

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

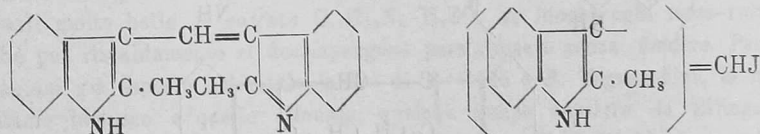
TABELLA II.

Tempi	Cella all'oscuro	Cella illuminata	Tempi	Cella all'oscuro	Cella illuminata	Tempi	Cella all'oscuro	Cella illuminata
1'	95	98	1'	58	52	1'	61	62
2'	185	180	2'	100	97	2'	116	115
3'	258	251	3'	142	136	3'	165	160
4'	318	311	4'	176	173	4'	208	200
5'	367	362	5'	206	205	5'	244	236
6'	410	407	6'	233	234	6'	276	268
7'	442	443	7'	259	260	7'	303	297
—	—	—	8'	281	283	8'	330	322
—	—	—	9'	300	302	9'	354	343
—	—	—	10'	316	320	10'	374	363

e sotto l'azione della luce, ciò che porta ad ammettere che gli elettroni liberi non intervengono nel detto fenomeno, ed a confermare, da un altro punto di vista, una precedente conclusione sulla natura della ben nota proprietà fotoelettrica del Selenio: essere cioè la conducibilità, per azione della luce, un fenomeno di natura puramente elettronico e non dovuto ad una trasformazione di carattere chimico, cioè di una forma allotropica in altra dotata di conducibilità, come è indicato dai sostenitori della teoria chimica.

Chimica. — *Sul diindilmetano* ⁽¹⁾. Nota di BERNARDO ODDO e G. SANNA, presentata dal Socio PATERNÒ ⁽²⁾.

Si è dimostrato recentemente ⁽³⁾ che, per azione dello iodoformio sul magnesilcomposto dell' α -metilindolo, non si forma, come poteva prevedersi, un leucoderivato di un composto trisostituito del metano, ma la base colorata, gialla, l' α -metil- α -metilindolidenmetano $C_{19}H_{16}N_2$, previa produzione di bi-(α -metilindil)-iodometano ⁽⁴⁾:



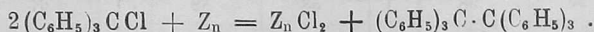
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Pavia.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

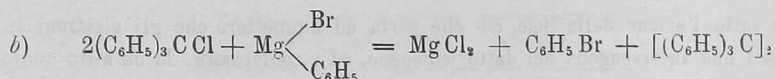
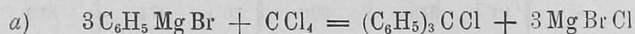
⁽³⁾ B. Oddo e F. Tognacchini, Gazz. chim. ital. 53, I, 271 (1923).

⁽⁴⁾ Vedi pure B. Oddo e R. Binaghi, ibid., 51, II, 330 (1921).

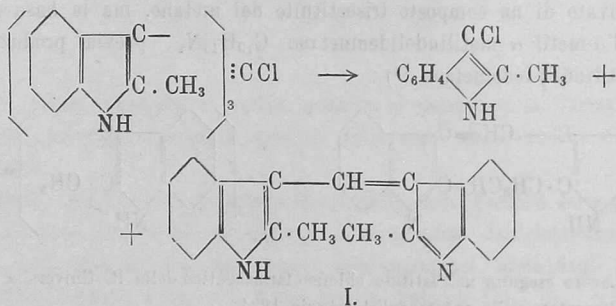
Ci si ripromise allora di arrivare a prodotti indolici riferibili all'esafeniletano e, per esso, al trifenilmetile a carbonio trivalente, sostituendo al CHJ_3 il CCl_4 ; cioè attraverso composti monoclorurati trisostituiti $(\text{R})_3\text{CCl}$, per sottrazione del loro alogeno per mezzo dello stesso magnesilderivato, come avviene nella nota reazione fra trifenilclorometano e zinco:



Abbiamo invece rilevato che, qualunque siano le condizioni in cui si opera (presenza di aria o di gas inerte, differenza di solventi o di rapporti stechiometrici fra sostanze reagenti), il tetracloruro di carbonio conduce agli identici prodotti bisostituiti del metano che si ottengono con lo iodoformio, fatto tanto più sorprendente in quanto che da esperienze, eseguite collateralmente col magnesilbenzolo ⁽¹⁾, è risultato che, operando in presenza di gas inerte, si forma effettivamente esafeniletano e, se in presenza di aria, anche trifenilmetilperossido, secondo gli schemi previsti:

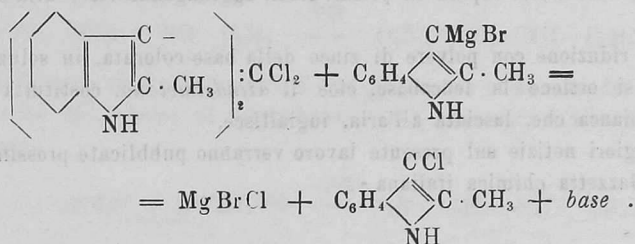


Si potrebbe quindi pensare che un cumulo superiore a due nuclei indolici non sia possibile su uno stesso atomo di carbonio, e verosimilmente per una spiccata tendenza che mostrerebbero detti gruppi a passare nella forma indolidenica colorata (superiore cioè a quella analoga che mostrano, per es., gli anelli benzenoidi incolori dell'esafeniletano e trifenilmetile nel passare nella forma chinoida colorata), tendenza che poi potrebbe essere anche favorita più o meno dagli elementi alogenicici presenti nella reazione. Nel modo più semplice allora la reazione fra magnesilindoli e CCl_4 si può ritenere che si svolga o con la formazione normale del leucoderivato trisostituito (lo riferiamo all' α -metilindolo) e successiva decomposizione nella base colorata bisostituita



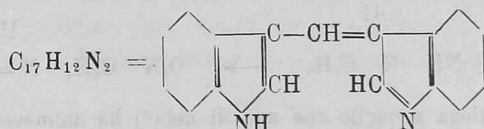
⁽¹⁾ R. Binaghi, Gazz. chim. ital., 53, II, 879 (1923).

o con quella di un diclorocomposto, il quale, reagendo poi con l'eccesso di magnesilderivato, darebbe la stessa base :



La reazione infatti, oltre a richiedere, per tre molecole di magnesilderivato, una molecola di CCl_4 , conduce anche alla formazione di composti neri, amorfi e resinosi, nei quali si trasformano facilmente gli alogenoidoli. Col tetracloruro di carbonio poi, più ancora che con lo iodoformio, si è potuto accertare anche la presenza di piccole quantità di prodotti chinoleici e, seguendo quanto ci è già noto sulla trasformazione dell'anello indolico in quello chinoleico, ci si potrebbe ancora render ragione della preliminare formazione dei predetti composti alogenati.

Oltre alla base I (minuti cristalli aghiformi, dall'alcool metilico acquoso bollente; p. di fus. $231-232^\circ$, con decomposizione), abbiamo preparato in tal modo anche l' α -indil- α -indolidenmetano :



Appena ottenuto si presenta polverulento, di color cremisi, con dei riflessi violacei. Per purificarlo si lavò prima con piccole porzioni di etere, dove è poco solubile, poi si disciolse in alcool metilico bollente e vi si aggiunse acqua calda: in tal modo si separano cristalli minutissimi, fogliacei, colorati in giallo, fondenti a $283-285^\circ$. Forma sali ben cristallizzati, fra i quali molto bello il *solfato* $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ in lunghi aghi rosso-rubino che per riscaldamento si decompongono parzialmente senza fondere. Per le ragioni già esposte nel citato lavoro di B. Oddo e F. Tognacchini, lo riteniamo identico a quello ottenuto, qualche tempo addietro da Ellinger e C. Flamand⁽¹⁾, facendo agire l'acido solforico sull' α -indolaldeide a caldo, al quale però essi attribuiscono la formola $(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Il solfato trattato con ammoniaca, assume colorazione giallognola e dà la base libera.

(1) Z. phys. Chem. 62, 276 (1909); 71, 7 (1911).

Il cloridrato $C_{17}H_{13}O_2 \cdot HCl$, purificato dall'etere acetico, si ha in aghi giallo-rossi; fonde a 235° dopo essersi decomposto parzialmente. Il *nitrate*, $C_{17}H_{13}N_2 \cdot HNO_3$, si separa in prismi rossi, aggiungendo etere alla soluzione alcoolica.

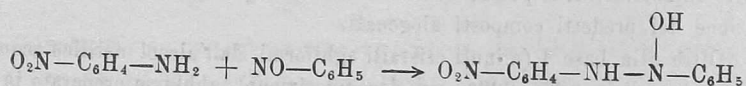
Per riduzione con polvere di zinco della base colorata, in soluzione alcoolica, si ottiene la leucobase, cioè il *diindilmetano*, costituita da una polvere bianca che, lasciata all'aria, ingiallisce.

Maggiori notizie sul presente lavoro verranno pubblicate prossimamente nella « Gazzetta chimica italiana ».

Chimica. — *Azione del nitrosobenzolo sull'o-nitranilina* (1).

Nota di GAETANO CHARRIER e ALESSANDRO BERETTA, presentata dal Corrisp. G. ERRERA (2).

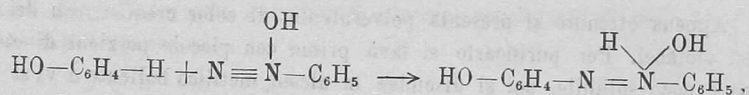
Per azione del nitrosobenzolo sulle nitraniline, può ammettersi che in un primo tempo si formi un composto d'addizione, secondo lo schema



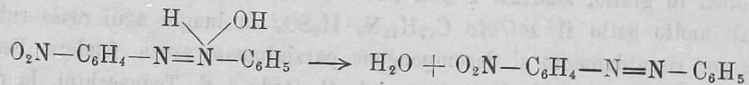
il quale può facilmente traspirarsi nel seguente



di struttura analoga a quello che uno di noi (3) ha ammesso possa formarsi nell'azione dell'idrato di fenildiazonio sul fenolo



e da quest'ultimo, per eliminazione di acqua, si può avere infine l'azoderivato



Infatti colla m- e colla p-nitranilina la reazione porta al nitroazocomposto corrispondente.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(2) Presentata nella seduta del 15 giugno 1924.

(3) Gazz. chim. ital., 43, II, 148 (1913).