

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

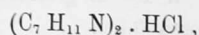
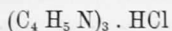
1893

Chimica. — *Sulle proprietà basiche dei pirroli*. Nota del Corrispondente GIACOMO CIAMICIAN e di C. U. ZANETTI.

« Le proprietà basiche del pirrolo e dei suoi derivati sono state recentemente oggetto di discussione (1), perchè la poca tendenza di questi corpi a combinarsi con gli acidi, ha servito di punto di partenza ad una ipotesi secondo la quale nel pirrolo e nei composti ad esso affini, l'atomo d'azoto imminico sarebbe impegnato per cinque valenze.

« Prima di sottoporre ad un severo esame l'opportunità di tale ipotesi abbiamo creduto necessario determinare sperimentalmente se ed in quali condizioni i derivati del pirrolo sono in grado di formare composti salini con gli acidi.

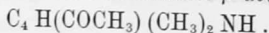
« Si sa che i pirroli in genere vengono trasformati dagli acidi inorganici energici in prodotti resinosi, i quali sono con ogni probabilità dei polimeri molto complessi. La tendenza a polimerizzarsi è comune a tutti i derivati del grande gruppo furanico senza essere però una peculiare proprietà di questi corpi, perchè è noto come molti composti non saturi appartenenti ad altri gruppi di materie organiche la possiedano ugualmente. Facendo agire sui pirroli l'acido cloridrico con le debite cautele, p. es. in soluzione di etere assoluto, Dennstedt ha potuto dimostrare rigorosamente la produzione di composti polimeri, ottenendo i *cloridrati del tripirrolo*, del *diisopropildipirrolo* e di altri ancora



i quali composti segnano, per così dire, un primo stadio di polimerizzazione, che conduce in fine alle resine del rosso di pirrolo.

« Per arrivare alla soluzione del nostro quesito ci sembrò prima di tutto necessario evitare quei derivati del pirrolo, che vengono facilmente resinificati dagli acidi e che hanno tendenza a trasformarsi in polimeri. Abbiamo scelto perciò i *pirrilmetilchetoni*, in cui i gruppi acetilici danno al nucleo pirrolico stabilità e resistenza agli acidi.

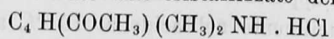
« Il nostro compito ci venne agevolato da una interessante osservazione del prof. Magnanini. Studiando l'azione dell'ammoniaca su quell'acido, che si forma dal levulinico per trattamento con anidride acetica, egli scoprì un nuovo derivato del pirrolo, a cui, in seguito a recenti esperienze (2), attribuisce a ragione la struttura dell'*α'-dimetil-β-acetilpirrolo*:



(1) Vedi Bamberger, Berichte, 24, 1758; Ciamician, Ibid. 24, 2122; Bamberger L. Annalen, 273, 373.

(2) Questi Rendiconti, serie 5ª, II, (1 semestre), pag. 273.

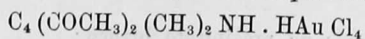
Questo pirrolo dà un *cloridrato* ben cristallizzato della formola:



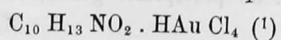
poco solubile nell'acqua, il quale, sebbene venga da un eccesso di questa scisso per idrolisi, dà in soluzione cloridrica un *cloroaurato cristallino*.

« In seguito a questa osservazione abbiamo tentato di salificare alcuni altri acetilpirroli e ci siamo completamente riusciti. La descrizione della parte sperimentale che si riferisce alla preparazione ed alle analisi di questi sali si trova in altra Nota; qui riporteremo soltanto le formole dei *cloroaurati* che si poterono sottoporre ad analisi:

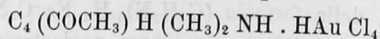
*Cloroaurato dell' $\alpha\alpha'$ -dimetil- $\beta\beta'$ -diacetilpirrolo:*



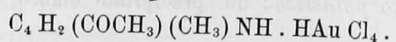
*Cloroaurato dell' $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha'\beta$ -diacetilpirrolo:*



*Cloroaurato dell' $\alpha\beta'$ -dimetil- $\alpha$ -acetilpirrolo:*



*Cloroaurato di omoacetilpirrolo:*



Tra gli acetilpirroli merita speciale menzione il primo, preparato da uno di noi (Z.) <sup>(2)</sup> del tetraacetiletane, perchè dotato di proprietà insolite nei derivati pirrolici. Stabile al grado di sciogliersi senza alterazione profonda negli acidi cloridrico e bromidrico fumanti esso dà un cloridrato facilmente solubile nell'acqua. Svaporando nel vuoto la soluzione cloridrica, questo sale rimane indietro in forma di aghi, privi di colore, deliquescenti, la di cui soluzione trattata con molt'acqua rigenera l'acetilpirrolo. La soluzione cloridrica anche diluita di esso, dà con cloruro d'oro un precipitato cristallino del cloroaurato. Nell' $\alpha\alpha'$ -dimetil- $\beta\beta'$ -diacetilpirrolo si ha una base la di cui azione alcalina è maggiore di quella della difenilammina.

« Gli acetilpirroli non metilati sono basi più deboli; il diacetilpirrolo ordinario dà un cloroaurato soltanto in soluzione di acido cloridrico fumante ed è così facilmente dissociabile che non fu possibile analizzarlo con buon frutto.

« Questi risultati ci indussero a fare dei tentativi di salificazione anche coi pirroli meno resistenti: cioè col pirrolo stesso e con i suoi omologhi. Sperimentammo il *pirrolo*, l'*n-etilpirrolo*, l' $\alpha$ -*metilpirrolo* e l' $\alpha\alpha'$ -*dimetilpirrolo*. Naturalmente bisognava cercare possibilmente di impedire l'azione polimerizzante dell'acido cloridrico ed a questo scopo tutte le esperienze, che qui descriveremo, vennero fatte nel miscuglio frigorifero ordinario, cioè alla temperatura di 18°-20° sotto lo zero. A questa temperatura l'acido cloridrico

(<sup>1</sup>) Vedi Zanetti, questi Rendiconti, 5<sup>a</sup> serie, II (1 semestre), pag. 325.

(<sup>2</sup>) Zanetti, *Sul tetraacetiletane simmetrico*. Vedi il prossimo Rendiconto.

scioglie i pirroli senza apparente alterazione. Tutti i pirroli sperimentati si sciolgono abbastanza facilmente nell'acido al 10 % ad eccezione dell'n-etilpirrolo pel quale è necessario impiegare un acido più concentrato. Queste soluzioni hanno coi reattivi generali degli alcaloidi un comportamento normale, si ottengono cioè dei precipitati, che in alcuni casi sono cristallini e stabili ed hanno una ben determinata composizione.

*Pirrolo.*

▪ La soluzione, perfettamente limpida è priva di colore in acido cloridrico al 10 % si comporta nel modo seguente :

▪ Essa dà

coll'*acido fosfotungstico*: un precipitato bianco ;

coll'*acido fosfomolibdico*: un precipitato giallo, che tosto per riduzione si fa azzurro ;

col *prussiato giallo*: un precipitato bianco e cristallino, su cui ritorniamo più avanti, della formola  $(C_4H_5N)_4.H_4 Fe C_6N_6$  ;

col *prussiato rosso*: un precipitato quasi nero, verdastro con riflessi metallici ;

col *joduro mercurico potassico*: un precipitato bianco, che lentamente ingiallisce ;

col *joduro cadmico potassico*: un precipitato bianco, solubile nell'eccesso del reattivo ;

col *joduro di bismuto e potassio*: un precipitato rosso ranciato resinoso, che dopo qualche tempo prende consistenza e forma cristallina ;

col *joduro potassico jodurato*: un precipitato oleoso rosso bruno.

▪ Il cloruro di platino e quello d'oro non ingenerano in questa soluzione dei precipitati, sciogliendo però il pirrolo nell'acido cloridrico concentrato ( $d = 1,19$ ) ed aggiungendo alla soluzione cloridrica ben raffreddata una soluzione cloridrica concentrata di cloruro d'oro, si forma tosto un precipitato giallo, che però subito annerisce per riduzione. Il cloruro di platino non precipita neppure la soluzione concentrata di pirrolo.

▪ Tutte le reazioni ora accennate avvengono solamente con la soluzione cloridrica, la soluzione acquosa di pirrolo non dà precipitati.

▪ Fra tutti questi sali merita speciale menzione quello ottenuto col prussiato giallo. Il composto si prepara trattando una soluzione satura di pirrolo nell'acido cloridrico al 10 % con una soluzione acquosa di prussiato giallo al 20 %. Si forma tosto un abbondante precipitato bianco, costituito da piccole squamette, alquanto solubili nell'acqua. Il prodotto venne lavato ripetutamente con acqua, seccato nel vuoto ed analizzato. Stando sull'acido solforico si colora a poco a poco in giallo e poi in un verdastro di cattivo aspetto. Il sale analizzato era giallo.

I gr. 0,5214 di sostanza dettero gr. 0,0866 di  $Fe_2O_3$ .

II gr. 0,1906 di materia svolsero 47 c. c. d'azoto, misurati a 21° e 757<sup>mm</sup>.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_4 H_5 N)_4 \cdot H_4 Fe(CN)_6$
	I	II	
Fe	11,62	—	11,52
N	—	28,71	28,92

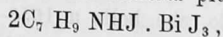
« Il nuovo composto ha quindi la composizione del *ferrocianuro di pirrolo neutro*. Trattato con potassa non rigenera però il pirrolo, ma dà una materia biancastra, molle, resinosa, che a poco a poco diventa più consistente, colorandosi prima in roseo e poi in giallo.

*n-Etilpirrolo.*

« Questo pirrolo non si scioglie nell'acido cloridrico al 10 pcto. La soluzione nell'acido cloridrico concentrato ( $d = 1,19$ ) dà però egualmente bene le seguenti reazioni:

- col *cloruro platinico*: un precipitato giallo, che diventa verdastro;
- col *cloruro aurico*: un precipitato giallo, che subito annerisce;
- coll'*acido fosforungstico*: un precipitato bianco;
- coll'*acido fosfomolibdico*: un precipitato giallo, che rapidamente si riduce, colorandosi in verde ed in azzurro;
- col *ferricianuropotassico*: un precipitato bianco, cristallino della formola  $(C_4 H_4 NC_2 H_5)_4 \cdot H_4 Fe(CN)_6$ ;
- col *ferricianuropotassico*: un precipitato bruno-verdastro;
- col *joduro mercuriopotassico*: un precipitato giallo pallido;
- col *joduro acdmicopotassio*: un precipitato bianco, che passa poi al giallo;
- col *joduro di bismuto e di potassio*: un precipitato rosso-ranciato assai stabile, che dopo qualche tempo assume aspetto cristallino;

col *joduro potassico jodurato*: un precipitato oleoso brunastro. — Oltre al sale ferro-cianidrico, l'etilpirrolo dà pure un joduro doppio col joduro di bismuto, che ha aspetto cristallino e che venne perciò studiato più attentamente. Quest'ultimo sale fu preparato versando il reattivo nella soluzione cloridrica di  $\frac{1}{2}$  etilpirrolo raffreddata a  $-18^\circ$ . Si forma tosto un bel precipitato giallo-ranciato, che dopo qualche tempo si fa cristallino. Per l'analisi venne lavato e seccato nel vuoto. Il sale secco è colorato in rosso-ranciato carico, si scioglie poco nell'acqua e nell'alcool a freddo, a caldo si scompone. L'analisi non dette però numeri molto esatti; il rapporto fra il bismuto ed il jodio è di 1 a 5. La formola più probabile sarebbe quindi:



ma noi la diamo con la massima riserva.

« Il *ferrocianuro di etilpirrolo* venne preparato, come il corrispondente sale di pirrolo, impiegando una soluzione della base nell'acido cloridrico più concentrato. Il composto è bianco, cristallino, meno solubile nell'acqua del sale pirrolico ed ha una composizione a questo perfettamente corrispondente. Per l'analisi, il prodotto, ben lavato, venne seccato nel vuoto.

I gr. 0,5352 di sostanza dettero gr. 0,0680 di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 Il gr. 0,1870 di sostanza svolsero 37 c. c. d'azoto misurati a 19° e 753,5<sup>mm</sup>.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
	I	II	
Fe	8,89	—	9,39
N	—	23,01	23,50

« Anche questo composto non ripristina il pirrolo per trattamento con un'alcali, ma dà invece una materia resinosa. Del resto anche dalla soluzione di etilpirrolo nell'acido cloridrico concentrato non si riottiene interamente inalterato il pirrolo, ma una sostanza in parte resinificata. Si vede perciò che nel salificare i pirroli è quasi impossibile evitare che avvenga contemporaneamente un processo di polimerizzazione. I derivati acetilici invece sono molto più resistenti, si salificano senza subire alterazione e possono riaversi interamente dai loro sali.

*Metilpirrolo (Omopirrolo).*

« La soluzione di questo corpo nell'acido cloridrico al 10 per cento si comporta coi reattivi ordinari, come quella di pirrolo.

col *cloruro platinico*: non dà alcun precipitato;

col *cloruro aurico*: precipita in giallo, ma il cloroaurato si riduce immediatamente;

l'*acido fosfomolibdico*: dà un precipitato giallo, che tosto diviene azzurro per riduzione;

il *prussiato giallo*: produce un composto bianco cristallino alquanto più solubile nell'acqua dei precedenti;

il *prussiato rosso*: dà un precipitato verde;

il *joduro mercurico potassico*: dà un precipitato bianco;

il *joduro cadmico potassico*: dà del pari un precipitato bianco, solubile nell'eccesso del reattivo;

il *joduro di bismuto e potassio*: produce un bel sale cristallino, colorato in rosso-ranciato;

il *joduro di potassio jodurato*: dà un precipitato oleoso, brunastro, come con gli altri pirroli.

*αα'-Dimetilpirrolo.*

« Il metadimetilpirrolo, che bolle a 165°-167° a 764,5 mm., si solidifica nel miscuglio frigorifero. Nell'acido cloridrico al 10 per cento, si scioglie meno facilmente del pirrolo, e da questa soluzione si riottiene, per trattamento con potassa, il dimetilpirrolo in gran parte inalterato.

« La sua soluzione cloridrica si comporta in modo analogo alle precedenti:

il *cloruro d'oro*: vi produce un cloroaurato giallo, che a — 18° è più stabile di quelli degli altri pirroli esaminati; dopo qualche tempo si colora in bruno per riduzione;

- il cloruro di platino: non dà alcun precipitato;  
l'acido fosfotungstico: dà un precipitato giallo chiaro;  
l'acido fosfomolibdico: dà un precipitato, che immediatamente si colora in azzurro;  
il ferrocianuro potassico: dà in soluzione concentrata un precipitato bianco cristallino, molto solubile nell'acqua;  
il ioduro mercurico potassico: dà un precipitato bianco;  
il ioduro cadmico potassico: produce un leggero intorbidamento della soluzione;  
il ioduro di bismuto e di potassio: dà un precipitato rosso-ranciato;  
il ioduro di potassio iodurato: produce la separazione d'una sostanza brunastra e oleosa.

« Tutte le esperienze descritte in questa Nota dimostrano che la maggior parte dei derivati del pirrolo possono formare dei sali. I pochi composti salini che erano noti fin'ora, cioè il cloroplatinato dell'etere dietilico dell'acido *ad*-dimetilpirroldicarbonico <sup>(1)</sup> di L. Knorr, quello dell'*n*-etilen-*ad*-tetrametildipirrolo <sup>(2)</sup> ed i cloroplatinati degli azopirroli <sup>(3)</sup>, non rappresentano un comportamento eccezionale di alcuni derivati del pirrolo, ma sono esempi del carattere generale di questi corpi. Si può dire che nella serie del pirrolo la salificazione è il fenomeno ordinario e che i sali dei prodotti di sostituzione del pirrolo, quando, per la natura dei radicali  $\{$ sostituenti, il nucleo fondamentale acquista una sufficiente stabilità [come nel caso dell'acetile, del carbossietile, del residuo benzolazoico ( $C_6H_5 - N = N -$ )], hanno una composizione perfettamente normale.

« L'esistenza di questi composti salini non è però sufficiente a dare una idea esatta intorno all'intensità delle proprietà basiche dei pirroli; i sali che si ottengono più facilmente sono, come s'è visto, insolubili nell'acqua ed è evidente che anche basi debolissime possano in queste condizioni formare dei sali stabili e di composizione bene determinata. Per arrivare a conoscere con sicurezza quale sia lo stato in cui si trova il pirrolo in soluzione p. es. di acido cloridrico non molto concentrato, erano necessarie perciò ulteriori esperienze.

« È noto, per la legge fondamentale di van't Hoff sulle soluzioni e per le esperienze di Paternò <sup>(4)</sup>, che il punto di congelamento di una soluzione acquosa d'acido cloridrico non viene abbassato dalla presenza contemporanea di una base, quando questa non ecceda in quantità quella dell'acido necessario alla sua saturazione. Ora se i pirroli vengono salificati completamente dall'acido cloridrico diluito, il punto di congelamento di quest'ultimo non deve abbassarsi per l'aggiunta della base. Questo non avviene e l'esperienza

<sup>(1)</sup> L. Knorr., Berichte, 18, 1560.

<sup>(2)</sup> C. Paal und Schneider, Ibid., 19, 3157.

<sup>(3)</sup> O. Fischer und E. Hepp., Ibid., 19, 2251.

<sup>(4)</sup> Gazz. chim., 21, I, 112.

dimostra che nelle soluzioni dei pirroli negli acidi diluiti soltanto una piccola parte della base è salificata e che i sali solubili dei pirroli subiscono perciò in alto grado l'azione dissociante (idroliticamente) dell'acqua. *Essi sono basi molto deboli.*

« Noi abbiamo sperimentato col pirrolo, coll' $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo e col  $\alpha\alpha'$ -dimetildiacetilpirrolo in soluzione di acido cloridrico normale.

« Ecco i risultati delle determinazioni:

*Pirrolo.*

Punto di congelamento dell'acido cloridrico normale:	3°,215	(scala arbitraria)
« « « della soluzione al 0,737 %:	3°,04	« «
« « « « al 1,875 %:	2°,78	« «
« « « « al 5,126 %:	2°,28	« «

*$\alpha\alpha'$ -Dimetilpirrolo.*

Punto di congelamento dell'acido cloridrico normale:	3°,215	(scala arbitraria)
« « « della soluzione al 0,5914 %:	3°,205	« «
« « « « all'1,5176 %:	3°,20	« «

Da queste cifre risulta che il dimetilpirrolo è più basico del pirrolo, però neppure in questo caso si formano sali stabili, perchè aggiungendo alla soluzione cloridrica normale la base in quantità superiori a circa il 2 %, il punto di congelamento non viene ulteriormente abbassato, ma la base rimane *indisciolta*, allo stato *solido*, essendo insolubile nell'acqua alla temperatura del punto di congelamento dell'acido cloridrico normale. Naturalmente ciò avviene a concentrazioni inferiori a quella teoricamente necessaria alla completa saturazione dell'acido normale.

« Un fenomeno perfettamente analogo si osserva col:

*$\alpha\alpha'$ -Dimetil- $\beta\beta'$ -diacetilpirrolo.*

Punto di congelamento dell'acido cloridrico normale:	2°,890	(scala arbitraria)
« « « della soluzione al 0,527 %:	2°,89	« «

« Aggiungendo a questa soluzione dell'altra base, anche in quantità inferiore a quella richiesta per la saturazione dell'acido normale, essa si scioglie a temperatura ordinaria, ma si separa inalterata al punto di congelamento del liquido.

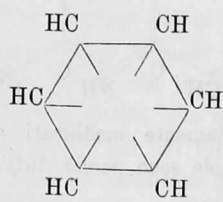
« Anche il dimetildiacetilpirrolo dunque non viene salificato completamente che da un *eccesso* di acido cloridrico, quando il suo cloridrato si trova sciolto nell'acqua.

« Questi sono i fatti, si domanda ora: la spiegazione di essi richiede una nuova ipotesi come quella ideata dal Bamberger, che cioè l'atomo d'azoto nel pirrolo sia impegnato per tutte le sue cinque valenze? A noi sembra di no e crediamo che una simile supposizione non presenti alcun vantaggio e sia perciò inopportuna.

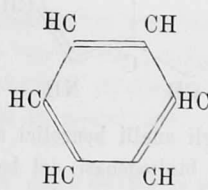


« I derivati del pirrolo hanno in media una azione alcalina, che non è certo inferiore a quella della difenilammina, i di cui sali perdono per lavamento con acqua tutto l'acido (Hofmann). Ora si sa, che i radicali aromatici tolgono all'ammoniaca, quando ne sostituiscono gli idrogeni, gran parte delle sue proprietà alcaloidiche, e sebbene non si possa dare spiegazione esatta di questo fatto, pure si può certamente asserire, che le proprietà basiche di un'ammina saranno tanto più compromesse quanto più sarà sviluppato il carattere aromatico nei radicali in essa contenuti. Il carattere aromatico o, come si potrebbe dir meglio, il carattere fenico di un radicale organico si manifesta, secondo una felice definizione di V. Meyer, nella facilità con cui gli idrogeni di esso vengono sostituiti da elementi o complessi negativi, come sarebbero gli alogeni, il carbossile, l'acetile, il residuo nitrico, il solfonico ecc. Sotto questo riguardo certamente nessun residuo organico ha proprietà feniche così pronunciate come il gruppo tetrolico «  $C_4H_4$  » del pirrolo. Per citare fra i tanti fatti notissimi quelli più rilevanti, basti ricordare che l'acetile vi può essere introdotto per semplice ebollizione con anidride acetica e che gli alogeni (e fra questi anche il jodio) ne sostituiscono a temperatura ordinaria tutti gli idrogeni con la massima facilità. Nella piridina invece, che è costituita pure in modo simile al benzolo, gli idrogeni vengono sostituiti molto a stento ed è forse alla mancanza di caratteri fenici molto spiccati, che si deve attribuire la forte azione basica di questo corpo. Non è certo dunque per il difetto di proprietà alcaline che si potrà ammettere nell'anello del pirrolo l'esistenza dell'azoto pentavalente, perchè infine non è soltanto con le formole di struttura, nè coll'indeterminato significato fisico delle valenze, che si può esprimere o spiegare i caratteri e le funzioni chimiche dei corpi organici.

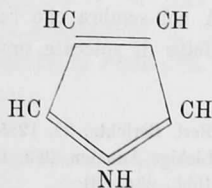
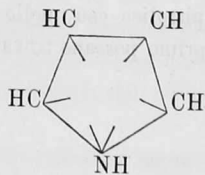
« Nel concetto di Bamberger l'ipotesi dell'azoto pentavalente dovrebbe però servire specialmente a rappresentare l'analogia di costituzione dell'anello benzolico con quello del pirrolo, del tiofene e degli altri composti eterociclici.



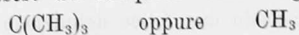
Formole centriche



Formole a legami doppi



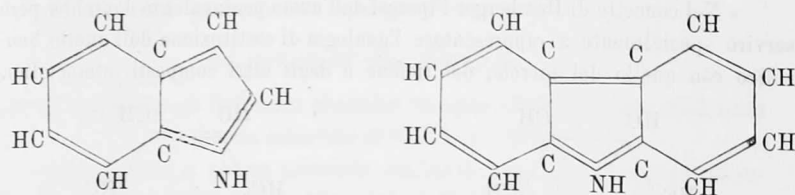
« A queste formole si può muovere prima di tutto la seguente obiezione fondamentale. I legami doppi e quelli centrici o diagonali sono stati inventati per l'unico scopo di mettere in accordo la formola del benzolo e quelle dei composti non saturi in genere con la ipotesi, assai probabile, della costante tetravalenza dell'atomo di carbonio nelle sostanze organiche. Per l'azoto una simile necessità non esiste, anzi i fatti dimostrano, che rispetto a carbonio ed a idrogeno l'azoto si comporta *sempre* come trivalente ed è soltanto nei composti salini che entrano in funzione tutte e cinque le sue atomicità. Se esistessero dei composti come i seguenti:



allo stato libero, certo nessuno penserebbe ad ammettere legami doppi, centrici o diagonali nel benzolo.

« Ma anche trascurando queste considerazioni, le formole di Bamberger ci sembrano insostenibili per altre ragioni. Le formole centriche, pare, abbiano già fatto il loro tempo, lo stesso Baeyer, che le immaginò per esprimere uno stato limite, di massima stabilità, nel benzolo <sup>(1)</sup>, sembra inclinato ora ad abbandonarle <sup>(2)</sup> ed il recente interessante lavoro di W. Marckwald <sup>(3)</sup> dimostra che per la chinolina e la naftalina nè le formole centriche, nè quelle diagonali possono rendere ragione di certi fatti di fondamentale importanza.

« Volendo ammettere l'azoto pentavalente nel pirrolo, la nuova formola proposta dal Bamberger <sup>(4)</sup>, verrebbe a corrispondere a quella del benzolo di Kekulé coi tre doppi legami. Però è facile avvedersi, che anche in questo modo l'anello pirrolico coll'azoto pentavalente non è ammissibile. Accettando questa disposizione di legami fra azoto e carbonio, l'indolo ed il carbazolo sarebbero da rappresentarsi con le seguenti due formole:



in cui gli anelli benzolici appaiono profondamente modificati come nei derivati biidrogenati del benzolo. Queste formole sono perciò tutt'altro che probabili.

« A noi sembra che l'analogia dell'anello pirrolico con quello benzolico ed il difetto di spiccate proprietà alcaline nel primo possano trovare espres-

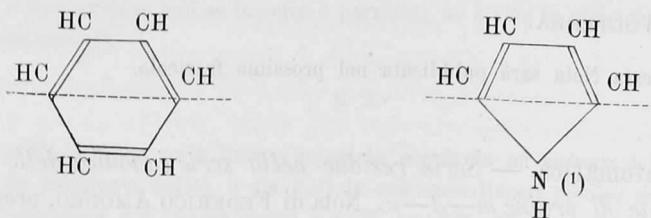
<sup>(1)</sup> Berl. Berichte, 23, 1285.

<sup>(2)</sup> Liebigs Annalen, 269, 177.

<sup>(3)</sup> Ibid., 274, 331.

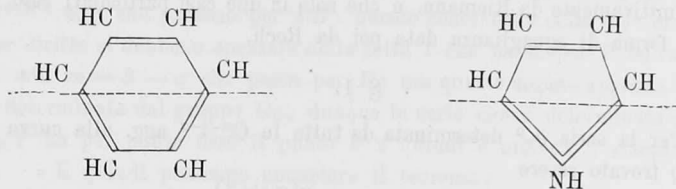
<sup>(4)</sup> Vedi Liebigs Annalen, 273, pag. 374.

sione sufficiente, anche nella formola ordinaria del pirrolo, con l'azoto trivalente. Comparando quest'ultima con quella del benzolo secondo Kekulé, si nota che i due anelli sono formati da un radicale «  $C_4H_4$  » comune ad entrambi



e da un radicale bivalente, che è in un caso il gruppo «  $C_2H_2$  » e nell'altro l'immino «  $NH$  ». Questi due gruppi sono perfettamente equivalenti, perchè ciascuno di essi possiede due valenze latenti che, come le altre quattro dell'anello completo, hanno ordinariamente poca tendenza a rendersi manifeste.

« Secondo Bamberger invece l'analogia fra le formole del pirrolo e del benzolo verrebbe considerata da un altro lato. Oltre al radicale comune «  $C_4H_4$  » vi sarebbe il gruppo tetravalente «  $C_2H_2$  », a cui corrisponderebbe l'immino «  $NH$  », tetravalente anch'esso.



« A noi sembra che la vecchia formola generalmente usata rappresenti i fatti sperimentali in modo soddisfacente e dia ragione del comportamento chimico del pirrolo, nel limite concesso alle formole di struttura, senza bisogno di nuove ipotesi, che non trovano appoggio in nessun altro fatto all'infuori di quelli per cui furono ideate.

« Il carattere peculiare dell'immino pirrolico non è dunque la sua tetravalenza, l'azoto in esso è trivalente come sempre, ma le sue altre due valenze, che nelle ammine ordinarie sono pronte a manifestarsi, si trovano in uno stato latente come quelle che formano i due doppi legami fra i quattro atomi di carbonio del radicale tetrolico «  $C_4H_4$  ».

(<sup>1</sup>) Chi desiderasse esprimere con un simbolo l'azoto *trivalente* del pirrolo, che mostra poca tendenza a spiegare le sue due altre atomicità, potrebbe indicarlo con  $\frac{N}{\text{N}}$