

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

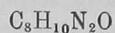
Chimica. — *Di alcuni prodotti di ossidazione del pirrolo* <sup>(1)</sup>.  
Nota di ANTONIO PIERONI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

La tendenza che ha il pirrolo a formare per azione degli ossidanti prodotti neri o bruni, per il loro aspetto ed il loro comportamento del tutto simili alle melanine naturali, tanto diffuse negli organismi, fece supporre ad Angeli la possibile esistenza di relazioni fra pirrolo e melanine. Data questa supposizione, al fine di giungere a qualche risultato sulla natura delle melanine stesse, era naturale che si istituissero anzitutto ricerche per la determinazione della struttura dei neri di pirrolo.

Alla soluzione di questo importante problema, si pensò che si potesse giungere sia sottoponendo i neri di pirrolo a processi di demolizione, sia studiando direttamente i prodotti di ossidazione graduale del pirrolo, ed anche ricercando in quale modo i nuclei pirrolici sono capaci di legarsi fra loro, o con altri nuclei per dare complessi analoghi ai neri in questione.

Scopo delle presenti ricerche è appunto lo studio del più semplice prodotto di ossidazione del pirrolo che precede la formazione del nero corrispondente e dei prodotti che si ottengono fra alcuni metil-pirroli ed il chinone.

Se si lascia a temperatura ambiente per sette giorni circa una soluzione di gr. 37 di pirrolo in gr. 350 di acido acetico e gr. 37 di peridrol, e si neutralizza il prodotto della reazione con carbonato di calcio, indi si estrae la massa con cloroformio, si riesce ad isolare un prodotto <sup>(3)</sup> che dal benzolo si separa in aghi brillanti di color bianco, fondenti a 136° con annerimento. La sua formula corrispondentemente ai risultati analitici è:



ed il suo peso molecolare, per via crioscopica, è risultato di 159, mentre il calcolato è 150. Scaldato, i suoi vapori colorano intensamente in rosso con fuscello di abete bagnato con acido cloridrico.

Dalle sue soluzioni, a contatto con l'ossigeno atmosferico, si separa, a lungo andare, nero di pirrolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 5 settembre 1921.

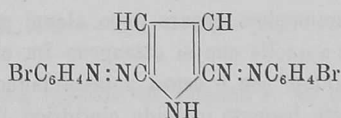
<sup>(3)</sup> Angeli e Lutri, *Gazzetta Chimica*, 50 (1920) vol. I, pag. 128.

In soluzione acquosa precipita con nitrato d'argento leggermente ammoniacale; con una soluzione di iodio in ioduro di potassio in presenza di potassa caustica, dà un prodotto grigio che fonde a 163° decomponendosi e svolgendo vapori violetti di iodo. Bollito con potassa diluita non libera ammoniaca, non reagisce con acetato di fenilidrazina. Trattato con dimetilamminobenzaldeide e acido cloridrico dà colorazione violetta meno fugace di quella che nelle stesse condizioni si ha col pirrolo. Con cloruro ferrico o con nitrato di sodio ed acido acetico, dà, dopo qualche tempo, un pulviscolo nero-bruno. L'ossidipirrolo, che così si può chiamare il nuovo prodotto, sciolto in acido acetico concentrato e trattato con peridrol alla temperatura del b. m. dà succinimide ed una sostanza densa sciropposa insolubile in benzolo, solubile in acqua, alla quale impartisce reazione acida. Se si bolle a ricadere con potassa per circa un'ora e dopo raffreddamento si ossida con permanganato, indi si filtra, si concentra, si acidifica ed infine si estrae con etere; per evaporazione si ottiene un prodotto bianco cristallino, che dà la reazione del fuscello e fonde, non completamente purificato, a 180°; scaldato debolmente con acido solforico diluito si colora in rosso. Sciolto in alcool e trattato con *p*.bromofenilazossicarbonammide ( $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NCONH}_2$ ) in soluzione alcalina si colora in rosso violetto.

Questi caratteri fisici e le reazioni qualitative descritte sono proprie dell'acido  $\alpha$ -pirrolocarbonico.

Data la piccolissima quantità di prodotto che avevo a disposizione, non mi fu possibile fare nessuna determinazione quantitativa.

L'ossidipirrolo sciolto in alcool per aggiunta di un eccesso di *p*.bromofenilazossicarbonammide e alcune gocce di una soluzione alcoolica di potassa dà un'intensa colorazione rosso violetto da cui per evaporazione e ricristallizzazione dal benzolo, si riesce ad isolare il di-*p*.bromofenilazopirrolo

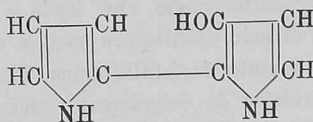


Cristallizzato in begli aghi di color rosso a riflessi rameici fonde a 208°<sup>(1)</sup>. Lo stesso prodotto si ottiene anche dall'acido  $\alpha$ -pirrolocarbonico in soluzione alcoolica per azione della bromoazossicarbonammide e potassa.

Per il comportamento dell'ossidipirrolo rispetto all'ossigeno atmosferico ed agli ossidanti, come il cloruro ferrico, per cui si forma il bruno nero caratteristico derivante dal pirrolo e rispetto al permanganato per cui si forma l'acido  $\alpha$ -carbopirrolico e per tutte le altre reazioni descritte, ma spe-

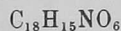
(<sup>1</sup>) Su questo prodotto dirò dettagliatamente in altra Nota.

cialmente per quest'ultima, comune all'acido  $\alpha$ -pirrolocarbonico, si deduce che la sua formula di costituzione è rappresentata verosimilmente da:



o da altra a questa tautomera dove anche non resta esclusa la possibilità dell'ossidipirrolo a condensarsi, in condizioni opportune, con altri nuclei pirrolici od ossipirrolici per generare complessi sempre più grossi e sempre più colorati dal bianco lievemente grigio al nero.

Come già fu detto più sopra allo scopo di indagare sulla capacità del pirrolo a legarsi anche con altre molecole sotto l'azione di ossidanti, feci contemporaneamente altre ricerche sottoponendo il 2-5 ed il 2-4 dimetilpirrolo all'azione del chinone sia in soluzione acquosa sia alcoolica ed acetica. In tutti i casi si ottiene una soluzione che va colorandosi intensamente e rapidamente dal giallo al violetto e al bruno e più tardi depone una polvere bruno-nera costituita da due porzioni una solubile e l'altra insolubile nell'acido acetico concentrato. Queste trattate con alcali danno delle soluzioni bruno, limpide, da cui si separano per acidificazione. Analizzate diedero entrambe per gli elementi componenti delle percentuali a cui corrisponde bene la formula



per cui supposi che i due prodotti bruno neri ottenuti potessero anche derivare da tre molecole di chinone riunite in un modo qualunque ad un residuo ammoniacale proveniente da processi di decomposizione dei pirroli, senonchè tale ipotesi si dimostrò subito insostenibile. Se si pone in soluzione acetica chinone ed acetato d'ammonio si separa dopo alcuni giorni una polvere nero-bruna del tutto simile a quelle che si ottengono fra chinone e dimetilpirroli, ma mentre queste scaldate con o senza potassa danno fumi che colorano in rosso il fuscello d'abete bagnato in acido cloridrico, l'altra nelle stesse condizioni, dà fumi che non lo colorano affatto, mentre odorano intensamente di fenolo. La polvere nero-bruna ottenuta dal chinone ed acetato d'ammonio analizzata diede per gli elementi componenti percentuali a cui corrisponde bene la formula

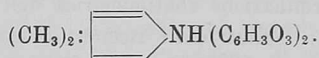


Inoltre i neri ottenuti dal chinone e i dimetilpirroli, ossidati prima con permanganato, quindi con bicromato potassico ed acido solforico, diedero,

come prodotto finale, acido acetico che riconobbi con le reazioni che conducono all'ossido di cacodile e all'acetato di etile; invece il nero ottenuto con acetato d'ammonio e chinone per ossidazione con permanganato e bicromato potassico, come detto più sopra, non dà acido acetico; per cui si deve concludere che l'acido acetico che si ottiene nel primo caso è dovuto alla presenza dei metili legati al nucleo pirrolico. Si ha dunque ragione di ammettere come probabile per l'uno la formula:

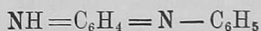


per gli altri invece la seguente:

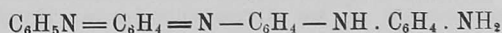


Dai fatti descritti risulta che i pirroli sostituiti sono capaci di legarsi ad anelli chinonici tanto con atomi di carbonio in  $\alpha$  quanto in  $\beta$ . Il fatto poi che la composizione centesimale del nero solubile in acido acetico e di quello insolubile è identica, dimostra che questo è un polimero dell'altro e che la formula scritta non è che l'espressione più semplice del prodotto di reazione fra chinone e dimetilpirroli. Deve dunque avvenire, per questi composti, un fatto analogo a quello per cui dalla fenilchinondiimmina, gialla, si passa al nero di anilina.

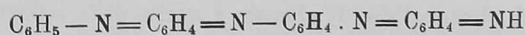
Due molecole di chinondiimmina



unendosi fra loro formano una immina azzurra, la smeraldina od azzurrina



da questa per ossidazione con biossido di piombo si ha un'immina rossa:



e da due molecole di questa finalmente il nero di anilina:

