

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

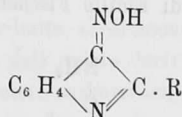
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

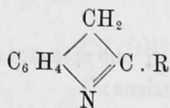
A noi non risulta che finora sieno state studiate reazioni di questa forma, le quali senza dubbio si compiono molto più spesso di quanto a tutta prima si può credere. Non è improbabile che tali decomposizioni che subiscono alcuni sali di metalli a bassa tensione di soluzione elettrolitica, abbiano importanza anche dal lato biologico e che talune delle loro proprietà medicamentose sieno dovute principalmente alla carica elettrica (elettrome) che il ione metallico perde nell'atto di ridursi allo stato neutro (Angeli).

Chimica. — *Nuovi studi sopra gli indoli* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. EUGENIO MORELLI.

Le numerose ricerche che finora vennero eseguite sopra questo argomento hanno avuto principalmente lo scopo di stabilire la struttura e di chiarire il comportamento dei prodotti che si formano nell'azione dell'acido nitroso sopra gli indoli e pirroli. All'inizio delle nostre esperienze erano noti solamente il cosiddetto nitrato di nitrosoindolo di Nencki (2), il dinitrosoindolo di Zatti e Ferratini (3) ed il nitrosofenilindolo di Möhlau (4) che in seguito venne studiato anche da Emilio Fischer e Schmidt (5). A queste sostanze venivano per lo più attribuite formole alquanto complesse e che non stavano fra di loro in rapporti semplici, e da ciò si era tratta la conseguenza che i diversi indoli presentano rispetto all'azione dell'acido nitroso un comportamento molto diverso. Le nostre ricerche hanno invece dimostrato che l'indolo, l' $\alpha$ -metilindolo, l' $\alpha$ -fenilindolo, come in generale tutti quegli indoli e pirroli che hanno libero un atomo d'idrogeno in posizione  $\beta$ , reagiscono con l'acido nitroso in modo perfettamente analogo, e che i prodotti che si formano si devono considerare come ossime



derivanti dalla forma tautomera dell'indolo ovvero dal pirrolo:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

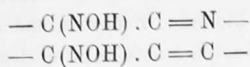
(2) Berliner Berichte, VIII, 722.

(3) Berliner Berichte, XXIII, 2299.

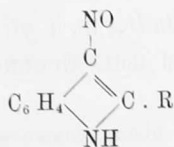
(4) Berliner Berichte, XV, 2487.

(5) Berliner Berichte, XXI, 1075.

Tale formola giustifica in modo completo il comportamento di queste sostanze e dà anche ragione delle analogie che presentano con i nitrosofenoli, giacchè in questi composti sono rispettivamente contenuti gli aggrupamenti:



Che ai  $\beta$ -nitrosoindoli possa spettare la struttura di veri nitrosoderivati,



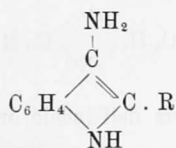
come prima taluni ammettevano, oltre che per le ragioni che esponemmo a suo tempo, resta anche escluso dal fatto che il  $\beta$ -nitrosofenilindolo, sotto forma di sale sodico od argentario, per azione del ioduro di etile, fornisce uno stesso ed identico etere etilico, colorato in rosso, molto solubile nella maggior parte dei solventi e che fonde a 45°.

gr. 0,1522 di sostanze fornirono cc. 14,7 di azoto a 15° e 755 mm.

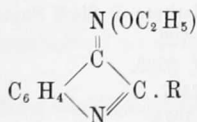
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N	11,36	11,20

Questo etere insolubile nella potassa, per blanda riduzione con zinco ed acido acetico in soluzione alcoolica, perde con tutta facilità il residuo etilico per dare l'amminofenilindolo di Emilio Fischer:

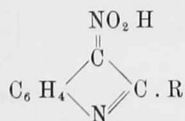


Tale comportamento non si può spiegare che attribuendo all'etere etilico la seguente formola di costituzione:

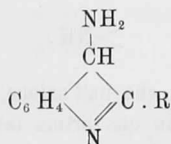


giacchè, se il gruppo etilico fosse unito direttamente all'atomo di azoto, esso non verrebbe eliminato in seguito a moderata riduzione.

Una struttura analoga si deve attribuire anche ai  $\beta$ -nitroindoli (sotto forma di sali) che noi preparammo facendo reagire il nitrato etilico in presenza di sodio metallico sopra gli indoli (e pirroli), ovvero anche per ossidazione dei corrispondenti nitrosoderivati:



È inoltre molto probabile che derivino dalla formola tautomera degli indoli anche gli amminoderivati:

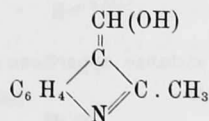


giacchè, come a suo tempo abbiamo dimostrato, queste sostanze, per azione dell'acido nitroso, si trasformano in prodotti diazoici ai quali si deve assegnare una costituzione



simile a quella che viene attribuita ai diazocomposti alifatici.

Dalla formola tautomera dell'indolo derivano pure i prodotti di condensazione degli indoli con gli eteri carbossilici, che nello scorso anno vennero preparati in questo laboratorio; fra questi meritano particolare menzione quelli ottenuti con l'etere formico in presenza di sodio metallico e che si devono riguardare come composti ossimetilenici, per esempio:



e non come aldeidi, giacchè con la biossiammoniaca non forniscono gli acidi idrossammici.

Tali reazioni, come già a suo tempo ponemmo in rilievo, corrispondono a quelle che presentano gli ordinari composti alifatici ovvero a catena aperta, e le reazioni da noi scoperte trovano un completo parallelismo con quelle che presenta il cianuro di benzile, come meglio risalta dai seguenti schemi:



A questo riguardo però faremo notare che siccome gli indoli e pirroli, secondo la formola che viene loro ordinariamente attribuita, contengono nel loro anello il gruppo



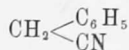
non era esclusa la possibilità che nell'azione degli eteri nitroso, nitrico (e carbossilici) da noi studiata, in una prima fase si formassero nitrosammine ovvero nitrammine, e che i nuovi prodotti fossero dovuti a successiva migrazione dei gruppi nitrosilico e nitrico, per esempio:



E perciò si resero necessarie ulteriori ricerche, tali che potessero escludere ovvero rendere sommamente improbabile quest'ultima interpretazione. A tale scopo ci siamo giovati di alcune reazioni che in questi ultimi anni sono state studiate da F. Sachs e dai suoi collaboratori (1) e che sono appunto caratteristiche per quei composti che contengono nella loro molecola un gruppo metilenico situato fra uno oppure fra due radicali negativi:

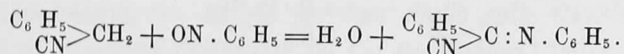


A questa categoria di sostanze appartiene appunto il cianuro di benzile, cui prima abbiamo accennato



(1) Berliner Berichte XXXII, 2341 e segg.

il quale, come ha scoperto Sachs, reagisce con tutta facilità sopra i veri nitrosoderivati, per esempio il nitrosobenzolo, per dare prodotti della forma:

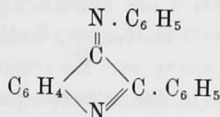


E perciò se l'analogia da noi posta in rilievo del cianuro di benzile con l'indolo realmente sussiste, era da aspettarsi che nello stesso modo dovessero reagire l'indolo stesso e gli indoli sostituiti in posizione  $\alpha$  ed anche i pirroli.

L'esperienza ha pienamente confermate le nostre previsioni; la reazione si compie con grande rapidità, e facilmente si ottengono prodotti di condensazione, i quali nei caratteri e nell'aspetto ricordano perfettamente quelli descritti da Sachs.

In questa Nota ci limiteremo ad accennare solamente a qualcuno dei derivati da noi preparati, riservandoci di estendere e completare le nostre esperienze nel prossimo anno accademico.

*Nitrosobenzolo ed  $\alpha$ -fenilindolo*



Alla soluzione alcoolica bollente di quantità equimolecolari di fenilindolo e nitrosobenzolo, si aggiungono con cautela poche gocce di soluzione alcoolica di potassa. È necessario operare in recipiente piuttosto grande, giacchè la reazione si compie con grande rapidità, è accompagnata da forte sviluppo di calore ed una parte del liquido può venir proiettata fuori. La soluzione, dapprima verdognola, dopo l'aggiunta della potassa assume una colorazione rosso-bruna, e tosto si separa un prodotto cristallino costituito da sottili aghi giallo-rossastri, che vengono purificati ricristallizzandoli dall'alcool in cui a freddo sono poco solubili. Si ottiene così in prismetti che nell'aspetto ricordano l'acido cromico.

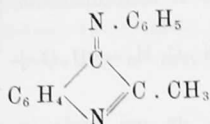
Fonde a 155°.

- I. gr. 0,2095 di sostanza diedero gr. 0,6524 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1011 di  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. " 0,1916 " " " cc. 16,8 di azoto a 24° e 762 mm.  
 III. " 0,2235 " " " " 19,4 di azoto a 23° e 764 mm.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$
	I	II	III	
C	84,94	—	—	85,10
H	5,36	—	—	4,96
N	—	9,93	9,90	9,92

*Nitrosobenzolo ed  $\alpha$ -metilindolo*



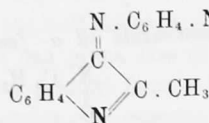
Si pongono a reagire quantità equimolecolari di nitrosobenzolo ed  $\alpha$ -metilindolo, seguendo le cautele descritte nel caso precedente, e così si ottengono cristalli giallognoli che si purificano lavandoli con alcool. Fonde a 183°, e nell'acido cloridrico si scioglie con colorazione rossa.

gr. 0,2154 di sostanza diedero cc. 24,8 di azoto a 25° e 763 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2$
N	12,78	12,72

*Nitrosodimetilanilina ed  $\alpha$ -metilindolo*



Anche in questo caso le due sostanze, per azione della potassa, si condensano per dare un prodotto colorato in rosso, che viene purificato dal cloroformio bollente. Si ottengono così aghetti rossi, che fondono a 185° e che nell'acido cloridrico si sciolgono con colorazione rossa.

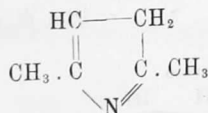
gr. 0,2122 di sostanza diedero cc. 32,4 di azoto a 25° e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$
N	16,35	16,00

La sostanza è molto sensibile alla luce, che facilmente la colora in bruno. Una lista di carta, colorata in giallo con soluzione alcoolica della sostanza, dopo breve insolazione diventa nera.

In modo analogo la condensazione si compie fra nitrosobenzolo e dimetilpirrolo; anche questa sostanza infatti, nella forma tautomera, contiene un metilene prossimo a due doppi legami, e perciò di carattere negativo:



ed al prodotto che si forma spetterà senza dubbio una struttura corrispondente a quelle prima stabilite.