

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI  
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

sentati dalle leghe così ricotte sono quelli della seconda colonna della tabella 1. Ad essi corrisponde il diagramma inferiore della figura 1. Come si vede, la ricottura fa sparire tutte le anomalie, ed il diagramma corrisponde ora nettissimamente a quello stabilito in precedenza da una di noi. Esso si compone di un breve tratto curvo corrispondente alla solubilità solida di Pb in Bi (4% secondo le precedenti esperienze), di un tratto rettilineo corrispondente al campo di lacuna di miscibilità solida, e da un altro tratto curvo in corrispondenza della solubilità solida del Bi nel Pb. In ottimo accordo con le ricerche termiche, il massimo di solubilità del Bi nel Pb a temperatura ordinaria viene fissato precisamente intorno al 34% di Bi.

Perfettamente analoghi sono i risultati ottenuti con le leghe di Bi-Cd. Questi metalli cristallizzano puri dalle loro leghe, e le durezza di queste dovrebbero perciò variare lungo una retta, da quella del Bi a quella del Cd.

Una ricottura di 160 ore alla temperatura di 130° ha dato i valori della seconda colonna della tabella 2, ai quali corrisponde la curva di mezzo della figura 2. Come si vede, questo trattamento ha già completamente cambiato l'aspetto del diagramma di durezza. E una ricottura più lunga, di 240 ore alla stessa temperatura, ha dato le durezza contenute nella 3ª colonna, durezza le quali si allineano nettamente sopra la retta che congiunge la durezza del Bi con quella del Pb.

**Chimica.** — *Sul discatolo* (1). Nota di BERNARDO ODDO e G. B. CRIPPA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente (2) uno di noi, trattando delle proprietà basiche degli indoli, ha dimostrato che salificando l'indolo con soluzioni acquose di acido cloridrico si ha nello stesso tempo polimerizzazione. Questa si compie istantaneamente con soluzioni concentrate di detto acido ed è il cloridrato di diindolo  $(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$ , cristallino ed a p. di fusione ben definito che si forma, senza che si produca resinificazione alcuna, contrariamente a quanto si riteneva fino allora. Se si tenta però d'isolare il diindolo libero per azione degli alcali, si ha un'ulteriore polimerizzazione e si ottiene il triindolo  $(C_8H_7N)_3$ , che è identico al prodotto che, nel frattempo, veniva riscontrato nel residuo di distillazione di grandi quantità di indolo puro, preparato dagli oli pesanti del catrame (3), ed a quello in cui si trasforma l'indolo quando viene trattato con acido fosforico. Fece pure notare che il suo omologo  $\alpha$ -metilato, il metilchetolo, fornisce un cloridrato a molecola semplice e non è suscetti-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Pavia.

(2) B. Oddo, Gazz. chim. ital., 43, 1, 385 (1913).

(3) K. Keller, Ber. 46, 726 (1913); D. R. P. 223, 304; C. 1910, 2, 349.

bile di polimerizzazione; si polimerizza invece l'omologo metilato in  $\beta$ , lo scatolo, fornendo il monocloridrato del dimero.

Ci è parso pertanto che valesse conto di tentare l'isolamento del polimero dello scatolo e di vedere anche se fosse possibile, per esso, al pari dell'indolo, un'ulteriore polimerizzazione, nella previsione, soprattutto, che solo allora si sarebbe potuto argomentare sulle formole costituzionali da attribuire ai predetti polimeri, e così pure sull'incapacità a polimerizzarsi che mostra l' $\alpha$ -metilindolo.

Diciamo subito che mentre, dopo non pochi tentativi, siamo riusciti ad avere il discatolo libero, non è stato possibile polimerizzarlo ulteriormente, pur seguendo gli stessi mezzi che sono valsi a trasformare l'indolo ed il cloridrato di diindolo in triindolo.

Il metodo migliore è di preparare prima il cloridrato dello stesso dimero per azione di una lenta corrente di acido cloridrico, purificarlo e poi saturare l'acidità, operando in soluzione alcoolica, con idrato sodico.

Gr. 5 di scatolo puro ed essiccato nel vuoto vengono sciolti in etere anidro e sottoposti all'azione di una lenta corrente di acido cloridrico puro e secco. Dopo circa un quarto d'ora, che ha inizio l'operazione, si forma in seno al liquido etero un precipitato giallo-arancio, che però, dopo poco tempo si ridiscioglie, facendo assumere al liquido una colorazione ametista. Insistendo nel passaggio del gas cloridrico fino a netto rifiuto (circa sette ore) appaiono allora, a poco a poco, dei cristalli bianco-bigi, aghiformi, che vanno sempre più aumentando. Si filtra sotto campana di vetro in ambiente anidro e dal filtrato, per parziale evaporazione, cristallizza del nuovo prodotto che è identico al primo. Il rendimento è quasi teorico (97,42%), purchè si abbia cura di sottoporre nuovamente l'etere madre alla corrente di acido cloridrico per un tempo, presso a poco uguale a quello impiegato nella prima operazione.

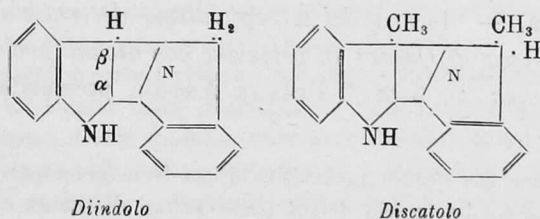
Il cloridrato di discatolo  $(C_8H_9N)_2 \cdot HCl$ , che così si ottiene, fonde in un liquido giallo-chiaro a  $173^\circ$ ; al microscopio mostra di essere costituito da cristalli piccolissimi, prismatici, molto rifrangenti alla luce. È solubile in alcool a freddo e meglio a caldo, perdendo acido cloridrico; si scioglie molto in alcool metilico, poco in benzolo caldo: è insolubile, oltre che in etere etilico, in benzina ed etere di petrolio.

Sciolto nella minore quantità possibile di alcool ed aggiunto di una soluzione diluita  $\left[ \frac{N}{10} \right]$  di NaOH fino a neutralizzazione, a poco a poco si separa una bellissima sostanza bianca, cristallizzata in aghi, che non ha più affatto l'odore fecale dello scatolo, fondente, previo lavaggio con alcool al 60%, a  $130^\circ$ . È solubilissima a freddo in etere etilico ed in benzolo; si scioglie in alcool metilico, benzina di petrolio, acido acetico; poco solubile a freddo in alcool etilico.

Dall'analisi e dal peso molecolare ne risulta la formola bruta  $C_{18}H_{18}N_2$ , che corrisponde appunto alla molecola del discatolo. Sciolto in etere anidro e sottoposto nuovamente all'azione di una corrente cloridrica secca, il nuovo prodotto, non viene, anche con questo mezzo, ulteriormente polimerizzato, ma si ottiene lo stesso monocloridrato che è servito a prepararlo. Le due soluzioni in acido cloridrico concentrato forniscono dei precipitati con alcuni reattivi degli alcaloidi.

Aggiunto ad una soluzione alcoolica di acido picrico, si separa il pierato corrispondente  $C_{18}H_{18}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , polvere microcristallina, di colore rosso-arancio, p. di f.  $170^\circ$ ; è solubilissimo in alcool metilico, solubile in alcool, benzolo, poco in etere etilico e ligroina, insolubile in etere di petrolio. Fornisce pure un ossalato, basta riscaldarlo con acido ossalico fino a completa dissoluzione: cristalli bianchi, aghiformi, p. di f.  $180^\circ$ , solubili in alcool metilico, etilico ed in benzolo; poco solubile in ligroina, pochissimo in etere etilico. Corrisponde a due molecole di discatolo per una di acido ossalico ( $C_{18}H_{18}N_2$ )<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, per cui il discatolo si comporta come una base monoterziaria.

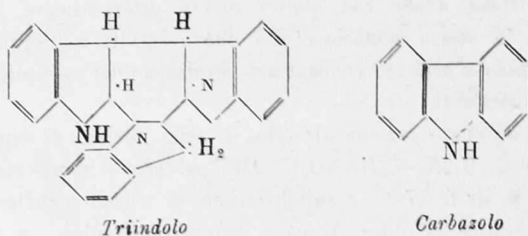
Questo fatto pertanto, assieme al resto stabilito dall'esperienza, che cioè (non sarà vano riassumerlo) nel caso dell'indolo si formano il dimero ed il trimero; con l' $\alpha$ -metilindolo non ha luogo polimerizzazione; con lo scatolo si forma il solo dimero e, per ultimo, che qualunque sia il polimero si ottengono sempre monocloridrati<sup>(1)</sup>, permette di ritenere giustificate le formole seguenti per i prodotti dimeri e la susseguente per il triindolo:



Le due molecole dimere sarebbero cioè legate fra di loro nelle posizioni  $\alpha$ - $\beta$  ed  $\alpha$ -N, e quindi per la presenza di un solo atomo di azoto terziario, che così viene a formarsi, rimane anzitutto meglio spiegata la loro capacità di dare soltanto dei monocloridrati. Dimostrano inoltre come non sia possibile polimerizzare l' $\alpha$ -metilindolo, in quanto che è il legame in  $\alpha$  quello fondamentale, e questo non può formarsi col detto prodotto rimanendo la posizione  $\alpha$  gravata dalla presenza di un gruppo metilico.

<sup>(1)</sup> Anche il triindolo fornisce un monocloridrato  $(C_9H_7N)_3 \cdot HCl$ , come ci siamo potuti accertare. È polverulento, di colore rosso ocre e fonde a  $165^\circ$ .

Giustificano infine la formazione di un trimero, limitata, come si è visto, all'indolo, rimanendo soltanto in esso la possibilità di formazione di un altro legame in posizione  $\beta$ , oltre a quello tipico  $\alpha-N$  ed all'altro  $\alpha:\alpha$ :



E come tali configurazioni, la cui principale caratteristica è la trasformazione che viene a compiersi di un azoto immidico in azoto terziario, col passaggio di una sola molecola nella pseudoforma indoleninica, presentino carattere di probabilità, risulta anche dal fatto che il carbazolo non fornisce cloridrato, ne è capace di polimerizzarsi, non essendo per esso possibile un'analoga pseudoforma.

In una Memoria d'insieme sui polimeri nel gruppo dell'indolo, che comparirà prossimamente nella Gazzetta chimica italiana, verrà maggiormente sviluppata anche la parte sperimentale del presente lavoro.

**Zoologia.** — *Ancora del tetraploidismo dei maschi dell'Artemia salina di Odessa in relazione con alcuni problemi generali di genetica* <sup>(1)</sup>. Nota di CESARE ARTOM, presentata dal Socio B. GRASSI <sup>(2)</sup>.

In relazione con quanto ho stabilito in una Nota precedente al riguardo del *tetraploidismo* dei maschi dell'*Artemia salina* di Odessa e al riguardo della possibilità che l'*Artemia* stessa acquisisca il tetraploidismo per due diverse vie, si può proprio affermare che i dati più recenti su questo interessante problema del collegamento genetico tra specie e razze diploidi e tetraploidi, confermano in complesso le mie presunzioni. Seiler, per esempio, ha dimostrato recentemente che l'acquisizione del tetraploidismo in due specie di farfalle (*SOLENOBIA*) assai vicine, avviene in due modi diversi. In entrambi i casi esso conduce ad una partenogenesi obbligatoria nettamente *telitoca*

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia e Anatomia comparata della R. Università di Siena.

<sup>(2)</sup> Pres. nella seduta del 4 novembre 1923.