

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



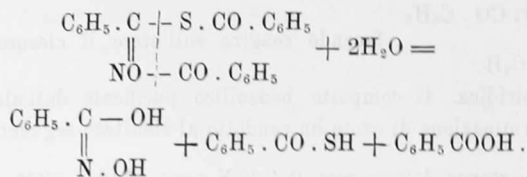
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ed in maggior parte in acido benzidrossamico tiobenzico e benzoico:



L'acido benzidrossamico formatosi in questa scissione viene posto anche facilmente in evidenza con la reazione del percloruro di ferro.

Il comportamento dell'acido tiobenzidrossamico e dei suoi derivati costituisce presentemente l'oggetto delle mie ricerche: allo scopo di estendere le conoscenze intorno ai composti di questo tipo, ho intenzione di studiare anche gli altri modi di formazione degli acidi tioidrossamici che la teoria fa prevedere.

Chimica. — *Sui composti della fenilidrazina coi fenoli* ⁽¹⁾.

Nota di R. CIUSA e A. BERNARDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il contegno della fenilidrazina coi fenoli è stato studiato in primo luogo da A. v. Baeyer ⁽²⁾. Questo autore trovò che la fioroglucina e la resorcina si combinano colla fenilidrazina per dare rispettivamente i composti.



nei quali il numero di molecole di fenilidrazina è uguale al numero degli idrossili del fenolo.

Più tardi Seyewitz ⁽³⁾ riprese lo studio dei composti della fenilidrazina coi fenoli e trovò che mentre la resorcina, l'idrochinone e l'orcina sono capaci di unirsi alla fenilidrazina, e precisamente nel rapporto di una molecola di fenolo a due di base, il fenolo, i cresoli, i naftoli e la pirocatechina non si uniscono affatto alla fenilidrazina in qualunque maniera si operi.

Escludendo i composti coll'acido picrico, col trinitrotimolo e con altri corpi analoghi, nella letteratura si trova descritto un sol composto della fenilidrazina con fenoli monovalenti: quello col pentaclorofenolo ⁽⁴⁾. È noto inoltre il composto col trifenilcarbinolo ⁽⁵⁾.

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

⁽²⁾ Adolf v. Baeyer und Ernst Rochendorfer, B. 22, 2189.

⁽³⁾ Compt. rend., 113 (1891) 264

⁽⁴⁾ Jambon, Bl. [3], 23, 829.

⁽⁵⁾ Tschitschibabin, B. 35, 4008.

Specialmente a proposito di quest'ultimo composto, sorge il dubbio che anche il fenolo sia capace di combinarsi colla fenilidrazina. Pensando appunto che il composto in questione, che Seyewitz non aveva potuto isolare, fosse assai instabile, abbiamo voluto studiare l'andamento della curva di congelamento tra fenolo e fenilidrazina.

Senza bisogno di disegnarla, l'andamento della curva si vede assai bene dai numeri che riportiamo qui sotto.

	Mol. % di fenolo	Mol. % di fenilidrazina	Temp. di congel.
1	98,40	1,60	41,68
2	93,70	6,30	37,70
3	93,22	6,78	37,25
4	90,01	9,99	33,80
5	87,59	12,41	29,80
6	86,20	13,80	28,95
7	86,10	13,90	27,55
8	82,70	17,30	23,60
9	81,02	19,98	19,05
10	79,52	20,48	18,06
11	77,20	22,80	19,10
12	75,10	24,90	19,65
13	74,80	25,20	22,35
14	68,42	31,58	26,40
15	62,15	37,85	34,90
16	56,79	43,21	39,50
17	51,32	48,68	40,15
18	48,07	51,93	41,35
19	44,87	55,13	40,25
20	41,67	58,33	39,35
21	38,42	61,58	36,55

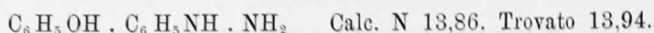
Questa curva, se disegnata, darebbe un minimo a 18°,06, punto eutectico del sistema fenolo e composto tra fenolo e fenilidrazina, ed un massimo tra la 17^a e 18^a concentrazione (50 mol. di fenolo e 50 mol. di fenilidrazina) ad una temperatura di circa 42°. Non abbiamo creduto necessario studiare anche l'altro ramo della curva, perchè non presentava alcun interesse per la questione che si voleva risolvere, ed anche per la grande sensibilità nostra alla fenilidrazina.

Dal modo di comportarsi del miscuglio nella provetta crioscopica, era facile accorgersi che il composto in questione era assai stabile, e che doveva essere facile prepararlo direttamente.

Mescolando infatti intimamente fenolo e fenilidrazina, ambedue fusi, si osserva un leggero riscaldamento, e dopo raffreddamento il miscuglio si riprende in una massa di cristalli bianchi che si possono ricristallizzare dall'etere di petrolio (40°-60°).

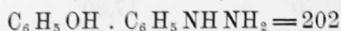
All'analisi si hanno dei numeri che corrispondono a quelli dell'analisi termica.

Gr. 0,1302 di sostanza, diedero emc. 15 di N misurato a 5° e 752 mm.



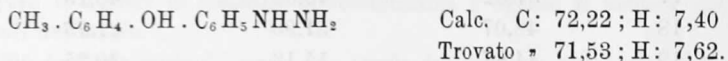
Questo composto forma degli aghetti bianchi, fondenti a 42°, solubili in tutti i solventi organici. Insolubili in acqua. In benzolo è fortemente dissociato nei componenti.

Benzolo	Sost. gr.	Conc.	<i>d</i>	<i>M</i>
Gr. 10,8586	—	—	—	—
—	0,1218	1,12	0,416	137
—	0,2046	3,00	0,920	166
—	0,2664	5,46	1,452	191



Nella stessa maniera siamo riusciti a preparare il composto della fenilidrazina col m-cresolo: il miscuglio dei due componenti precedentemente fusi, si riprende per raffreddamento in una massa di cristalli bianchi che si ricristallizzano dall'etere di petrolio (40°-60°). All'analisi si ottengono dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da una molecola di fenilidrazina ed una di m-cresolo.

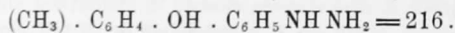
Gr. 0,1666 di sostanza, diedero gr. 0,4370 di CO₂ e gr. 0,1144 di H₂O.



Questo composto fonde a 36°-37°, e forma degli aghetti sottili, lunghi, assai solubili anche a freddo in tutti i solventi organici, escluso l'etere di petrolio (40-60°) dove sono poco solubili a freddo: insolubili in acqua.

Questo composto è anch'esso in benzolo fortemente dissociato.

Benzolo	Sost. gr.	Conc.	<i>d</i>	<i>M</i>
Gr. 8,4328	—	—	—	—
—	0,1136	1,34	0,523	130
—	0,1442	3,05	1,020	152



Maggiori difficoltà abbiamo trovato nella preparazione del composto della fenilidrazina col p-, ed o-cresolo.

Mescolando quantità equimolecolari di p- cresolo e fenilidrazina si ottiene un liquido denso che anche lasciato a sè non si rapprende: raffreddando fortemente con anidride carbonica solida ed acetone e lasciando il miscuglio nel bagno per un certo tempo, siamo riusciti ad avere una massa cristallina. Una volta ottenuto il germe è facile preparare anche grandi quantità del composto col p- cresolo, che si può cristallizzare come tutti gli altri dall'etere di petrolio.

Gr. 0,1360 di sostanza, diedero cmc. 15 di N misurati a 10°,5 e 748 mm.
 $(\text{CH}_3) \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ Calc. N 12,96. Trovato 12,96.

Questo composto fonde a 26°: i caratteri di solubilità sono simili a quelli del precedente.

L'o- cresolo si combina anch'esso manifestamente colla fenilidrazina; ma il miscuglio dei due componenti si mantiene soprafuso comunque si operi (1).

I due naftoli si combinano pure colla fenilidrazina: mescolando i due componenti in quantità equimolecolari e scaldando finchè tutto sia fuso, si ottiene, dopo raffreddamento, una massa compatta cristallina del composto d'addizione.

L' α - naftolato è instabilissimo, si altera prontamente e fonde a 26°.

Il β - naftolato è assai più stabile, fonde a 62°-63°, e si cristallizza sciogliendolo in benzolo ed aggiungendo alla soluzione benzolica dell'etere di petrolio sino ad avere un leggero intorbidamento.

Col riposo si separa il composto sotto forma di squamette bianche.

Gr. 0,1278 di sost., diedero gr. 0,3562 di CO_2 e gr. 0,0746 di H_2O .

Gr. 0,1086 di sost., diedero cmc. 10,5 di N misurati a 10° e 742 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ Calc. C: 76,19; H: 6,34; N: 11,11.

Trovato C: 76,01; H: 6,48; N: 11,30.

Questo β - naftolato è anch'esso in benzolo fortemente dissociato.

Benzolo	Sost. gr.	Conc.	λ	M
Gr. 9,7468	—	—	—	—
—	0,1344	1,37	0,450	156
—	0,2036	3,46	0,850	185

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 = 252$.

Abbiamo anche preparato il composto fra pirocatechina e fenilidrazina.

(1) Neanche aggiungendo un cristallino del m- p- cresolato al miscuglio raffreddato dell'o- cresolo e fenilidrazina, si riuscì a far cristallizzare la massa: neanche il p- cresolato fuso e raffreddato cristallizza per aggiunta di un cristallino del m- cresolato.

Se si scioglie a caldo la pirocatechina (1 mol.) nella fenilidrazina (2 mol.), si ha per raffreddamento una massa dura cristallina bianca che si può cristallizzare da poco benzolo.

Gr. 0,1202 di sost., diedero cmc. 17,8 di N misurati a 11° e 753 mm.; ossia per cento parti 17,49 % di N. Per il composto formato da 2 mol. di fenilidrazina e una di pirocatechina si calcola 17,23 % N.

Questo composto si presenta sotto forma di aghi bianchi setacei lunghi che riempiono tutto il liquido da cui si cristallizza. Fonde a 63°.

Hans v. Liebig (1), in alcune osservazioni sul differente contegno dei tre fenoli bivalenti, dice che mentre una soluzione di resorcina e fenilidrazina in benzolo dà immediatamente il composto d'addizione, e l'idrochinone fa altrettanto ma più lentamente, la pirocatechina, in soluzioni non troppo concentrate, non dà alcun precipitato.

Sul composto di fenilidrazina e pirocatechina, non si trova nella letteratura alcun altro cenno.

Chimica — *Esperienze sulla fototropia di alcuni fenilidrazoni* (2). Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Parecchie sostanze possiedono la proprietà di assumere sotto l'azione della luce colorazioni diverse e di ritornare, conservate al buio, al colore primitivo; il riscaldamento facilita questo fenomeno inverso. Così si comportano il fenilidrazone della benzaldeide (3), quelli dell'anisalaldeide (4), del cuminolo (5), alcuni osazoni (6), la β -tetracloro- α -chetonaftalina e il cloridrato della chinochinolina (7), e finalmente una classe estesa di derivati dell'anidride succinica, chiamati *fulgidi* da Stobbe, che li ha preparati per primo.

Quest'ultimo sperimentatore, in una pubblicazione estesa e riassuntiva sulla fototropia (8), fa notare che la trasformazione dei corpi fototropi non ne altera affatto il carattere chimico; fa poi interessanti osservazioni rilevando che nello spettro vi è per ogni corpo fototropo una zona che produce la colorazione e un'altra che la fa retrocedere.

(1) Journal f. pract., 72, 1905, 108.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) E. Fischer, L. Ann., 190, 135.

(4) Stobbe, L. Ann., 359, 45.

(5) Rudolph, L. Ann., 248, 101.

(6) Biltz, Zeitschr. f. Phys. Chem., 30, 527.

(7) Marckwald, Zeitschr. f. Phys. Chem., 30, 140.

(8) Stobbe, L. Ann., 359, 1.