

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

vano le marne od anche altri materiali già depositati, interrompendone gli strati. La disposizione meno regolare delle ghiaie e dei massi attorno allo scoglio del *selcio* è indizio probabile del moto ondoso proprio di un bacino subacqueo, o palustre con variazioni di salsedine come avviene presso i litorali.

Gli strati delle marne, quindi anche le masse ghiaiose cui sono intercalati, hanno leggerissima pendenza, certo non originale, verso est poco meno del sottostante *selcio*, e ciò conferma quanto sieno recenti, forse attuali, i fenomeni orogenetici della regione.

Nel descritto tratto di ghiaie, durante gli scavi, si raccolsero molari di *Elephas antiquus* Falc., *Equus caballus* L., *Rhinoceros* in proprietà del professor Meli, ossa di *Bos primigenius* Boj., e corna di *Cervus elaphus* esistenti ora nel Museo di Firenze, e piccoli tronchi di legno sicillizzato. Quei fossili appartengono certamente ad un postpliocene non antico.

Meccanica. — *Sull'applicazione del metodo delle immagini alle equazioni dell'elasticità.* Nota I del Corrispondente C. SOMIGLIANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Ricerche sulle emanazioni terrestri italiane. II. Gas del Vesuvio e dei Campi Flegrei, delle Acque Albule di Tivoli, del Bulicame di Viterbo, di Pergine, di Salsomaggiore.* Memoria del Corrispondente R. NASINI, di F. ANDERLINI, e di R. SALVADORI.

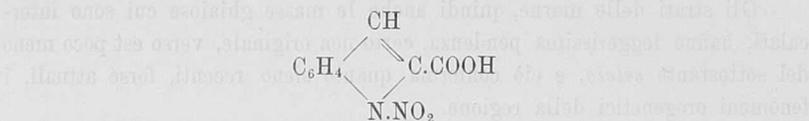
Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Chimica — *Ricerche sopra i nitrosoindoli* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI e FRANCESCO ANGELICO.

Allo scopo di completare le nostre esperienze sopra il comportamento dei derivati del pirrolo e dell'indolo rispetto all'azione dell'acido nitroso, abbiamo esteso le nostre ricerche agli N-ossindoli, a quegli indoli cioè nei quali l'idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. A prima vista questo studio poteva sembrare superfluo, giacchè si conoscevano da parecchi anni

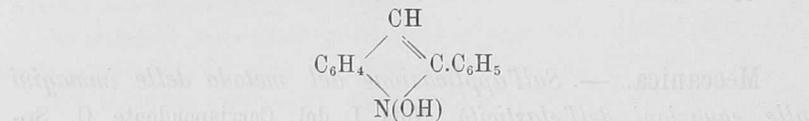
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

gli interessanti studi di A. Reissert (1) sopra alcuni prodotti che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra l'acido N-ossindolcarbonico. A noi però sembra che le belle ricerche sperimentali del Reissert non sieno state ancora esattamente interpretate dal lato teorico, e non è improbabile che la formola di struttura che egli attribuisce al prodotto



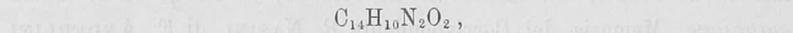
debba in avvenire essere modificata. L'autore ammette che l'acido nitroso reagisca con l'ossimino gruppo (2) per dar luogo ad una nitrimmina.

Per i nostri studi siamo partiti da una sostanza preparata da Emilio Fischer (3) e che con grande probabilità è da riguardarsi come un N-ossindolo



per la facilità con cui viene ridotta a fenilindolo e perchè ossidata fornisce acido o-nitrosobenzoico, come Fischer stesso ha trovato.

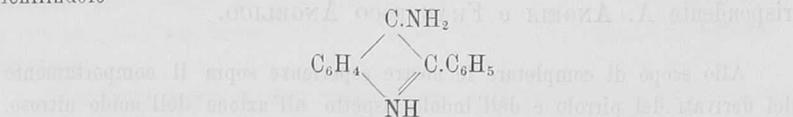
Invece di impiegare acido nitroso libero, che conduce a prodotti impuri, ci giovammo del solito metodo da noi impiegato e sempre un buon successo, in tutti questi casi; facemmo reagire, cioè, sopra la soluzione alcoolica della sostanza il nitrito d'amile, in presenza di etilato sodico. In tal modo si perviene con tutta facilità al sale sodico di un composto della composizione



e che molto rassomiglia ai soliti nitrosoindoli.

È isomero con il nitrofenilindolo da noi preparato qualche anno addietro, e fonde anche alla stessa temperatura, 240°. Fornisce i derivati monoacetilico, benzoilico ed etilico.

Ridotto con zinco ed acido acetico si trasforma e subito nell'ammino-fenilindolo



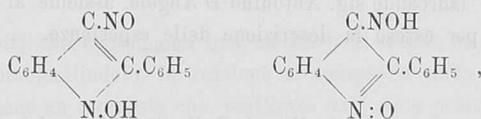
preparato da Emilio Fischer.

(1) Berliner Berichte XXIX, 639.

(2) Il prof. Ciamician chiama molto opportunamente « immino » il termine NH dell'anello pirrolico; in questo caso, per analogia, noi chiameremo « ossimino » il termine NOH.

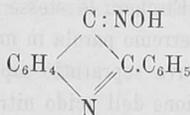
(3) Berliner Berichte XXVIII, 586.

Ciò dimostra che il nuovo atomo di azoto, invece che all'ossimino è andato a fissarsi all'atomo di carbonio in posizione β , precisamente come avviene per gli altri indoli e pirroli da noi studiati in questi ultimi anni. Se la sostanza da cui noi siamo partiti è realmente un N-ossindolo, le formole di strutture più probabili per il nuovo composto saranno le seguenti:



di cui l'una è la tautomera dell'altra. D'altra parte se si trattasse di un indolo con l'ossidrilico al carbonio in posizione β , sarebbero stati da aspettarsi una nitrosammina ovvero un etere nitroso; ma il prodotto in parola non dà la reazione di Liebermann.

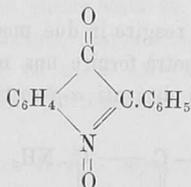
Entrambe spiegano bene il comportamento della sostanza, la quale può perdere un atomo di ossigeno per dare il nitrosofenilindolo



ossidata invece moderatamente fornisce un prodotto cui molto probabilmente spetta la composizione



Il nuovo composto è colorato in rosso e la sua polvere rassomiglia al cinabro; è volatile, sublima in pagliette splendenti, viene trasportato dai vapori del benzolo, alcool ecc.; irrita fortemente le mucose, viene facilmente ridotto, reagisce con l'idrossilammina. Come si vede *possiede le proprietà dei chinoni*. Una formola che rende conto di questo interessante comportamento è la seguente:



la quale rappresenterebbe nè più nè meno che un chinone nel quale uno dei gruppi



è stato rimpiazzato dal residuo



Per azione dell'idrossilammina anche la nuova sostanza fornisce facilmente nitrosifenilindolo; in tal modo l'ossigeno carbonilico si sarebbe trasformato in gruppo ossimico e l'ossigeno all'azoto verrebbe eliminato in seguito all'azione riducente dell'idrossilammina.

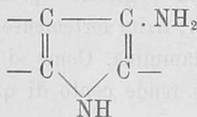
Nell'esecuzione delle presenti ricerche, ancora preliminari, avemmo per collaboratore il laureando sig. Antonino D'Angelo, assieme al quale più tardi pubblicheremo per esteso la descrizione delle esperienze.

Chimica — *Sopra i diazoindoli* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI e di A. D'ANGELO.

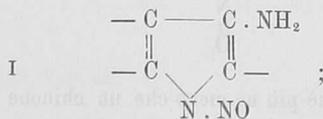
Le ricerche eseguite negli ultimi anni in questo Laboratorio sopra i nitroso e nitroderivati delle serie del pirrolo e dell'indolo ci condussero anche a studiare i corrispondenti amminocomposti; di questi finora ne erano noti due soltanto, l'amminofenilindolo e l'amminometilindolo, entrambi preparati molti anni addietro da Emilio Fischer; le stesse sostanze si possono altresì ottenere per altra via, e di ciò terremo parola in una prossima comunicazione.

Per il nostro scopo interessava soprattutto sapere come gli amminoindoli si comportavano rispetto all'azione dell'acido nitroso; in tal modo veniva ad estendersi anche una serie di ricerche che uno di noi intraprese parecchi anni addietro e che la trattazione di altri argomenti ci costrinse a sospendere. I risultati delle nuove ricerche portano una nuova conferma alle vedute che fino d'allora vennero esposte (2).

Prendendo in esame la forma del nucleo pirrolico di un β -amminoindolo



si vede subito che esso potrà reagire in due modi diversi con una molecola di acido nitroso; vale a dire, potrà fornire una nitrosammina, come in generale, ma in altri casi, fanno i derivati α - β -sostituiti:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Farmaceutico della R. Università di Palermo.

(2) Gazzetta Chimica Italiana XXIII (b), 245.