

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

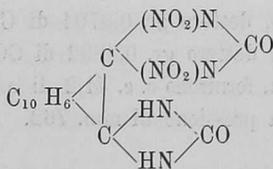
La dinitrodiureina fu dunque preparata ponendo gr. uno di chinone e c. c. 50 circa di acido nitrico concentrato ( $d = 1,52$ ) ed esente di vapori nitrosi, in tubo chiuso che venne riscaldato per otto ore a  $100^{\circ}$ - $110^{\circ}$ . Versando il tutto in acqua, dopo lungo tempo, si depositò una polvere cristallina, sottilissima, gialla, che fu depurata sciogliendola parecchie volte in acido acetico e riprecipitando con acqua. A  $300^{\circ}$  ancora non fonde, riscaldato sulla lamina di platino deflagra vivamente; è assai solubile nell'acido acetico e nell'alcool, ma si rifiuta di cristallizzare.

All'analisi

gr. 0,1222 di sostanza, dettero c. c. 25,2 di azoto misurati alla temperatura di  $19^{\circ}$  ed alla pressione di mm. 750: cioè

|   |           |                     |         |
|---|-----------|---------------------|---------|
|   | calcolato | % $C_{14}H_8N_6O_6$ | trovato |
| N |           | 23,59               | 23,38   |

E poichè tanto Franchimont per la dinitrodimetilacetilendiureina, quanto Angeli per la diacetildifenilacetilendiureina, dimostrarono che i due residui acidi sono uniti a due atomi di azoto appartenenti alla stessa molecola di urea, ci sembrò giusto, per ragioni di analogia, attribuire a questa dinitrodiureina la formula seguente:

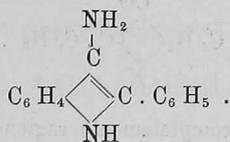


Chimica. — *Sopra alcuni nitrosoindoli*. Nota di A. ANGELI e M. SPICA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

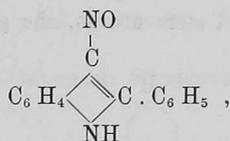
È noto che la maggior parte degli indoli reagiscono facilmente con l'acido nitroso, per dare prodotti la cui natura varia a seconda dell'indolo impiegato. Quei derivati dell'indolo i quali contengono radicali alcoolici in posizione  $\beta$  oppure in  $\alpha\beta$  sembra diano vere nitrosoammine. Queste sostanze danno la reazione di Liebermann ed i mezzi riducenti le trasformano con facilità negli indoli primitivi.

Gli indoli  $\alpha$ -sostituiti invece, per azione dell'acido nitroso, danno origine a prodotti di natura affatto diversa. Così l' $\alpha$ -fenilindolo fornisce una sostanza colorata in giallo, che non dà la reazione di Liebermann e che per

riduzione si trasforma nell'ammina, corrispondente, cui viene attribuita la struttura:



Per tale ragione viene ammesso che al nitroso- $\alpha$ -fenilindolo spetti la costituzione

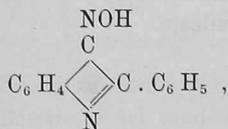


secondo la quale si dovrebbe considerare come un composto contenente l'aggruppamento — C.NO, caratteristico dei veri nitrosoderivati.

Tale formola di struttura a noi sembra poco verosimile. È noto infatti in seguito alle ricerche di V. Meyer, Piloty e soprattutto di A. von Baeyer che tutti i veri nitrosoderivati sono colorati in verde od in azzurro allo stato solido oppure quando sono fusi od in soluzione. Il nitrosoindolo in parola invece è giallo e dà soluzioni del pari colorato in giallo; si scioglie negli alcali con intensa colorazione aranciata e dà con tutta facilità un derivato acetilico. Inoltre esso non reagisce con l'idrossilammina. Questa sostanza è un ottimo reattivo per i veri nitrosoderivati; essa trasforma i nitrosoderivati aromatici, come ha trovato Bamberger, in derivati diazoici. Ed ancora tre anni or sono uno di noi, assieme al dott. Boeris, aveva osservato che anche le vere nitrosammine, per azione dell'idrossilammina, rigenerano immediatamente le ammine primitive con sviluppo di protossido di azoto.

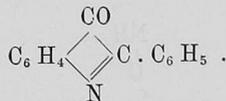
È quindi assai improbabile che il nitrosofenilindolo, che non viene modificato dall'idrossilammina, contenga nella sua molecola il residuo nitrosilico unito ad un atomo di carbonio.

Per tali ragioni noi crediamo che esso possieda una struttura diversa da quella che gli viene attribuita, e che molto probabilmente esso sia da considerarsi come l'ossima

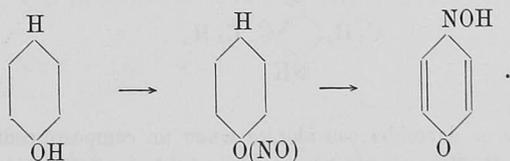


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

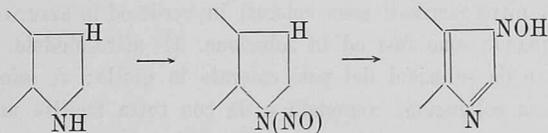
corrispondente al chetone



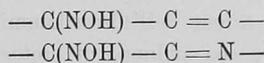
Tale formola darebbe completamente ragione del suo comportamento e spiegherebbe anche le analogie che questa sostanza presenta con le chinonossime, che del pari una volta venivano riguardate come nitrosifenoli. Anche il modo con cui si formano molto probabilmente è analogo: nel caso dei fenoli si formerà dapprima l'etere nitroso, che poi si trasformerà nella chinonossima:



Nel caso degli indoli dapprima si formerà la nitrosammina:



Nei nitrosifenoli e nei  $\beta$ -nitrosoindoli con tutta probabilità sono contenuti rispettivamente gli aggruppamenti



che fanno parte di catene, chiuse.

Questa reazione presenta un nuovo esempio delle grandi analogie di comportamento che passano fra i fenoli ed i derivati pirrolici: analogie che per la prima volta vennero poste in rilievo dalle ricerche del Prof. Ciamician e dei suoi allievi.

In una prossima comunicazione descriveremo le esperienze che si riferiscono a questa Nota preliminare.

P. B.