



PONTIFICIA
ACADEMIA
SCIENTIARVM

ACTA
Vol. IX - N. 6
pag. 65-68

RICERCHE SULLA RIDUCIBILITÀ POLAROGRAFICA DEL PIRROLO E DEI PIRROLI SOSTITUITI (*)

G. B. BONINO

Accademico Pontificio

SUMMARIVM. — Inquiri Auctor in hac Nota de pirrolo et pirrolis substitutis eorumque omnium reducibilitate.

In un lavoro apparso nel « Bollettino Internazionale dell'Accademia Croata di Scienze e Belle Arti » nel 1941, il Dr. DEZELIC aveva riassunto alcune sue ricerche sulla riduzione polarografica del pirrolo e di suoi derivati.

DEZELIC sosteneva che mentre il pirrolo non sostituito non è polarograficamente riducibile nelle ordinarie condizioni di esperienza e cioè per esempio in soluz. N/10 di LiCl in alcool etilico all'80 % o in soluz. N/10 di NH₄Cl in alcool etilico al 50 % e per differenze di potenziale all'elettrodo a goccia di -1,8 o anche 2 volts, il tetrametilpirrolo è polarograficamente riducibile nelle stesse condizioni.

DEZELIC, che aveva lavorato nel laboratorio di H. FISCHER, metteva questi suoi risultati in relazione con la variazione dell'aspetto chimico e chimico fisico del nucleo pirrolico sostituito rispetto al nucleo fondamentale non sostituito. E ciò seguendo alcune vedute espresse in proposito da BONINO e dai suoi allievi tra il 1934 e il 1940.

(*) Nota presentata nella Riunione privata del 19 luglio 1945.

Queste conclusioni del DEZELIC non trovarono però in accordo il BONINO il quale, pur ammettendo la diversità dell'aspetto chimico fisico del nucleo pirrolico sostituito e non sostituito, non era d'accordo sul fatto che tali differenze potessero così semplicemente essere rivelate per via polarografica in pirroli sostituiti soltanto con radicali alchilici.

Sembrava strano perciò al BONINO che se il pirrolo non si riduceva polarograficamente, si riducesse invece, come affermava il DEZELIC, il tetrametilpirrolo.

Il BONINO fece allora intraprendere al proprio allievo e collaboratore prof. SCARAMELLI una serie di ricerche sperimentali sulla riducibilità polarografica del pirrolo e di altri pirroli sostituiti come 1-metilpirrolo, 2-metilpirrolo, 1-allilpirrolo, 2,4-dimetilpirrolo, 2,5-dimetilpirrolo, 3-metil, 4-etilpirrolo, 2,3,5-trimetilpirrolo, 2,5-dimetil, 3-etilpirrolo, 2,4-dimetil. Né il pirrolo né i sovrannominati pirroli sostituiti si sono ridotti polarograficamente nelle condizioni sperimentali sovraccennate.

In collaborazione con la prof. GHIGI venne allora preparato anche il 2,3,4,5-tetrametilpirrolo sia con il metodo di PILOTY e HIRSCH condensando l'aminobutanone con metiletilchetone in soluzione alcalina, sia per azione del metilato di potassio sul trimetilpirrolo.

Quest'ultimo metodo ha fornito tetrametilpirrolo purissimo il quale studiato fuori del contatto dell'aria non si è mostrato polarograficamente riducibile contrariamente a quanto aveva sostenuto DEZELIC.

Viceversa il tetrametilpirrolo ottenuto con il metodo di PILOTY ed HIRSCH (il quale contiene come è noto impurezze più o meno grandi di tetrametilpirazina) mostrava un'onda polarografica di riduzione che però coincideva con quella della tetrametilpirazina ed era molto verosimilmente da attribuirsi a detta impurezza.

Anche il tetrametilpirrolo purissimo (e non riducibile polarograficamente) se lasciato all'aria comincia ad imbrunire ed allora mostra una netta onda polarografica di riduzione.

Dall'insieme di queste esperienze si può trarre la convinzione che il tetrametilpirrolo, come del resto gli altri pirroli sostituiti con radicali alchilici non sia riducibile polarograficamente.

I risultati contrari pubblicati da DEZELIC vanno perciò riveduti nel senso di controllare molto accuratamente la purezza dei composti studiati.

Ad ogni modo l'Autore ritiene per ora prematuro trarre dalle esperienze di DEZELIC materia per fare delle discussioni teoriche sulla costituzione del pirrolo e dei suoi derivati.