

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

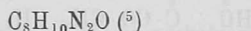
**Chimica.** — *Sopra i polipirroli* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di ANTONIO PIERONI, presentata dal Socio A. ANGELI <sup>(2)</sup>.

In una Nota precedente dimostrai la costituzione del tripirrolo di Dennstedt e dell' $\alpha$  ossidipirrole e la composizione di alcuni prodotti ottenuti per ossidazione del pirrolo ed anche per successiva condensazione di questi con la sostanza ossidante <sup>(3)</sup>.

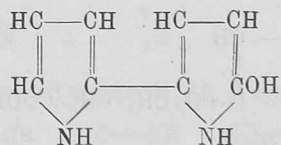
È noto che il pirrolo per azione degli ossidanti dà facilmente prodotti la cui colorazione varia dal bruno al nero intenso, conosciuti sotto il nome generico di neri di pirrolo.

Lo studio sul modo di formazione di questi neri è quanto mai interessante per le sorprendenti analogie che essi mostrano con le melanine naturali, analogie che vennero messe in evidenza per la prima volta da A. Angeli nel 1915 e che ora interessano un gran numero di ricercatori specialmente fra i chimici, medici e fisici <sup>(4)</sup>.

Una prima luce su l'importante problema venne portata da A. Angeli, che riuscì ad isolare fra i prodotti di ossidazione del pirrolo in acido peracetico il composto:



particolarmente interessante poichè è da ritenersi uno dei primi termini di ossidazione del pirrolo capace di trasformarsi con facilità maggiore del pirrolo stesso, nel nero corrispondente. La sua formula di costituzione è la seguente:



<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 20 agosto 1923.

<sup>(3)</sup> R. A. L., XXXI, 381.

<sup>(4)</sup> G. Gallerani in una comunicazione fatta alla Società Eustacchiana nella seduta del 7 dicembre 1921 dal titolo: *Ricerche spettrofotometriche sul pirrolo e melanine*, così ebbe ad esprimersi: « Da tutto l'insieme devesi concludere che l'anello pirrolico preformato nelle melanine, come nella clorofilla e nella emoglobina, ha la parte essenziale nella genesi delle melanine ».

<sup>(5)</sup> Gazz. ch., 46, II, 285.

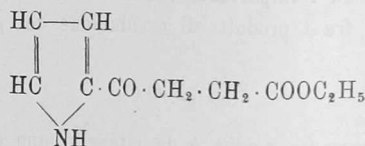
e fu da me stabilita approfittando soprattutto della reazione che avviene fra le fenilazossicarbonammidi sostituite ed i derivati pirrolici (1).

Mentre il tripirrolo di Dennstedt mostra una relativa resistenza ad originare dei neri, in accordo anche con la sua costituzione, risultando esso formato da due anelli pirrolici legati in  $\alpha$  con un anello pirrolidinico, l' $\alpha$  ossidipirrole dà prodotti neri, come già dissi, anche più facilmente del pirrolo stesso.

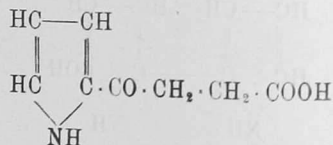
Messo in evidenza questo fatto, ne venne come logica supposizione, che pirroli più complessi devono trasformarsi in prodotti neri più facilmente dell' $\alpha$  ossidipirrole e quindi presentare elementi di studio atti a portare un notevole contributo alla soluzione del tanto dibattuto quanto interessante problema.

Aggiungo subito che la supposizione fu pienamente confermata dai fatti esposti più avanti, riferentesi a derivati del tripirrolo, mentre sarà argomento di una mia prossima Nota sullo studio del dipirrolo e dei prodotti che da esso ne derivano.

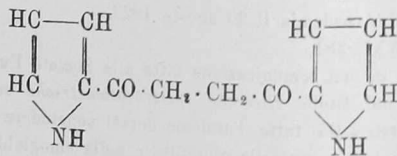
Come mezzo di sintesi di pirroli complessi serve bene il iodomagnesio-pirrolo; infatti se questo viene trattato con etere succinico conduce in un primo tempo alla formazione dell'etere:



da cui per semplice riscaldamento con potassa caustica in soluzione acquosa si ottiene il sale potassico dell'acido



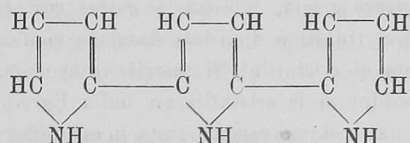
mentre con un eccesso di iodomagnesio pirrolo si ha il dipirrolsuccinile:



(1) R. A. L., XXX, 267.

composto questo che fu già ottenuto con metodo analogo da B. Oddo. Se non che egli, intento al fortunato tentativo di generalizzare la reazione fra iodomagnesiopirroli e cloruri acilici, non tenne conto delle polveri nere che ottenne per trattamento del dipirilsuccinile con ammoniaca alcoolica.

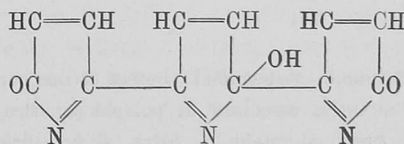
Come tutti i dichetoni 1-4 anche questo dovrebbe reagire con acetato d'ammonio in acido acetico glaciale per originare un nuovo anello pirrolico, ma sino ad ora non mi è stato possibile arrestare la reazione o condurla sino alla formazione del tripirile:



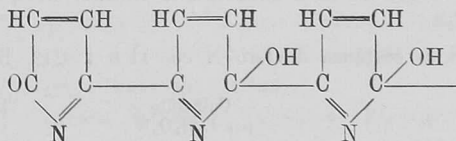
poichè anche operando nel dovuto modo pur limitando il periodo di riscaldamento a pochi secondi si forma immediatamente un precipitato abbondante nero mentre il solvente si colora intensamente in bruno. Separato l'uno dall'altro per filtrazione, il filtrato diluito con acqua si colora intensamente in azzurro e lascia deporre, decolorandosi a poco a poco una polvere nera del tutto identica a quella raccolta su filtro. Ad essa corrisponde la formula:



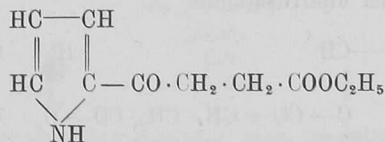
e dato il modo seguito per ottenerla molto probabilmente deve ritenersi un polimero del composto:



o meglio come risultante dell'unione di più gruppi del tipo:



*Parte sperimentale.*



Preparato al solito modo il iodomagnesio-pirrolo (1 mol.) in soluzione eterea, subito vi si aggiunge a goccia a goccia raffreddando con acqua, la quantità calcolata di etere succinico (1 mol.) pure disciolto in etere etilico; si lascia il tutto in riposo per 12 ore circa indi si riscalda a b. m. per una mezz'ora. Si raffredda ed al liquido etereo si aggiungono dei pezzetti di ghiaccio sino ad ottenere uno strato acquoso di volume di poco superiore a quello etereo, indi si aggiunge un eccesso di cloruro d'ammonio. Si separa l'etere in imbuto a rubinetto; il liquido acquoso, lasciando deporre piccola quantità di una polvere grigia, si filtra, si estrae con etere quattro o cinque volte. I liquidi eterei riuniti e distillati, lasciano come residuo un prodotto denso scuro seminato di cristallini. Si scioglie in benzolo, si filtra, si distilla il solvente ed il residuo si fa cristallizzare dalla ligroina (50°-75°),

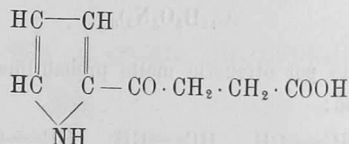
Si ottiene così una sostanza cristallizzata in magnifici aghi fondenti a 70°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1390 di sostanza diedero gr. 0,3136 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0835 di H<sub>2</sub>O.

	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	Trovato
C % . . . . .	61,53	61,53
H % . . . . .	6,66	6,67

Preparazione dell'acido



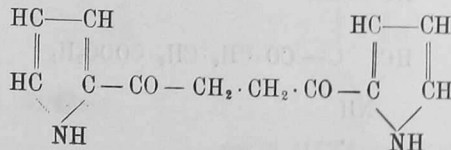
Si ottiene facilmente sospendendo l'etere etilico corrispondente in acqua dove è sciolta la quantità calcolata di potassa caustica e scaldando all'ebollizione sino a soluzione completa. Si filtra, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. Distillato l'etere, il residuo cristallizzato due volte dal benzolo dà dei bellissimi aghi bianchi che fondono a 140°.

All'analisi:

Gr. 0,1548 di sostanza diedero N cc. 11,6 t. 21°, B 744.

	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N	Trovato
N % . . . . .	8,38	8,52

Preparazione del dipirilsuccinile



L'etere etilico dell'acido pirrilsuccinilico fondente a 70° viene sciolto in etere anidro e aggiunto nelle proporzioni di una molecola ad una molecola alla soluzione eterea di iodomagnesiopirrolo mentre si raffredda con acqua; si lascia in riposo 12 ore, indi si scalda per circa un'ora e si procede come nella preparazione dell'etere più sopra descritta. Nello strato etereo vi si ritrova una piccola porzione di prodotto di partenza, di pirrolo ed anche di dipirrilsuccinile. Il liquido acquoso, separato, lascia deporre in grande quantità un pulviscolo grigio che viene raccolto su filtro, lavato con etere e ricristallizzato più volte dall'alcool. Così si ottengono dei magnifici aghi bianco-argentei fondenti a 236°, poco solubili in alcool, insolubili, o quasi in etere. Solubili in acido acetico, da dove riprecipitano per aggiunta di acqua.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1422 di sostanza diedero gr. 0,3467 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0733 di H<sub>2</sub>O.

	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Trovato
C % . . . . .	66,66	66,49
H % . . . . .	5,55	5,72

Del dipirrilsuccinile venne preparata anche la monossima corrispondente, la quale mostrò proprietà identiche a quelle descritte da B. Oddo.

*Preparazione del nero di pirrolo.*

Si sospende il dipirrilsuccinile in poco acido acetico glaciale a cui è stato aggiunto la quantità calcolata di acetato d'ammonio, si scalda all'ebollizione per un breve intervallo di tempo; subito si separa una polvere nero azzurra mentre il liquido si colora in giallo bruno. Si filtra alla pompa, si lava il precipitato con acido acetico glaciale sino a che questo non passi incolore, indi si lava con acqua, poi si estrae con alcool e con etere; il residuo si secca in stufa a 120° quindi in essicatore nel vuoto. A questo modo si ottiene una polvere sottile, insolubile nei solventi comuni, che ha le proprietà generali già descritte per il nero di pirrolo ottenuto facendo passare una corrente di ossigeno secco neliodo-magnesiopirrolo in soluzione eterea.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Gr. 0,1240 di sostanza diedero gr. 0,2710 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0376 di H<sub>2</sub>O.

" 0,1017 " " " 15,3 di N, t. 24°, B 765.

	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Trovato
C % . . . . .	59,50	59,60
H % . . . . .	3,30	3,36
N % . . . . .	17,39	17,40

Risultati questi che concordano assai bene specialmente con la seconda formula derivata dal tripirrole, scritta nella prima parte di questa Nota.