

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

retta e fino ad un limite massimo che è naturalmente rappresentato dalla completa disidratazione.

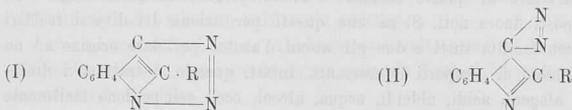
È poi notevole il fatto della eliminazione di circa il 7 % d'acqua alla temperatura di 104° perchè la quantità rimanente nell'heulandite equivale a tre molecole d'acqua e quindi conforta la conclusione annunciata nella prima parte della presente Nota.

Anche qui i risultati di altri sperimentatori (Damour, Jaunach, Rinne, ecc.) per altre heulanditi, non sono punto concordanti coi miei e nemmeno tra loro. Per l'heulandite di Montecchio Maggiore è notevole la grande quantità di acqua (oltre il 3 %) che si svolge nel breve intervallo di temperatura compreso fra 100° e 110°. Forse tali differenze dipendono da una differenza di composizione chimica (come è noto, il calcio può essere sostituito in quantità maggiore o minore, dallo stronzio e dal sodio).

Per questo motivo io credo che sarebbe assai interessante intraprendere su vasta scala delle accurate ricerche, per stabilire l'influenza della composizione chimica delle varie heulanditi sul loro comportamento ottico e sul processo della loro disidratazione che si effettua, sia per opera di sostanze disidratanti, sia per l'aumento di temperatura.

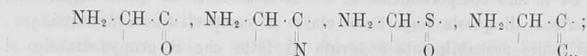
**Chimica.** — *Sopra alcuni diazoindoli* (1). Nota di V. CASTEL-  
LANA e di A. D'ANGELO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Le interessanti ricerche sull'azione dell'acido nitroso sull'amminofenilindolo e sull'amminometilindolo, appena iniziate nello scorso anno, e che condussero alla scoperta di nuovi derivati diazoici ai quali possono spettare una o l'altra delle strutture (2),



(dove R indica il fenile od il metile), confermano i concetti teorici che Angeli espone ancora dodici anni or sono (3).

Egli aveva infatti posto in rilievo come la prossimità di certi gruppi negativi:



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

(2) Acc. Lincei, XIII, 1° sem. 258.

(3) Gazz. Ch. It., 1893, II, 245.

impartisce al residuo amminico la facoltà di dare diazoderivati stabili del tipo dell'etere diazoacetico, e che questi composti vengono forniti soltanto da quei corpi nei quali allo stesso atomo di carbonio è unito l'ammino gruppo ed almeno un atomo di idrogeno.

Allo scopo di determinare quale delle due formole di struttura indicate spettasse ai nostri diazoindoli, e per corredare anche di nuovi fatti e confermare sperimentalmente le superiori vedute, dietro invito del prof. Angeli, abbiamo intrapreso lo studio dei due prodotti, il diazofenilindolo ed il diazometilindolo.

Sottoponendo alla riduzione con zinco ed acido acetico l'etere etilico del  $\beta$ -nitrosifenilindolo, abbiamo ottenuto aminofenilindolo che, per azione dell'acido nitroso, dà con tutta facilità il diazofenilindolo. Invece l'etere etilico del  $\beta$ -nitrofenilindolo, ridotto in modo analogo, fornisce N-etilamminofenilindolo, che sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà il derivato diazoico. Analogamente si comporta l'etere etilico del  $\beta$ -nitrometilindolo.

Questi esempi presentano uno speciale interesse, poichè dimostrano che nel caso in cui il carbonio, cui è legato il gruppo amminico, sia sfornito di un atomo di idrogeno, e che perciò manchi il doppio legame fra C ed N, o quando al posto N non vi sia idrogeno mobile, per azione di acido nitroso, non si ha formazione di diazocomposto. Quindi bisogna ammettere che nel caso in cui si genera il diazoderivato, l'amminofenilindolo reagisca secondo la forma tautomerica,



Il carattere di queste sostanze è molto diverso da quello degli altri diazocomposti finora noti. Si sa che questi per azione dei diversi reattivi perdono con facilità tutti e due gli atomi d'azoto, per dare origine ad un grande numero di composti interessanti. Infatti quando si trattano i diazoeteri con alogeni, acidi, aldeidi, acqua, alcool, ecc., essi perdono facilmente azoto per formare prodotti di sostituzione, senza accennare che un minimo innalzamento di temperatura, può alle volte determinare decomposizioni che si compiono in modo rapido e talora esplosivo.

Nei diazocomposti da noi ottenuti invece non si osserva nulla di tutto questo, ed il loro comportamento si scosta totalmente da quello degli altri rappresentanti di questa importante classe di composti finora descritti.

Ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che il gruppo diazoico si trova fra due sostituenti in posizione orto.

Così il diazofenilindolo resiste benissimo all'azione dell'acido solforico concentrato; trattato con acido picrico, nitrico, cloridrico, cromatico, fornisce i sali corrispondenti, dai quali con gli alcali si riottiene la base inalterata.



Azoto per  $C_{14}H_{12}N_2$ .  
Trovato 13,15                  Calcolato 13,46

*Etere etilico del  $\beta$ -nitrosifenilindolo.* — Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio, si aggiunge una molecola di nitrosifenilindolo ed una molecola di ioduro di etile in eccesso. Si riscalda sino a reazione neutra; indi si scaccia l'alcool e si riprende il residuo con soluzione diluita di potassa, per eliminare il nitrosocomposto rimasto inalterato.

Il prodotto così ottenuto, lavato con acqua e secco all'aria, cristallizza dall'etere petrolico in aghetti rosso-arancio che fondono a  $91^\circ$ .

Azoto per  $C_{16}H_{14}N_2O$ .  
Trovato 19,94                  Calcolato 11,20

*Riduzione.* — Si aggiunge un eccesso di polvere di zinco alla soluzione alcoolica dell'etere e quindi a poco a poco la quantità calcolata di acido acetico, diluito con un po' d'alcool, avendo cura di raffreddare con acqua.

Si filtra ed in tal modo si ha un liquido con fluorescenza azzurra che versato in acqua, lascia separare una sostanza che si dimostrò identica all'amminofenilindolo e fu caratterizzata trasformandola in diazofenilindolo.

*Etere etilico del  $\beta$ -nitrofenilindolo.* — Si prepara dal nitrofenilindolo nello stesso modo dell'etere precedente ed in maniera analoga si effettua la sua riduzione.

Però in questo caso, anzichè ottenersi amminofenilindolo, si ha N-etilamminofenilindolo, che venne trasformato nel corrispondente picrato, trattando la soluzione alcoolica della sostanza con acido picrico.

Per raffreddamento si separa il sale, che cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghettini di color verde scuro che fondono a  $173^\circ$ .

Azoto per  $C_{16}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .  
Trovato 14,66                  Calcolato 15,05

Conformemente a quanto si è esposto precedentemente, l'etilamminofenilindolo sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà derivato diazoico.

#### Diazofenilindolo.

Alla soluzione dell'amminofenilindolo in acido acetico glaciale, viene aggiunta, raffreddando, una soluzione acquosa concentrata della quantità calcolata di nitrito sodico e si completa la reazione riscaldando a b. m.

Il liquido, colorato dapprima in verde azzurro, dopo pochi minuti diventa giallorossastro; si tratta allora con carbonato sodico in eccesso ed in tal modo si separa una sostanza cristallina, colorata in giallo, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in magnifici prismi intensamente colorati in giallo aranciato, dotati di un odore caratteristico, molto alterabili alla luce e che fondono a 115°.

Per la formola  $C_{14}H_9N_3$ .

Trovato C 76,32 H 4,43 N 19,30

Calcolato C 76,71 H 4,11 N 19,18

*Picrato.* — Il diazofenilindolo per trattamento con acido picrico in soluzione alcoolica, fornisce un picrato, che, cristallizzato dallo stesso solvente, si presenta in aghettini gialli che fondono con decomposizione a 155°.

Per la formola  $C_{20}H_{12}N_4O_7$ .

Trovato N 18,50

Calcolato 18,75

*Cloridrato.* — Facendo passare nella soluzione del diazoindolo in etere anidro, una corrente di acido cloridrico secco, si ottiene un magnifico cloridrato in aghi gialli che fondono a 173°.

Secco su calce forni i seguenti numeri:

Azoto per  $C_{14}H_9N_3HCl$ .

Trovato 16,20

Calcolato 16,43

*Nitrato.* — Scaldato con acido nitrico concentrato (1 gr. di diazo con 20 cc. di acido) sino all'ebullizione, per aggiunta di acqua lascia separare una sostanza cristallina gialla che venne purificata lavandola con benzolo.

Secca nel vuoto si decompone a 164°-165°.

Azoto per  $C_{14}H_9N_3 \cdot HNO_3$ .

Trovato N 19,05

Calcolato 19,85

*Cromato.* — Al diazofenilindolo, sciolto in acido acetico glaciale, si aggiunge in ugual peso di acido cromatico e si fa bollire sino a colorazione verde del liquido.

Per aggiunta di acqua si separa una sostanza fioccosa, gialla, che purificata una sola volta dall'acqua, si presenta in grandi cristalli gialli che fondono verso 255°.

Azoto per  $C_{14}H_9N_3CrO_3$ .

Trovato 12,72

Calcolato 13,16

Dal cromato per azione degli alcali si riottiene il diazofenilindolo e cromato alcalino; non rimane perciò alcun dubbio sulla sua natura.

*Riduzione.* — Il diazofenilindolo ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio, ovvero in soluzione alcalina, fornisce ammoniaca e fenilindolo, che abbiamo caratterizzato trasformandolo in nitrosifenilindolo.

*Azofenilindolo.* — Per prolungata ebollizione del diazofenilindolo sciolto in acido solforico al 25 %, invece di ottenersi un  $\beta$ -ossifenilindolo, si separa un prodotto giallo bruno, costituito da un miscuglio di due sostanze, una solubile e l'altra insolubile in benzolo.

Dalla prima se ne ottenne così scarsa quantità da non permettere un'analisi. L'altra cristallizzata dallo xilolo si presenta in scagliette giallo-rosse che si decompongono verso 180°.

Azoto per $C_{28}H_{18}N_4$ .	
Trovato 13,30	Calcolato 13,65

Da questo composto per riduzione si ottiene aminofenilindolo che sottoposto alla sua volta all'azione dell'acido nitroso, rigenera il diazocomposto da da cui si è partiti.

*Riduzione dell'etere etilico del  $\beta$ -nitro- $\alpha$ -metilindolo.* — La soluzione alcoolica di questo etere venne bollita con stagno ed acido cloridrico sino a cambiamento di colore. Il liquido versato in acqua lascia separare una sostanza che coll'acido nitroso non dà composto diazoico.

Per caratterizzarla se ne fece il picrato, che cristallizzato dall'alcool, fonde a 180°-182°.

Azoto per $C_{17}H_{17}N_5O_7$ .	
Trovato 11,27	Calcolato 17,36

#### Diazometilindolo.

L'aminometilindolo, preparato secondo le prescrizioni date da Wagner (1), venne sciolto in acido acetico glaciale e trattato a freddo con soluzione acquosa concentrata di nitrito sodico.

Sovrassaturando con carbonato sodico, si separa una sostanza, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in cristalli giallo-scuro, molto alterabili alla luce e che fondono a 94°.

Azoto per $C_9H_7N_3$ .	
Trovato 26,50	Calcolato 26,75

*Picrato.* — Il diazometilindolo, al pari del diazofenile, dà un picrato che si prepara aggiungendo, al diazo sciolto in poco alcool, la quantità cal-

(1) Annalen XLII, 242, 385.

colata di acido picrico e scaldando a b. m. Tosto si separano aghi gialli che ricristallizzati dall'alcool fondono a 172°.

Azoto per  $C_{15}H_{10}N_6O_7$ .  
Trovato 21,45      Calcolato 21,76

*Jododerivato.* — Alla soluzione del diazometilindolo in etere anidro si aggiunge iodio del pari sciolto in etere, sino a che non si produca più precipitato.

Dopo ripetuti lavaggi con etere si presenta una sostanza cristallina colorata in bruno che si decompone verso 80°.

Azoto per  $C_9H_7N_3I_2$ .  
Trovato 10,18      Calcolato 10,19

Per lieve riscaldamento esplose, emettendo vapori di iodio e per trattamento con iposolfito cede l'alogeno.

*Cloridrato.* — Si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso, secco, nella soluzione del diazometilindolo in etere anidro. Subito si separa un precipitato bruno cristallino che lavato con etere e seccato su calce si decompone verso 100°.

Azoto per  $C_9H_9N_3Cl_2$ .  
Trovato 18,61      Calcolato 18,94

Scaldato in tubo da saggio deflagra, producendo vapori violetti, rassomigliantissimi a quelli di iodio.

**Chimica** — *Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo* (<sup>1</sup>). Nota di F. CARLO PALAZZO e A. CALDARELLA, presentata dal Socio A. BORZI.

In occasione di ricerche, eseguite di recente in questo laboratorio, sulla costituzione di vari composti  $\gamma$ -pironici, fu ritenuto opportuno un esame preliminare del comportamento dell'acetil-carbinolo e di qualche suo derivato con alcune idrazine.

Nella scissione di composti  $\gamma$ -pironici mediante alcali, la quale, com'è noto, fornisce il più delle volte un criterio sufficiente per apprezzare la loro costituzione, prendono origine due diverse categorie di prodotti: da un canto vari acidi organici, dall'altro acetone o derivati di esso. Ora, mentre è sempre facile identificare l'acetone e gli omologhi sui tipi  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 R^+ \cdot R^+$ .

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.