melanina, mentre il liquido sovrastante rimane perfettamente incolore.

Non riesce difficile intendere come anche dalla tirosina, per azione di fermenti ossidanti, nelle opportune condizioni, possano prendere origine derivati del pirrolo; in questo amminoacido, infatti, l'anello benzolico contiene un ossidrile in posizione para ed è noto come la presenza di questo gruppo favorisca grandemente l'ossidazione e perciò la demolizione dell'intero anello aromatico:



Ciò troverebbe una conferma nel fatto che la presenza di tirosinasi accompagna spesso la formazione di tali materie coloranti; la formazione dell'inchiostro di seppia, dei colori neri dei tumori dei cavalli, del succo delle patate e del sangue degli insetti, la colorazione bruna del pane, sono tutte dovute all'azione di questo fermento (1).

Io non ho avuto finora l'opportunità e tanto meno i mezzi a mia disposizione per studiare l'azione delle ossidasi sopra il pirrolo ed i suoi derivati; ho dovuto perciò limitarmi a constatare che bagnando con questa sostanza sezioni fresche di patate (2), dopo qualche tempo si nota la comparsa di intense colorazioni brune e nere.

(1) A. Bach, *Die langsame Verbrennung und die Oxydationsfermente* (E. Abderhal-den, Fort. d. Naturwiss. Forschung. Berlin, 1910, vol. I, pag. 109).

(2) L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*. Stuttgart, 1914, pag. 631.