

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 dicembre 1906.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Calori specifici dei liquidi che si solidificano a temperature molto basse.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI.

Fisica. — *Relazione fra la pressione osmotica e la tensione superficiale.* Nota del Corrisp. A. BATTELLI e A. STEFANINI.

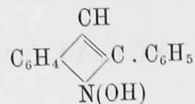
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra l'ossifenilindolo.* Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. F. ANGELICO.

In una Nota pubblicata due anni or sono in questi Rendiconti ⁽¹⁾ abbiamo accennato brevemente ad alcune esperienze che eseguiamo allo scopo di portare un nuovo contributo allo studio da noi intrapreso sopra alcuni derivati azotati dell'indolo e del pirrolo. Stabilito in modo rigoroso il comportamento di queste sostanze rispetto agli eteri degli acidi nitroso e nitrico, in presenza di alcoolato sodico o di sodio metallico, estendemmo le nostre ricerche agli ossiderivati e precisamente a quei composti nei quali l'atomo di idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. Il numero di queste sostanze è ancora scarso e talune sono anche di lunga e costosa preparazione;

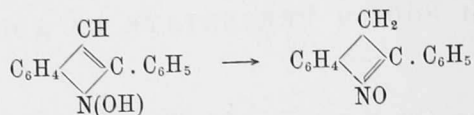
⁽¹⁾ 1904, vol. XIII, 1° sem., pag. 255.

e perciò noi demmo, per ora, la preferenza all'ossifenilindolo, al quale secondo le esperienze di E. Fischer (1) e nostre, con tutta probabilità spetta la struttura:



Come tale fornisce facilmente un derivato benzoilico e per trattamento con ioduro di etile, in presenza di etilato sodico dà un olio, senza dubbio l'etere etilico, che per riscaldamento con alcool a 160° viene ridotto a fenilindolo. Come si vedrà più avanti, l'alcool reagisce da riducente anche sopra altre sostanze appartenenti a questo gruppo.

Rispetto ai nitriti alcoolici, il nitrosofenilindolo si comporta come gli ordinari indoli e perciò è necessario ammettere che in questo caso reagisca secondo la forma tautomera:



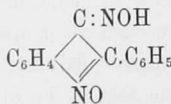
Benzoilderivato dell'ossifenilindolo. — Alla soluzione di gr. 1,5 di ossifenilindolo in piridina si aggiungono 3 gr. di cloruro di benzoile. L'indomani, per aggiunta di acqua, si separò una sostanza oleosa che lavata con acqua, dopo qualche tempo si rapprese in una massa cristallina. Purificata dall'alcool, si ottenne in cristalli bianchi che all'aria si colorano lievemente in roseo e che fondono a 100°.

Gr. 0,1698 di sostanza fornirono c. c. 6,8 di azoto a 22° ed a 749 mm. (corretta)

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂₁ H ₁₅ NO ₂
N	4,57	4,47

Nitrosoossifenilindolo. — Alla soluzione alcoolica d'un atomo di sodio si aggiunse una molecola di ossifenilindolo e successivamente, raffreddando, una molecola di nitrito di amile. Il liquido assume tosto una colorazione rosso-bruna intensa e se la soluzione è abbastanza concentrata, si separa una massa cristallina aranciata, che è costituita dal sale sodico del nitrosoossifenilindolo:



(1) Berliner Berichte XXVIII, 586.

Dopo una notte di riposo, per aggiunta di acqua, si ottiene una soluzione intensamente colorata in bruno, dalla quale per azione di anidride carbonica o dell'acido acetico, si separa una polvere gialla costituita dal nitrosoderivato libero.

Raccolto su filtro, lavato con acqua e sciolto in alcool bollente, per raffreddamento si ha in pagliette splendenti di color giallo aranciato, che fondono con decomposizione a 240°. Alla stessa sostanza si perviene anche operando in soluzione acida (nitrito sodico ed acido acetico), ma in tal modo si ottiene un prodotto meno puro.

I gr. 0,2474 di sostanza fornirono gr. 0,6442 di CO₂ e gr. 0,1022 di H₂O.

II gr. 0,1346 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 16° e 735 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃
	I	II	
C	71,01	—	70,59
H	4,59	—	4,20
N	—	11,87	11,77

Il prodotto fornisce con tutta facilità i derivati acetilico, benzoilico ed etilico.

Acetilderivato. — Un grammo di nitrosoossifenilindolo venne sciolto a caldo in anidride acetica ed il liquido trattato con carbonato sodico fino a reazione alcalina. Si ottenne così un prodotto che dall'alcool si separa in aghetti gialli che fondono a 140°. Bollito con potassa caustica fornisce aldeide benzoica.

Gr. 0,1666 di sostanza diedero c. c. 14,3 di azoto a 15° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃
N	10,19	10,00

Benzoilderivato. — La soluzione del nitrosocomposto in idrato sodico venne trattata, nel solito modo, con cloruro di benzoile. Si separa una massa fioccosa, di colore aranciato, che purificata dall'alcool si presenta in aghi sottilissimi e di un bel color rosso. Fonde a 163° con decomposizione.

Gr. 0,1792 diedero c. c. 12,5 di azoto a 15° con e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃
N	8,09	8,18

Etere etilico. — La soluzione alcoolica di gr. 0,2 di sodio e gr. 2,1 di nitrosoossifenilindolo venne trattata con gr. 1,6 di ioduro di etile e bollita a ricadere fino a reazione acida.

Distillato l'alcool, il residuo venne addizionato di acqua e la massa rosso-bruna che si è separata venne lavata dapprima con soluzione diluita di soda caustica e quindi purificata da etere petrolico bollente. Si ottiene così in cristalli aranciati che fondono a 96°.

Gr. 0,1568 di sostanza forniscono c. c. 14,5 di azoto a 16° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_2$
N	10,70	10,52

Come si è prima accennato, per lo stesso trattamento, l'ossifenilindolo fornisce dapprima un olio, che senza dubbio rappresenta l'etere etilico, che per successivo riscaldamento con alcool assoluto a 160° viene ridotto a fenilindolo.

Gr. 0,1688 di sostanza diedero c. c. 10,7 di azoto a 21° e 719 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}N$
N	7,25	7,25

Riduzione del nitrosoossifenilindolo. — È caratteristica per il nitrosoossifenilindolo la facilità con la quale, sottoposto all'azione di moderati riducenti, perde un atomo di ossigeno per trasformarsi nell'ordinario nitrosifenilindolo.

Riduzione con alcool. — Grammi 2 di nitrosoossifenilindolo sospesi in alcool assoluto, vennero riscaldati in tubo chiuso per tre ore alla temperatura di 160°. Dopo raffreddamento si distilla l'alcool, che contiene aldeide acetica ed il residuo venne sciolto in potassa, bollito con carbone animale e precipitato con acido acetico. Si ottenne una polvere gialla che lavata con acqua e con alcool si mostrò identica al nitrosifenilindolo.

Gr. 0,1634 di sostanza diedero c. c. 17,7 di azoto a 21° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,44	12,61

Riduzione con idrossilammina. — Alla soluzione in soda caustica di gr. 2 di nitrosoossifenilindolo si aggiungono gr. 5 di cloridrato di idrossilammina ed il liquido limpido venne riscaldato all'ebollizione per circa sei ore. Venne in seguito precipitato con anidride carbonica e lavato il prodotto con acqua ed alcool. Fonde a 259° ed all'analisi si mostrò nitrosifenilindolo puro.

Gr. 0,1551 di sostanza diedero c. c. 16,8 di azoto a 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,70	12,61

Riduzione con idrazina. — Si operò come nel caso precedente, solamente invece di cloridrato di idrossilammina si impiegò solfato di idrazina. Anche in questo modo si arriva all'identico nitrosifenilindolo.

Gr. 0,1216 di sostanza fornirono c. c. 13,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O
N	12,50	12,61

I riducenti più energici tolgono invece alla sostanza tutto l'ossigeno e la trasformano nel β-amminofenilindolo di E. Fischer; ciò dimostra che anche in questo caso il gruppo nitroso si trovava in posizione β.

Riduzione con zinco ed acido acetico. — Si disciolsero gr. 0,5 del nitrosoossifenilindolo in un miscuglio di alcool ed acido acetico e si aggiunse poco per volta polvere di zinco. Versando in acqua il liquido violetto, che presenta intensa fluorescenza azzurra, si separa una polvere cristallina che purificata dal benzolo fonde a 180° con decomposizione. È amminofenilindolo.

Gr. 0,1233 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 15° e 748 mm.

In 100 parti:

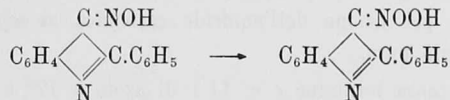
	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₂ N ₂
N	13,15	13,46

Allo stesso prodotto si arriva anche riducendo nell'identico modo l'etere etilico del nitrosoossifenilindolo.

Riduzione con zinco e cloruro ammonico. — Alla soluzione alcoolica e bollente del nitrosoossifenilindolo si aggiunse una piccola quantità di cloruro ammonico e successivamente poco per volta polvere di zinco. Il liquido prima giallo divenne verdastro e finalmente incolore. Separato per filtrazione lo zinco in eccesso si versa in acqua ed il prodotto, purificato nel solito modo, si riconobbe per amminofenilindolo. Venne caratterizzato trasformandolo nel diazocomposto da noi precedentemente descritto.

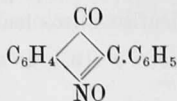
La soluzione ammoniacale del nitrosoossifenilindolo bollita a ricadere con solfuro ammonico fornisce del pari l'identico amminofenilindolo.

Ossidazione del nitrosoossifenilindolo. — Come abbiamo riferito in alcune precedenti comunicazioni, il nitrosifenilindolo per azione degli agenti ossidanti, facilmente si trasforma nel corrispondente nitroderivato:



Sottoposto invece allo stesso trattamento, il nitrosoossifenilindolo perde un atomo di azoto, per dare un prodotto, i cui caratteri rassomigliano molto a

quelli degli ordinari chinoni, ed al quale con grande probabilità spetta la struttura:



Alla soluzione bollente di 5 grammi di nitrosoosifenilindolo in acido acetico si aggiungono poco per volta grammi 1,5 di acido cromico. Si continua a bollire per circa un quarto d'ora.

Il liquido, che prima era giallo, mentre si sviluppano vapori rossi, andò acquistando una tinta rosso-bruna; versato in acqua si separarono fiocchi colorati in rosso intenso. Il prodotto venne raccolto su filtro, lavato con acqua, con soluzione diluitissima di potassa caustica e quindi di nuovo con acqua. Ricristallizzato dall'alcool bollente si ottenne in laminette splendenti, colorate in rosso che fondono a 186°.

Gr. 0,2352 di sostanza diedero c. c. 7,5 di azoto a 16° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$
N	6,46	6,28

Il nuovo composto, come si è detto, è colorato in scarlatto e la sua polvere rassomiglia al cinabro; è volatile, sublima in pagliette, viene trasportato dai vapori di benzolo, alcool, ecc., irrita fortemente le mucose, viene facilmente ridotto, e reagisce con l'idrossilammina. Come si vede, *possiede tutti i caratteri dei chinoni*. La formola proposta giustifica l'interessante comportamento di questa sostanza, la quale rappresenterebbe un chinone nel quale uno dei due gruppi



è stato rimpiazzato dal residuo



Azione dell'idrossilammina. — Il nuovo composto per azione di questo reattivo fornisce il nitrosofenilindolo; ciò dimostra che il carbonile dà l'ossima e che il residuo NO viene ridotto ad immino. Grammi due del prodotto sciolti in alcool vennero riscaldati a ricadere per circa un'ora con eccesso di cloridrato di idrossilammina, in presenza di potassa alcoolica. Dal liquido diluito con acqua, per azione dell'anidride carbonica, si separa il nitrosofenilindolo allo stato puro.

Gr. 0,0999 di sostanza fornirono c. c. 11,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N	12,85	12,61

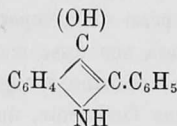
Riduzione con zinco ed acido acetico. — Il prodotto chinonico venne sciolto in alcool e sottoposto all'azione riducente della polvere di zinco in presenza di acido acetico, curando di raffreddare con ghiaccio. Il liquido venne in seguito versato in acqua, che determinò la separazione di una sostanza che raccolta su filtro, lavata con acqua, e purificata dal benzolo, si presenta in aghetti verdognoli. Fonde a 225°; colora in rosso una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico e perciò bisogna ammettere che contenga ancora inalterato il nucleo indolico.

Gr. 0,0762 di sostanza diedero c. c. 4,5 di azoto alla temperatura di 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₁ NO
N	6,89	6,69

È molto probabile che la sostanza sia il β-ossifenilindolo



ma la mancanza di prodotto non ci permise di sottoporla ad uno studio ulteriore.

Fisica matematica. — *Nuove osservazioni sul problema dell'induzione magnetica.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

In un recente lavoro ⁽¹⁾, noi abbiamo esposto un metodo per risolvere il problema dell'induzione magnetica in casi abbastanza generali; e siamo pervenuti a esprimere la soluzione con una serie convergente.

Nella presente Nota, che può dirsi condotta sugli stessi concetti ai quali quel lavoro s'informa, noi giungeremo ad una serie che converge *più rapidamente* dell'altra, e mostreremo, nel procedimento destinato a giungervi, un artificio, che non è soltanto limitato al caso nel quale qui lo applichiamo.

Il nostro problema consiste nel trovare una soluzione comune alle due equazioni indefinite

$$(1) \quad W(x_0, y_0, z_0) + \varphi(x_0, y_0, z_0) - k \int \frac{dg(x, y, z)}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 0,$$

$$(2) \quad A_2 \varphi(x_0, y_0, z_0) = 0,$$

⁽¹⁾ *Sull'induzione magnetica.* Rend. dei Lincei, 2° sem. 1906.