

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVII.

1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1920

Chimica. — *Ricerche sopra i neri di pirrolo.* Nota del Socio
A. ANGELI e di CORRADO LUTRI.

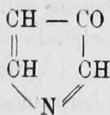
Tutte le numerose esperienze, finora eseguite allo scopo di sottoporre i neri di pirrolo ad un processo di demolizione graduale della loro molecola e pervenire così a frammenti la cui natura potesse fornire un criterio sul modo con cui sono riuniti fra di loro i residui pirrolici in queste interessanti sostanze, finora non hanno condotto a risultati soddisfacenti. Come ossidanti vennero impiegati il permanganato, l'acido cromico, l'acqua ossigenata ecc., ma in ogni caso, se si limita la quantità di ossidante, si ottengono prodotti meno colorati ma che poco differiscono nel loro comportamento dai composti di partenza; ovvero, impiegando una quantità maggiore di reattivo, si arriva per lo più, assieme con molto acido ossalico, a piccole o piccolissime quantità di sostanze troppo semplici e che perciò non hanno grande significato per il caso che ci riguarda o che tutto al più accennano solamente alla presenza di un grande numero di doppi legami: acido succinico, imide succinica, imide maleica ovvero acidi che fondono con sviluppo gassoso (probabilmente anidride carbonica) ed i cui vapori colorano intensamente in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Questo fatto rende solamente probabile che si tratti d'acidi pirrolici⁽¹⁾.

A risultati migliori non sono pervenuti coloro che hanno studiato le melanine naturali; come è noto, Nencki ottenne pirrolo, acido succinico, formico, anche in questo caso assieme con acido ossalico; per questa ragione, uno di coloro che si sono maggiormente occupati di questo argomento, il prof. Fr. Samuely, ha detto che la chimica delle melanine è « la chimica delle rinunzie » (die Chemie der Entsagungen), tanto i risultati sono stati scarsi e poco incoraggianti. Riservandoci di ripetere i tentativi sopra quantità maggiori di materiale ed anche di provare l'ossidazione e riduzione elettrolitiche, dato che lo studio diretto di queste sostanze si presenta irto di tante difficoltà, abbiamo cercato per ora di seguire una via laterale, tale però che permettesse egualmente con una certa probabilità di stabilire in quale modo i residui pirrolici sono congiunti fra di loro ed anche di formarsi una idea, almeno approssimata, del numero di tali residui che concorrono alla formazione di queste complicate sostanze.

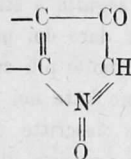
È molto probabile che nella formazione di questi prodotti, in una prima fase, almeno una parte delle molecole del pirrolo assumano ossigeno per

(¹) Sopra altre sostanze che possono dare questa reazione: K. Spiro, *Zeit. für analyt. Chemie*, 44, (1905), 134.

dare origine a composti carbonilici e forse anche ossidrilati, aventi carattere chinonico. Come una esperienza diretta ha dimostrato, non sembra, almeno per ora, verosimile che si formi imide maleica, la quale in questo caso è la prima che si affaccia alla mente; invece si potrebbe fra altro pensare ad un termine



che rappresenterebbe quasi un metachinone. Ancora molti anni or sono uno di noi ⁽¹⁾ ha descritto un prodotto contenente l'anello:



e che rassomiglia in modo straordinario, nel suo comportamento, ai chinoni; le ricerche sopra questo argomento sono state recentemente confermate ed estese da P. Pfeiffer ed allievi ⁽²⁾. Non è escluso infine che possa trattarsi anche di polimeri dovuti alla unione di due ovvero tre anelli pirrolici, ed ancora quattro anni or sono venne isolata una di queste sostanze dalle acque madri del nero di pirrolo ⁽³⁾. Però anche lo studio diretto dei prodotti di ossidazione graduale del pirrolo è ostacolato, oltre che dalle difficoltà sperimentali, anche dai bassi rendimenti dei prodotti che per tale mezzo si possono ottenere. Per questa ragione, invece di usare i soliti reattivi che conducono quasi sempre al nero di pirrolo, siamo ricorsi all'impiego di un prodotto che non solo poteva agire da ossidante, sebbene in modo più blando e più netto, ma tale che eventualmente esso pure potesse partecipare, assieme col pirrolo, alla formazione di materie coloranti analoghe ai neri di pirrolo.

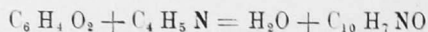
A tale scopo noi siamo ricorsi al benzochinone, sebbene anche in questo caso le probabilità di riuscita si presentassero poco promettenti, giacchè lo studio dell'azione dei chinoni e di alcuni dichetoni sul pirrolo era stata eseguita ancora molti anni or sono, senza che mai nella letteratura avessimo potuto trovare un cenno a prodotti aventi i caratteri dei neri di pirrolo. Victor Meyer, nel corso delle sue classiche ricerche sul tiofene, aveva osservato che questa sostanza può dare facilmente, con alcuni composti carboni-

⁽¹⁾ A. Angeli e F. Angelico, questi Rendiconti, 15, (1907), II, pag. 761.

⁽²⁾ P. Pfeiffer, Berichte, 45, (1912), pag. 1821 e seg.

⁽³⁾ Angeli e Alessandri, questi Rendiconti, 24, (1916), 1° sem., pag. 772.

lici, dei prodotti colorati; ed in seguito ha cercato di estendere la reazione anche ai derivati del pirrolo⁽¹⁾. Egli ha trovato infatti che composti dicetonicici e pirrolo, sciolti in acidi diluiti, danno facilmente materie coloranti; trovò pure che il pirrolo reagisce con la soluzione acquosa di chinone, per dare un prodotto violetto, ma che si altera con somma facilità. Secondo lo stesso autore, il chinone agisce anche sulla soluzione di pirrolo in acido solforico diluito per dare un precipitato verde scuro, insolubile in etere; egli accenna pure che il contenuto di azoto della sostanza (8,6%) potrebbe far pensare ad un prodotto di condensazione formatosi secondo l'eguaglianza



che richiede 8,9% di azoto. Ma una reazione di questo genere oggi è da escludersi senz'altro, giacchè in seguito è stato dimostrato che il pirrolo si scioglie negli acidi minerali per dare dei polimeri; la sostanza verde deve quindi rappresentare un prodotto molto più complicato e di tutt'altra natura.

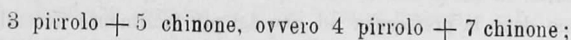
Le osservazioni, che abbiamo fatte noi nel caso del pirrolo e chinone, sono alquanto diverse da quelle descritte da Victor Meyer. Noi abbiamo trovato infatti che il pirrolo, in presenza di acqua, reagisce con grande rapidità sul chinone; il liquido si colora dapprima in bruno rossastro e poi non tarda a separarsi una polvere amorfa, nerissima, che ha grande rassomiglianza con i neri di pirrolo e con le melanine. Una sola goccia di pirrolo in qualche centinaio di cent. cub. di acqua, per aggiunta di una traccia di chinone, dopo qualche ora dà un liquido intensamente colorato in rosso bruno; senza dubbio si tratta di soluzioni colloidali, e per riflessione presentano in modo marcato il fenomeno di Tyndall. Queste soluzioni si mantengono per lunghissimo tempo colloidali.

La reazione si compie anche in soluzione alcoolica, eterea e, sebbene in modo più lento, anche con benzolo umido. Dalle acque madri si ricavano notevoli quantità di idrochinone, e ciò dimostra che si è compiuto un processo correlativo di ossidazione e riduzione. Noi per ora non abbiamo esaminato tutti i vari prodotti che si formano in queste reazioni; ci siamo limitati a studiare i meno solubili: questo fu il solo criterio che ci potè servire di guida, e senza essere perciò ancora sicuri che essi rappresentino composti unici. Esaurendo il prodotto della reazione, dopo di averlo lavato con acqua, per mezzo di alcool a ricadere per molte ore di seguito, si ottiene come residuo una sostanza nera; essa non fonde, ma per riscaldamento manda vapori che colorano in rosso il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; si scioglie negli alcali caustici con intensa colorazione nero bruna, ma non nei carbonati alcalini: ciò rende probabile che contenga assidrili fenici.

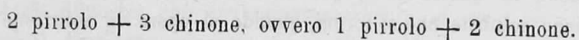
(1) Berichte, 16, (1883), pag. 2974.

Il suo modo di formazione (che, come si è detto, avviene anche in soluzione acquosa diluitissima) la comparsa di idrochinone e la sua composizione, non solo dimostrano che il chinone è stato il reattivo che ha agito da ossidante, ma rendono altresì molto probabile che il chinone stesso abbia preso parte alla formazione della materia colorante.

L'analisi infatti dimostra che la sostanza contiene più carbonio e molto meno azoto che non i neri di pirrolo. Fra tutte le numerose formole che si possono calcolare dai dati ottenuti, sarà naturalmente da darsi la preferenza a quelle che per ogni atomo di azoto contengono quattro atomi di carbonio pirrolici e per ogni due atomi di ossigeno i sei atomi di carbonio dell'anello benzolico. In base a queste considerazioni risulta molto probabile che il processo di formazione di questa sostanza si sia compiuto secondo una delle seguenti forme:



meno probabile è il caso



Anche il nero di anilina, come è noto, risulta formato da otto anelli chinonici; però in questo caso particolare l'unione dei residui aromatici è effettuata da atomi di azoto. Ciò dimostrerebbe che i nuovi prodotti colorati, come d'altra parte era da aspettarsi, sono da considerarsi come polichinonidici e gli anelli deriverebbero in parte dal pirrolo ed in parte dal benzolo; è probabile inoltre che anche la molecola dei neri di pirrolo sia dello stesso ordine di grandezza.

Questa constatazione fornisce indirettamente una risposta ad una questione che qualche anno fa è stata posta da Otto von Fürth⁽¹⁾. Egli dice: « compito dell'ulteriore ricerca è quello di stabilire quali dei composti ciclici derivanti dalla molecola delle proteine hanno la parte più importante nella formazione delle melanine ed inoltre di stabilire se anche altri gruppi possono prendere parte al processo ». I nostri studii precedenti hanno reso probabile che nella formazione di questi pigmenti colorati spetti al pirrolo la parte più importante; le presenti ricerche dimostrano che anche altri gruppi, quelli aromatici, possono prendere parte alla reazione.

Sebbene la composizione delle melanine naturali renda poco probabile questa seconda possibilità, tuttavia la comparsa di altri pigmenti neri o bruni, a basso tenore di azoto, e che danno la reazione dei derivati pirrolici e la frequenza con cui si rinvencono in natura derivati chinonici o fenolici (p. es. è noto che il chinone stesso si forma anche durante la fermentazione

⁽¹⁾ *Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie* (Lipsia, 1912), vol. I, pag. 539.

dell'erba fresca; ved. Emmerling, *Berichte* 30, 1870) non escludono che nella formazione di tali prodotti, dovuta per lo più a processi enzimatici, concorrano anche altri anelli diversi dai pirrolici.

Dall'assieme dei fatti finora conosciuti appare molto verosimile che anche le melanine rappresentino uno di quegli edifizii complicati che la natura costruisce per mezzo di termini molto semplici e spesse volte identici o molto simili fra di loro, quali sarebbero i polisaccaridi, i polipeptidi, i politerpeni, la gomma elastica ecc. Nel caso particolare del pirrolo, la sua tendenza a polimerizzarsi forse in parte è dovuta anche al fatto che questa sostanza, al pari dei butadieni, nella sua molecola contiene due doppi legami coniugati.

Naturalmente non abbiamo mancato di prendere in esame anche un chinone sostituito, in modo che la sua capacità di reagire fosse limitata; e come tale abbiamo dato la preferenza ad uno dei più facilmente accessibili, l'1-4-naftochinone. Come era da prevedersi, esso pure reagisce facilmente col pirrolo, ed anche in questo caso, per ora, abbiamo esaminato solamente il prodotto meno solubile che si forma, quando si opera in soluzione alcoolica. data la minore solubilità del chinone in acqua: aghettini neri violacei e nelle acque madri si rinviene idronaftochinone. Le analisi rendono probabile che si tratti di un prodotto di condensazione fra

1 mol. pirrolo e 3 mol. naftochinone.

Il pirrolo reagisce facilmente anche con l'isatina⁽¹⁾; il derivato che in tal modo si forma è stato studiato più tardi da Liebermann e Krauss⁽²⁾, secondo i quali si deve considerare come un prodotto di condensazione di

2 mol. pirrolo e 2 mol. isatina,

e confermando così quanto avevano trovato Ciamician e Silber.

Siccome i pirroli sostituiti, finora presi in esame⁽³⁾, per ossidazione non hanno fornito i neri corrispondenti, per il momento abbiamo giudicato superfluo di estendere lo studio anche a queste sostanze. La presenza di sostituenti sembra che anche in questo caso limiti la loro capacità a reagire; infatti da alcune esperienze di Möhlau e Redlich⁽⁴⁾ risulta che da α -metilindolo e chinone si ottiene il metilindilchinone, mentre invece, impiegando 2-5-dimetilpirrolo e 2-5-metilfenilpirrolo, sembra che si ottengano prodotti nei quali il gruppo pirrolico riunisce due anelli chinonici. Le due sostanze presentano caratteri molto diversi da quella finora avuta dal pirrolo: così, dal

(1) Ciamician e Silber, *Berichte* 17, (1884), 142.

(2) *Berichte*, 40, (1907), 2492.

(3) Angeli e Alessandri, *Gazzetta chimica*, 46, (1916), II, 298.

(4) *Berichte*, 44, (1911), 3605.

breve cenno che ne fanno gli autori, il derivato dimelitico è cristallino e molto solubile in acido acetico; quello metilfenilico è solubile, con colorazione violetta, anche in alcool etilico, dal quale venne purificato.

Sebbene la struttura della maggior parte di questi prodotti non sia ancora ben chiarita, resta però stabilito il fatto che l'anello pirrolico, oltre che unirsi con sè stesso (uno dei casi più semplici e più comuni sarebbe rappresentato dall'indaco e dall'indirubina), ha altresì la facoltà di congiungersi ad un numero variabile di composti carbonilici, per dare prodotti che per lo più sono tutti intensamente colorati.

Pirrolo e benzoquinone. — Si sospendono in circa 150 c. c. d'acqua gr. 6,4 di chinone ed al liquido si aggiungono, agitando, gr. 2,5 di pirrolo. Il liquido passa rapidamente dal giallo al bruno ed al nero e, dopo breve tempo, la polvere di chinone ha assunto un colore nerissimo. Nel domani il liquido è colorato in violaceo ed il prodotto si raccoglie sul filtro alla pompa e si lava con acqua e con poco alcool; secco a b. m. pesa circa 5 grammi. Si esaurisce con alcool, che in principio passa intensamente colorato in nero bruno (e ciò dimostra che contemporaneamente si sono formati anche dei neri solubili di questo solvente); dopo circa 10 ore il liquido ricade incolore e si sospende l'operazione. Le acque di lavaggio cedono, per estrazione con etere, notevoli quantità di idrochinone. Rimane indietro una polvere che per riscaldamento non fonde e manda vapori che colorano in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. È insolubile nei carbonati alcalini e si scioglie in potassa con intensa colorazione nero bruna. È insolubile in tutti gli ordinari solventi e rassomiglia molto ai neri di pirrolo ed alle melanine.

Per l'analisi la sostanza venne seccata a 100°-105° fino a peso costante (1).

gr. 0,2525 di sostanza diedero gr. 0,6409 di CO₂ e gr. 0,0660 di H₂O.
 " 0,1870 " " 0,4741 " " 0,0483 "
 " 0,1275 " " c. c. 6,4 di azoto a 7° e 760 mm.

In 100 parti:

C	69,22	69,14	—
H	2,90	2,86	—
N	—	—	6,11

Calcolato per	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₁₀	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₁₀	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₁₄
C	69,52	69,32	69,32
H	2,62	2,88	2,78
N	5,79	5,77	5,58

(1) Esterno i più sentiti ringraziamenti al ch.mo prof. Guido Cusmano che ha eseguito nel laboratorio di Firenze tutte le analisi che si riferiscono alla presente Nota.

In un'altra preparazione si sono presi per 5 gr. di chinone gr. 1,5 di pirrolo, vale a dire una quantità un poco inferiore di quest'ultimo, e, invece di operare a freddo, si è riscaldato per qualche istante a b. m. Il prodotto, lavato con acqua e poi seccato, venne esaurito prima con etere che si colora in violetto, al fine con alcool che esporta, come nel caso precedente, molta sostanza colorata in nero bruno. Si seguiva fino a che il liquido ricade incolore, ed il residuo venne sciolto in potassa molto diluita e riprecipitato con acido acetico.

All'analisi diede i seguenti numeri i quali differiscono poco dai precedenti (e ciò dimostra che la soluzione alcalina, in presenza dell'ossigeno dell'aria, non si è sensibilmente alterata)⁽¹⁾:

gr. 0,2280 di sostanza	diedero	gr. 0,5748 di CO ₂	e	gr. 0,0575 di H ₂ O
" 0,2044		" 0,5160	"	" 0,0524

Da cui in 100 parti:

C	68,75	68,85
H	2,80	2,84

A parità di condizioni, sembra che l'indolo non reagisca col chinone.

Pirrolo e naftochinone. — Grammi 4 di naftochinone, sciolti in alcool e lievemente riscaldato, vennero trattati con gr. 2 di pirrolo ed il liquido si mantiene tiepido per qualche ora allo scopo di evitare la separazione del chinone; il colore dal giallo passa al bruno, e nel domani ha assunta una tinta violetta intensa. Contemporaneamente si sono separati aghettini d'un colore viola nero. Dopo qualche giorno, vennero raccolti su filtro e lavati con alcool. È pochissimo solubile negli ordinari solventi, che a caldo si colorano in violaceo. Riscandandone una piccola quantità sul fondo di un tubo da saggio, esso subisce un principio di fusione e nello stesso tempo manda vapori che arrossano il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Viene facilmente decomposto a caldo dalla soluzione di potassa, con formazione di un prodotto aranciato, pochissimo solubile negli ordinari solventi.

gr. 0,1749 di sostanza	diedero	gr. 0,4993 di CO ₂	e	gr. 0,0610 di H ₂ O
" 0,1205	"	" 0,3437	"	" 0,0421
" 0,0785	"	c. c. 2 di azoto	a 7° e 757 mm.	

Da cui in 100 parti:

C	77,85	77,78	—
H	3,87	3,88	—
N	—	—	3,09

(¹) A questo riguardo però abbiamo notato il fatto curioso che la sostanza, una volta riprecipitata e secca, non si ridiscioglie più negli alcali.

Per un composto $C_{34}H_{19}NO_5$ (¹), derivato da una molecola di pirrolo e 3 di naftochinone, si calcola:

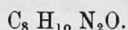
C	78,31
H	3,64
N	2,69

Pirrolo e naftochinone agiscono lentamente a freddo, anche in assenza di solventi; non abbiamo ancora esaminati i prodotti che in tal modo si formano, e ci siamo limitati a constatare che la massa, d'un viola scuro e che manda odore di isonitrile, contiene anche in questo caso naftoidrochinone.

Ossidazione del pirrolo. — Venne impiegata una quantità di peridrol Merck inferiore a quella che si adopera per la preparazione dei neri del pirrolo.

Alla soluzione di 5 gr. di pirrolo in circa 50 c. c. di acido acetico glaciale vennero aggiunti 5 gr. di peridrol e si lasciò per una settimana, alla temperatura invernale. Trascorso questo tempo il liquido, fortemente colorato in bruno ed appena torbido, si trattò dapprima con soluzione di carbonato sodico e poi con eccesso di carbonato in polvere. Si filtra per eliminare una polvere nera, un nero di pirrolo, che si è separato per tale trattamento e che pesa gr. 1,3; ed il liquido limpido, e colorato in giallognolo, viene estratto ripetutamente con etere che prima è stato distillato sopra potassa. Si ottengono così gr. 0,6 di prodotto che viene purificato ricristalizzandolo un paio di volte dal benzolo bollente. Si presenta sotto forma di aghi splendidi, quasi incolori, che fondono verso 136° in un liquido giallognolo; a temperatura più elevata, verso 200°, ed all'aria, il liquido diventa nero e manda vapori che colorano intensamente in rosso il fuscello di abete bagnato con acido cloridrico.

All'analisi diede numeri che concordano abbastanza bene con quelli richiesti dalla formola



gr. 0,1408 di sostanza diedero gr. 0,3304 di CO_2 e gr. 0,0830 di H_2O
 " 0,1067 " " c. c. 16,5 di azoto a 10° e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	63,99	64,00
H	6,54	6,66
N	18,61	18,66

(¹) Ci sembra assai poco probabile il caso che possa trattarsi di un prodotto di addizione di idronaftochinone ad un derivato chinonico, come avviene nei chinidroni.

La piccola quantità di prodotto, e forse non perfettamente puro, che avevamo a nostra disposizione, non ci ha permesso di eseguire anche una determinazione di peso molecolare; lo faremo appena potremo avere altro pirrolo. Però altre formole, contenenti meno idrogeno ma più complicate, ci sembrano poco probabili, data la temperatura relativamente bassa cui fonde la sostanza ⁽¹⁾.

Il prodotto ingiallisce facilmente alla luce, e la sua soluzione acquosa ha un comportamento molto simile a quello del pirrolo stesso. Con qualche goccia di acido solforico diluito ed una traccia di bicromato, si colora prontamente in bruno e dopo qualche ora deposita una polvere nerissima. Con acido nitroso assume dapprima una colorazione gialla e poi separa del pari polvere nera. Lo stesso fa con percloruro di ferro. Con una traccia di nitroprussiato e potassa dà una magnifica colorazione violetta che, per trattamento con acido acetico, passa all'azzurro intenso; è questa la reazione di Thormählen per alcuni derivati dell'indolo, ma, come io ho fatto vedere ⁽²⁾, essa viene presentata in modo spiccato soprattutto dal pirrolo.

La soluzione alcoolica resiste più di un minuto al permanganato.

Evidentemente si tratta di uno dei primi termini di ossidazione del pirrolo: ma, come abbiamo già detto, gli scarsi rendimenti e la mancanza di prodotti non ci hanno permesso di studiarlo in modo più approfondito.

Comunichiamo con tutto riserbo i risultati di queste esperienze di carattere più che altro preliminare ed orientativo e che perciò attendono la conferma dagli altri studi che abbiamo in corso di esecuzione.

⁽¹⁾ Come è noto, l' α -metilindolo, per lo stesso trattamento, fornisce un prodotto nel quale due atomi di idrogeno di due molecole dell'indolo sono sostituiti da un atomo di ossigeno, ed identico al composto avuto in modo analogo da Plancher [Questi Rendiconti, 20, (1911), 1° sem., 453].

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 27 (1918), I. pag. 1.