

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

Chimica. — *Sopra la costituzione di alcuni polipirroli* <sup>(1)</sup>.  
 Nota di ANTONIO PIERONI e di ALDO MOGGI, presentata dal Socio  
 A. ANGELI.

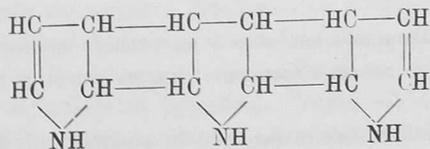
I metodi di formazione dei neri di pirrolo ed i loro caratteri inducono ad ammettere che questi prodotti risultano dall'unione di anelli pirrolici saldamente uniti fra loro; da quando A. Angeli mise in evidenza le sorprendenti analogie esistenti fra questi neri e le melanine naturali, assunte grande importanza lo studio sulla capacità dei nuclei pirrolici a legarsi fra loro e sulla natura dei legami che conseguentemente vengono a stabilirsi.

A. Angeli, con alcuni collaboratori, riuscì nel corso delle sue ricerche, ad isolare accanto al nero che si ottiene per ossidazione del pirrolo, in soluzione acetica con peridrol, i due prodotti  $C_8H_{10}N_2O$  <sup>(2)</sup> e  $C_{12}H_{17}O_3N_3$  <sup>(3)</sup>.

Il primo, per le sue proprietà e più specialmente per la sua grande tendenza a dare dei neri, deve logicamente ritenersi il primo termine stabile di ossidazione che il pirrolo dà nelle accennate condizioni.

Cosicchè è presumibile che la determinazione della sua costituzione debba portare una prima luce sul modo che i nuclei pirrolici ossidandosi si legano sino alla formazione di sostanze brune e nere.

In una Nota precedente, uno di noi <sup>(4)</sup> dimostrò che il prodotto in parola è formato da un anello pirrolico intatto legato in  $\alpha$  probabilmente con un anello ossipirrolico; riprendendo queste ricerche abbiamo creduto opportuno estenderle al tripirrolo che è fra i polipirroli il più noto specialmente per gli studi interessanti di Dennstedt. Questo autore <sup>(5)</sup> attribuì al tripirrolo la formula



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

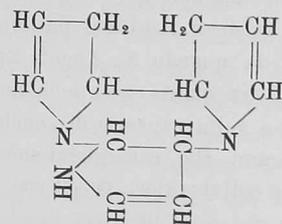
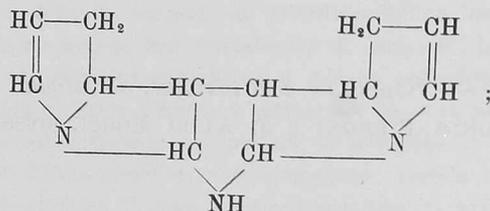
<sup>(2)</sup> G. C., 46, II, 288.

<sup>(3)</sup> G. C., 50, I, 128.

<sup>(4)</sup> Q. R., XXX, 316.

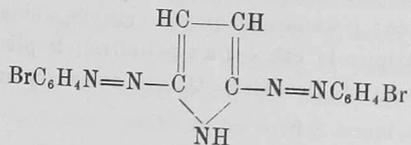
<sup>(5)</sup> B. 20, 856; 21, 1478.

mentre W. Tschelinzew ed i suoi collaboratori<sup>(1)</sup> fondando le loro deduzioni sulla capacità di reagire dei gruppi imminici col magnesio alchile, secondo il metodo di Tschugajew, ammisero come probabili, le formule:



poichè una sola molecola di magnesio alchile reagisce col tripirrolo (vi sarebbe da osservare a questo proposito che non è ancora provato se due o più gruppi imminici nella stessa molecola sono tutti in grado di reagire col magnesio alchile).

Dalle ricerche compiute da uno di noi sulle « azossiammidi e derivati pirrolici »<sup>(2)</sup> risulta che la p. bromofenilazossicarbonammide reagisce in opportune condizioni con il pirrolo, l'acido  $\alpha$  pirrolcarbonico, l'acetilpirrolo, l'ossidipirrolo, ecc. per dare il composto:



cosicchè quell'azossiammide non solo è un reattivo molto sensibile del pirrolo, ma può servire altresì a scoprire il nucleo pirrolico in molti suoi derivati.

Questa proprietà ci fece intravedere la possibilità di decidere sulla formula da attribuirsi al tripirrolo. Infatti seguendo quantitativamente la reazione fra la p. bromofenilazossicarbonammide, e tripirrolo, si doveva riuscire a determinare quanti nuclei pirrolici sono contenuti come tali nella mole-

<sup>(1)</sup> C. 1916, I, 1246.

<sup>(2)</sup> Q. R., XXX, 374.

cola del tripirrolo; evidentemente da prima fu necessario intraprendere lo studio quantitativo della reazione fra l'ammide ed il pirrolo. I risultati sono qui riassunti:

Gr. 0,010 di pirrolo si trattano con gr. 0.10 di p.bromofenilazossicarbonammide sciolta in poco alcool, si aggiungono alcune gocce di una soluzione satura di potassa caustica in alcool metilico; si ha subito intensa colorazione rosso-violetto. Dopo alcune ore di riposo si lascia evaporare spontaneamente l'alcool, si lava con acqua sino a reazione neutra, si secca; per cristallizzazione del residuo dal benzolo, si separano dei magnifici aghi rossi; si raccolgono filtrando alla pompa, si lavano con poche gocce di benzolo; il filtrato evaporato, lascia un residuo costituito dagli stessi aghi frammisti ad una resina bruna; si purificano lavandoli con alcool freddo, dove gli aghi sono praticamente insolubili, mentre si sciolgono bene le impurità che li accompagnano, si aggiungono agli altri aghi e si secca a 80°. Rendimento gr. 0,050 di bis  $\alpha \alpha'$  p.bromofenilazopirrolo; calcolato gr. 0,064.

Gr. 0,0266 di tripirrolo trattati nell'identico modo, detto sopra, diedero gr. 0,070 di bis  $\alpha \alpha'$  p.bromofenilazopirrolo. calcolato rispetto al rendimento pratico ottenuto nella determinazione precedente per

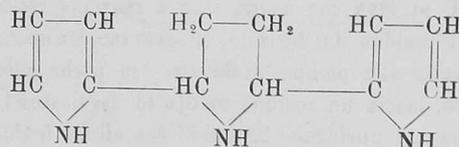
1 nucleo pirrolico	gr. 0.040	di $\alpha \alpha'$ p.bromofenilazopirrolo
2 nuclei pirrolici	gr. 0.080	" "
3 " "	gr. 0.120	" "

(occorre notare che la presenza di resina aumenta la solubilità in alcool dell' $\alpha \alpha'$  bis azopirrolo e a ciò si deve attribuire almeno in parte la differenza fra il trovato e il calcolato, per due nuclei pirrolici). Così con queste semplici determinazioni si venne a stabilire che nella molecola del tripirrolo sono contenuti almeno due nuclei pirrolici, legati in  $\alpha$  od in  $\alpha'$  con un terzo nucleo e quindi ad escludere le formule che sino ad ora furono attribuite al tripirrolo. Inoltre, tenuto conto della sua facile scomposizione in indolo, pirrolo ed ammoniaca per effetto del riscaldamento, si doveva logicamente supporre che i due gruppi pirrolici fossero legati ad un altro pirrolidinico. Per avvalorare questa supposizione non rimaneva dunque che dimostrare la presenza del nucleo pirrolidinico, ciò che ci è riuscito ossidando il tripirrolo a caldo con bicromato di potassio ed acido solforico. Gr. 0,065 di tripirrolo, preparato secondo il metodo di Dennstedt, vennero sciolti in poca acqua, acidificati con acido solforico in eccesso ed addizionati di gr. 1 di bicromato potassico, sciolto in cc. 12 di acqua, la miscela venne scaldata a fiamma diretta per qualche ora, l'eccesso di bicromato venne distrutto con poche gocce di alcool etilico e la soluzione raffreddata fu estratta più volte con etere. Distillato l'etere si ottenne come residuo un bel prodotto cristallino, che fuse a 184°, mescolato in parti uguali con acido succinico (p. f. 184°) fuse pure a 184°, per cui nessun dubbio può rimanere sull'identità di questo

acido, con il prodotto di ossidazione che il tripirrolo dà con bicromato ed acido solforico.

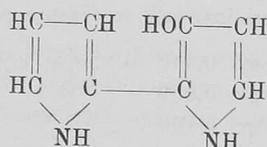
L'aver ottenuto acido succinico, nelle condizioni suesposte, dimostra la preesistenza nel tripirrolo, del nucleo pirrolidinico, il quale per ossidazione, dà notoriamente la succinimide e quindi l'acido corrispondente, mentre i nuclei pirrolici con bicromato ed acido solforico, danno maleinimide<sup>(1)</sup>.

Per cui la formula del tripirrolo di Dennstedt è rappresentata da:



*Costituzione dell'ossidipirrolo.*

Nella Nota<sup>(2)</sup> più sopra citata a proposito di questo composto è detto che esso deve essere rappresentato probabilmente dalla formula:



o da altra a questa tautomera. Se non che il prodotto in questione per ossidazione con bicromato potassico ed acido solforico dà acido succinico. Gr. 0,25 di ossidipirrolo sciolti in poca acqua vennero addizionati di cc. 38 di una soluzione di gr. 12 di bicromato potassico in 150 di acqua ed acidificati con acido solforico diluito. La soluzione perfettamente limpida venne scaldata lungamente all'ebollizione. Dopo riduzione completa del bicromato per l'aggiunta di due o tre gocce di alcool, fu estratta con etere. L'etere evaporato lasciò un residuo che ricristallizzato dall'etere, fuse a 184°, e pure a 184° fuse la miscela in parti eguali con acido succinico.

All'analisi:

Gr. 0,1325 di sostanza diedero gr. 0,1988 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0621 di H<sub>2</sub>O.

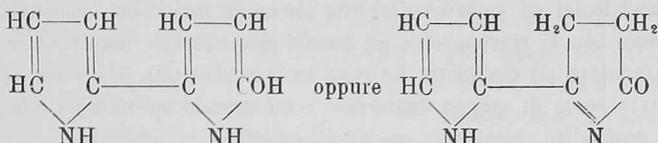
	Calcolato per acido succinico	Trovato
C % . . . . .	40,67	40,91
H % . . . . .	5,12	5,24

ma tenendo conto anche delle reazioni descritte nella Nota citata, per le quali il composto in parola opportunamente ossidato con permanganato dà

<sup>(1)</sup> Plancher e Cattadori C. 1904, II, 305.

<sup>(2)</sup> Q. R., XXX, 316.

acido  $\alpha$  pirrolocarbonico e trattato con p. bromofenilazossicarbonammide dà il bis  $\alpha \alpha'$  p. bromofenilazopirrolo, se ne deduce che la formula di costituzione dell'ossidipirrolo, o meglio dell'ossidipirrole è



Riguardo all'altro prodotto  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , dobbiamo aggiungere che esso pure reagisce con la p. bromofenilazossicarbonammide. Gr. 0,0308 di sostanza trattati al solito modo con gr. 0,25 di p. bromofenilazossicarbonammide diedero gr. 0,025 di  $\alpha \alpha'$  bis p. bromofenilazopirrolo (p. f. 207°) valore che corrisponde alla presenza di un solo nucleo pirrolico nella molecola del composto. Quest'ultimo risultato mette in evidenza ancora una volta l'importanza che va assumendo in questo genere di ricerche la p. bromofenilazossicarbonammide, la quale con una reazione tanto semplice permette di scoprire e determinare qualitativamente e quantitativamente il nucleo pirrolico.

In una prossima Nota si cercherà di chiarire la costituzione anche di questo secondo prodotto di ossidazione del pirrolo.

**Biologia.** — *Simbiosi e biofotogenesi.* Nota di U. PIERANTONI, presentata dal Socio B. GRASSI.

In una sua Nota apparsa in questi Rendiconti (vol. XXXI, fasc. 5°) la sig.na Mortara espone i risultati negativi da lei ottenuti ricercando batteri fotogeni negli organi luminosi di esemplari di *Heteroteuthis dispar* venuti da Messina.

In detta Nota l'A. prende occasione dalle sue esperienze per concludere che « non è assolutamente possibile di ritenere dimostrata la necessità di una simbiosi batterica per la produzione della luce nei cefalopodi ». Ora io posso subito dimostrare che le esperienze della sig.na Mortara nulla dimostrano contro i miei studi e contro la mia teoria.

Innanzitutto io non mi sono mai sognato di dire che per aversi la luminescenza sia *necessaria* la simbiosi batterica. Ho dimostrato che in molti casi il fatto è evidente e specialmente fra i cefalopodi di superficie e di piccola profondità dei generi *Sepiola* e *Rondeletia*, nei quali è così chiaro, che può dimostrarsi in dieci minuti a chiunque abbia un po' di pratica di microscopia ed in 24 ore a chiunque voglia seguire gli innesti su terreni di coltura, perchè i batteri fotogeni si rinvencono in masse evidentissime e gli innesti per striscio di dette masse riescono totalmente luminosi in 24