

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

Nello strato medio, Ortoceratidi e Trilobiti son rari; l'*Endoceras Wahlenbergi* è però ancora presente, e vi è una forma che sembra identica all'*Iliaenus Esmarcki*. Le svariate *Orthidae* accennano invece a un'età più recente; l'*Orthis calligramma* è dell'Ordoviciano medio e superiore, l'*O. planissima* e l'*O. Mansuyi* sono state rinvenute nella Birmania settentrionale in un orizzonte che pare riferibile al Gotlandiano inferiore.*

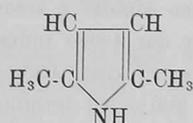
Considerazioni analoghe si possono fare per le *Orthidae* dello strato superiore, benchè l'*O. testudinaria* e l'*O. tibetica* siano schiettamente Ordoviciane (Ordoviciano medio e alto); dell'Ordoviciano medio è proprio il *Raphistoma qualteriatum*.

Nell'insieme, l'età ordoviciano di tutti tre gli strati mi sembra fuori di discussione. Procedendo dall'inferiore al superiore, pare che alla differenza di *facies* si accompagni un procedere verso più giovani termini della serie, senza però raggiungere ancora la base del Gotlandiano.

La scoperta di una così antica formazione paleozoica nel Caracorùm orientale ha notevole interesse per la geologia stratigrafica. Nulla finora ne faceva supporre l'esistenza, all'infuori di un accenno molto vago contenuto nella relazione preliminare del Dainelli e del Marinelli⁽¹⁾. E le formazioni siluriane note finora nell'Asia centrale sono così rade, scarse e limitate alle catene periferiche (cfr. l'unità cartina), che l'attuale rinvenimento, a circa 300 km. di distanza dai più prossimi, dà luce nuova e inattesa anche sulla struttura dell'interno dell'altipiano tibetano.

Chimica biologica. — *Pirrolo e melanuria*⁽²⁾. Nota IV di PIETRO SACCARDI, presentata dal Socio A. ANGELI⁽³⁾.

Dopo i risultati ottenuti nell'ossidazione intraorganica ed enzimatica del pirrolo ho voluto sperimentare in modo analogo l' α - α -dimetilpirrolo:



per vedere soprattutto, se, non ostante i due metili, potesse dare origine a melanina. L' α - α -dimetilpirrolo è un liquido di odore caratteristico, altre volte avvertito in cani tenuti a solo regime carneo, e, come il pirrolo, assai so-

(1) In Dainelli G. e Marinelli O., *Relazione preliminare sui lavori scientifici della spedizione De Filippi al Karakorùm (1913-14)*. Riv. Geogr. Ital., XXII, 1915, estr. di 21 pagine. A pag. 14 si accenna alla possibile esistenza di qualche piano più antico del Carbonifero.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica della L. Università di Camerino.

(3) Presentata nella seduta del 3 giugno 1921.

lubile in alcool e solventi anidri, pochissimo solubile in acqua. In acqua lievemente alcalina prima s'emulsiona, poi finisce per sciogliersi impartendole colorazione giallognola. A differenza del pirrolo⁽¹⁾ il suo comportamento in vitro con i comuni reattivi del pirrolo e del melanogeno è il seguente:

REATTIVI	dopo 10 m.	dopo 12 ore	dopo 24 ore	dopo 24 ore	dopo 48 ore	Spettro d'assorbimento
ac. cloridrico e cloruro ferrico	nulla	nulla	color giallo-scuro	color arancio	rosso-arancio	nulla di notevole
ac. nitroso	giallo	giallo-rosso	rossastro	rossastro	rossastro	" " "
miscela cromica	nulla	color giallo	arancione	rosso-scuro	rosso-scuro	" " "
acqua di cloro	nulla	nulla	nulla	nulla	nulla	" " "
ac. nitrico conc.to	giallo	giallo	giallo	giallo	giallo	
ozono	nulla	nulla	nulla	nulla	nulla	" " "

Da cui risulta che il comportamento dell' α - α -dimetilpirrolo coi suddetti reattivi, è, relativamente a reazioni del pirrolo e del melanogeno, completamente negativo. Solo la reazione di Thormählen è positiva, però essa è così caratteristica che si distingue nettamente da quella data da pirrolo e da melanogeno ottenuto per ossidazione intraorganica del pirrolo.

Infatti, mentre nella reazione di Thormählen, il colore azzurro ottenuto con acido acetico è più o meno stabile a seconda della quantità di melanogeno, e passa al vinoso per dar luogo infine ad un precipitato bleu, il colore azzurro ottenuto con le soluzioni acquose di α - α -dimetilpirrolo vira subito in verde che passa al giallo nel termine di due ore. Questo diverso comportamento del nitroprussiato sodico colle soluzioni di α - α -dimetilpirrolo e che chiameremo lab-Thormählen servirà assai nelle analisi delle urine più oltre esposte.

Le esperienze di ossidazione intraorganica dell' α - α -dimetilpirrolo, furono intraprese su di un coniglio del peso di kgr. 2,400 a cui furono iniettati cc. 2 di una soluzione acquosa all'1%, lievemente alcalina per soda di α - α -dimetilpirrolo, e, dopo 12 ore, non avendo orinato, altri 2 cc.

(1) *Pirrolo e melanuria*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXVIII, ser. 5^a, I^o sem., fasc. 8^o, pag. 310; vol. XXVIII, ser. 5^a, II^o sem., fasc. 3^o, pp. 85-86.

Il coniglio sta benissimo. L'orina, ottenuta solo 28 ore dopo la prima iniezione presenta tutti i caratteri analitici delle urine normali, solo è più scura e tende ad imbrunire all'aria. L'orina ottenuta dopo iniezione di gr. 0,50 di α - α -dimetilpirrolo, propinato in una sola volta, in soluzione come sopra, presenta invece forte cicroismo verde, come dopo iniezione di pari dose di pirrolo, senza però accusare neppure ora, traccia alcuna di urobilina o di pigmenti biliari. Il coniglio non presenta nessun fatto infiammatorio locale e nessuna colorazione notevole alla pelle od ai peli; l'iniezione s'è mostrata indolora e l'organismo si comporta rispetto all' α - α -dimetilpirrolo come verso un composto a lui familiare al pari del pirrolo. Le urine, divenute scure, tornano del colore naturale per acidificazione, con la quale scompare anche il cicroismo, ma non ritornano scure per successiva alcalinificazione con soda o con potassa. Esse presentano tutte le reazioni altre volte riscontrate nelle ricerche sul pirrolo, e cioè:

Thormählen.	} Positivo il vero Thormählen e quindi colorazione azzurra stabile con acido acetico e conseguente viraggio al rosso.
Con cloruro ferrico ed acido cloridrico.	
Con acido nitrico conc. (Heller).	} Anello bruno come sopra.
Con acido solforico ed una goccia di bicromato al 10%.	} Intorbidamento e quindi precipitato bruno.
Con soluzione acetica di nitrato potassico	} Colorazione bruna persistente.
Con acqua di cloro	} Colorazione bruna.
Diazoreazione di Ehrlich . . .	} Positiva.

Dalla reazione di Ehrlich consegue che insieme a composti pirrolici (Thormählen) si eliminano sostanze inerenti o no al melanogeno che danno positiva tale reazione.

Le urine del coniglio mostrano lievi, ma positive, le reazioni del melanogeno in urine raccolte anche diverse ore dopo (anche 18) la prima raccolta delle urine e ciò a differenza di quelle ottenute dopo iniezione di pirrolo.

Le acque di lavaggio dell'etere con cui furono sbattute queste urine non mostrano più forti le suddette reazioni.

Da questi risultati, e specialmente dalla suddetta reazione di Thormählen, si deduce che mentre in vitro l' α - α -dimetilpirrolo non dà melanogeno, introdotto nell'organismo animale si modifica profondamente certo sme-

tilandosi, poichè anche ad alte dosi di α - α -dimetilpirrolo le urine non mostrano mai la lab-reazione di Thormählen. Nulla di più facile che, al pari di tante altre sostanze metilate, l'organismo carbossili l' α - α -dimetilpirrolo per ossidazione dei metili, e che, forse per questi carbossili, l'anello pirrolico si leghi al resto della molecola del melanogeno. Infatti ossidando cautamente con permanganato potassico una soluzione lievemente alcalina di alcune gocce di α - α -dimetilpirrolo, si ha un liquido che dà ancora il lab-Thormählen, ma che reagisce anche con gli ossidanti, per quanto meno intensamente del melanogeno.

Nelle precedenti Note affermai come melanuria si aveva benissimo anche per ingestione di pirrolo. Per confronto ho ingerito a distanza di 2 ore gr. 0,5 di α - α -dimetilpirrolo. La sostanza è ributtante al gusto ma non rigurgita come il pirrolo e non dà disturbo alcuno. Però le urine, sempre normalissime, non cominciano a dare la reazione di Thormählen altro che 6-8 ore dopo l'ingestione. Esse sono di color rosso-arancio, imbruniscono poco col tempo ed alle altre reazioni si comportano come le urine lievemente melanotiche. La diazoreazione è lieve come il Thormählen. L'eliminazione dell' α - α -dimetilpirrolo è lentissima. Le acque di lavaggio dell'etere con cui furono dibattute queste urine non mostrano più accentuate le suddette reazioni. Ciò dimostra che l'eliminazione dell' α - α -dimetilpirrolo, propinato per via orale, è più lenta di quello dato sottocute e più lenta e più debole assai di quella ottenuta per ingestione di pirrolo. Forse non solo il fegato lo accumula per più lungo tempo, ma l'organismo deve evidentemente faticare di più che per il pirrolo ad ossidarlo ed a distruggerlo. In ogni caso il lab-Thormählen più non esiste nelle urine che presentano invece i neri di ossidazione come non li presenta l' α - α -dimetilpirrolo in vitro e mostrano la presenza di un melanogeno di reazioni identiche a quello ottenuto per iniezione od ingestione di pirrolo.

L' α - α -dimetilpirrolo si presenta anch'esso come una sostanza non estranea all'organismo animale.

Inoltre, allo scopo di fare un parallelo fra l'ossidazione enzimatica del pirrolo e dell' α - α -dimetilpirrolo ho posto in tubi da saggio con succhi sterili di patata, di fegato e di milza bovini gr. 0,50 caduno di α - α -dimetilpirrolo, mantenendoli in termostato a 38 cg. Dopo alcuni giorni i succhi sono diventati rossi e non accennano ad imbrunire ulteriormente. Il filtrato rosso non dà più il lab-Thormählen.

L'ossidazione enzimatica in vitro non basta adunque a trasformare l' α - α -dimetilpirrolo in melanogeno e melanina. Ho così ottenuto una graduazione fra ossidazione per via ipodermica orale ed enzimatica dell' α - α -dimetilpirrolo.

Compio il grato dovere di ringraziare il prof. A. Angeli per un campione di α - α -dimetilpirrolo messo a mia disposizione.