

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

**Matematica.** — *Sopra la equazione di Kepler.* Nota di T. LEVICIVITA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

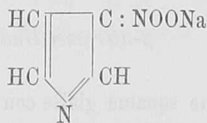
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra il Nitroindolo* <sup>(1)</sup>. Nota di F. ANGELICO e G. VELARDI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Alcuni anni or sono il prof. Angeli <sup>(2)</sup> studiando l'azione del nitrato d'etile sull'idrossilammina, in presenza di etilato sodico, poté facilmente trasformarla nel suo derivato nitrico corrispondente.

Questa reazione, come hanno dimostrato le ulteriori ricerche, è di indole molto generale e presenta un mezzo per nitrare alcune sostanze le quali, dall'acido nitrico, vengono o distrutte o trasformate in derivati polinitrici. Le serie del pirrolo e dell'indolo ci offrono un esempio molto istruttivo. Infatti finora non era stato possibile ottenere il derivato nitrico del pirrolo, giacchè esso vien completamente distrutto dall'acido nitrico ed i pochi nitroderivati conosciuti in questa serie, ordinariamente polinitrici, sono stati ottenuti per via indiretta, cioè introducendovi dapprima radicali negativi <sup>(3)</sup>.

D'altra parte gli omologhi dell'indolo danno origine, per azione dell'acido nitrico, con rendimenti scarsi, a derivati in cui almeno un residuo nitrico appartiene al nucleo aromatico <sup>(4)</sup>. Era quindi d'interesse estendere lo studio di questa reazione, impiegata in seguito con successo dal Thiele <sup>(5)</sup> per la preparazione del nitrociclopentadiene e da W. Wislicenus e A. Endres <sup>(6)</sup> per nitrare l'etere fenilacetico ed il cianuro di benzile, all'indolo ed ai suoi omologhi, seguendo esattamente il metodo che, due anni or sono, condusse uno di noi <sup>(7)</sup> alla preparazione del sale sodico dell'acido pirrolnitronico:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

<sup>(2)</sup> Angeli, *Gazzetta Chimica* 1896, II, 17.

<sup>(3)</sup> Ciamician, *Il pirrolo ed i suoi derivati.* Acc. Lincei 1888.

<sup>(4)</sup> Zatti, *Gazzetta Chimica* XIX, II, 261.

<sup>(5)</sup> Thiele, Berlin. Berichte 33, 670.

<sup>(6)</sup> Wislicenus e Andres, Berlin. Berichte 35, 1755, 1757.

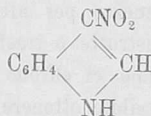
<sup>(7)</sup> Angeli e Angelico, *Rendiconti della R. Acc. dei Lincei*, 2° sem. 1902, pag. 16-17.

Alla soluzione di una molecola dell'indolo, in etere assoluto, si aggiunge un atomo di sodio in fili, una molecola di nitrato d'etile e qualche goccia di alcool. Si chiude la bevuta con tubo a cloruro di calcio e si lascia in riposo in luogo fresco; dopo uno o più giorni comincia a separarsi il sale sodico dell'acido nitronico e quando tutto il sodio è scomparso la reazione è completa. Si versa in acqua e dopo aver separato lo strato etereo, il liquido acquoso si sottopone all'azione dell'anidride carbonica che separa l'acido nitronico libero.

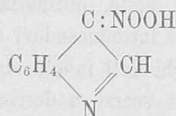
Operando in tal modo abbiamo ottenuto il

*β-nitroindolo*

che cristallizzato dal benzolo si presenta in aghetti giallognoli che fondono a 210°; ad esso spetta la formula:



ovvero la tautomera



gr. 0,1148 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto alla temperatura di 17° ed alla pressione di 747 mm. (corretta).

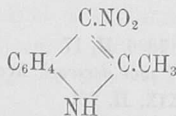
In 100 parti

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	17,21	17,28.

Il

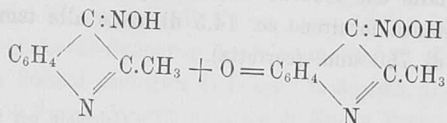
*β-nitrometilindolo*

si presenta in magnifiche squame gialle con riflessi metallici violetti; fonde verso 248° e gli spetta la formola:



Esso è identico al prodotto ottenuto, quattro anni or sono, per ossidazione

del nitrosometilindolo (1), in soluzione alcalina, con permanganato potassico



gr. 0,1356 di sostanza fornirono cc. 18,2 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 752 mm. (corretta).

In 100 parti

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	15,74	15,90

Trattandosi di reazione nuova e che conduce a sostanze anch'esse nuove, era interessante vedere se effettivamente i prodotti, in tal modo preparati, si potessero considerare come veri nitroderivati.

Questo scopo potemmo raggiungerlo in due modi. Da una parte trattando con acido nitrico il nitrometilindolo (che si ottiene pure ossidando il nitrosometilindolo) pervenimmo al

*dinitrometilindolo*

preparato da Zatti (2) per azione diretta dell'acido nitrico sopra il metilindolo.

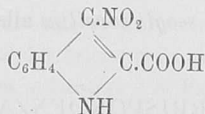
Gr. 0,0833 di sostanza fornirono cc. 13,3 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 755 mm. (corretta).

In 100 parti

	Trovato	Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N	18,69	19,00

Secondariamente ci fu possibile arrivare al nitroindolo dal nitrometilindolo stesso. In questa sostanza infatti (come anche il nitrosoindolo) per ossidazione con camaleonte, il metile diventa carbossile, e fornisce un composto il quale è da considerarsi come

*acido nitroindolcarbonico*



(1) Angeli e Angelico, Gazzetta Chimica, XXX, II, 270.

(2) Zatti, Gazzetta Chimica, XIX, II, 261.

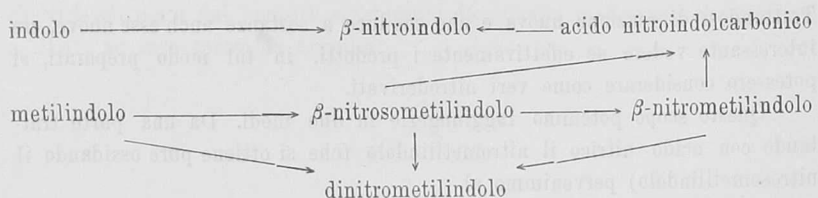
che cristallizzato dallo xilolo si presenta in bellissime squamette colorate intensamente in giallo che fondono con decomposizione a 230°.  
Gr. 0,1234 di sostanza fornirono cc. 14,5 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione di 750 mm. (corretta).

In 100 parti

	Trovato	Calcolato per $C_9H_8N_2O_4$
N	13,50	13,58

Riscaldato verso 240° la decomposizione procede in maniera rapidissima e sublima una sostanza, in aghetti lucenti, che cristallizzata dal benzolo fonde a 210° ed è identica al nitroindolo che preparammo per l'altra via.

Il seguente schema illustra queste trasformazioni:



Nella Gazzetta Chimica faremo seguire la descrizione particolareggiata delle esperienze che si riferiscono a questa comunicazione.

**Mineralogia** — *Su alcune blende di Sardegna*. Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Corrispondenti RIGHI, LUSTIG, e dei Soci stranieri C. KLEIN, SORAUER. Fa inoltre particolare menzione del *Traité d'analyse des substances minérales* di A. CARNOT; di alcuni volumi della *Collection de Mémoires relatifs à la Physique*, pubblicati dalla Società francese di fisica; e di un *Rapporto del Comitato degli scogli corallini* alla Società Reale di Londra.

#### CORRISPONDENZA

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.