

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

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 emc. 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  $\beta$ -tetracloro- $\alpha$ -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.

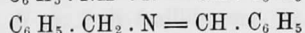
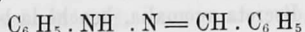
(7) Marckwald, Zeitschr. f. Phys. Chem., 30, 140.

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

I cristalli dei corpi fototropi esposti alla luce non cambiano forma e rimangono omogenei; chiamando con A e B rispettivamente le forme stabili al buio ed alla luce, un cristallo che ha subito l'illuminazione sarebbe costituito da una soluzione solida di B in A.

Nella Memoria citata pag. 11, Stobbe ammette anche come possibile la formazione di una specie di composto racemico fra le due forme A e B; i risultati delle mie esperienze sembrerebbero atti a far ritenere come più probabile (come anche Stobbe ritiene) la formazione di soluzioni solide.

In seguito a questi fatti mi sembrò non privo d'interesse l'osservare come si comportassero delle miscele cristalline costituite da un corpo fototropo e da uno non fototropo, ma capace di dare col primo delle soluzioni solide: fui mosso a ciò dall'idea che la fototropia potesse avere qualche punto di contatto col polimorfismo, e quindi fosse legata con tutti quei fatti che intervengono a variare la forma cristallina e la stabilità di essa. Non è molto estesa la scelta, volendo realizzare siffatte soluzioni solide; i casi più accessibili si presentano coi fenilidrazoni. Infatti il fenilidrazone di un'aldeide deve essere isomorfo col composto di addizione della stessa aldeide con la benzilammina. Così:



poichè i due composti non differiscono che per avere un gruppo  $CH_2$  in luogo di  $NH$ , ed è noto che con simili rapporti si è quasi sempre verificata la formazione di soluzioni solide (<sup>1</sup>).

In tutti quei casi che ho potuto esaminare finora, le soluzioni solide hanno alla luce un comportamento diverso dalle sostanze fototrope pure.

*Fenilidrazone della benzaldeide.* Venne preparato dalla fenilidrazina e benzaldeide e cristallizzato più volte dall'alcool, e fondeva a 155°. La benzilidenbenzilammina, da benzaldeide e benzilammina, venne distillata nel vuoto e passava a 205° a 20 mm. Ho eseguito alcune esperienze crioscopiche per dimostrare la formazione di soluzioni solide fra queste due sostanze. Non essendo ancora nota la costante crioscopica del fenilidrazone della benzaldeide, l'ho determinata sciogliendovi difenile, trifenilmetano, naftalina. Impiegando come solvente il fenilidrazone senza alcuna precauzione non sono possibili misure, perchè questa sostanza si altera a caldo al contatto dell'aria: se però si opera in corrente di acido carbonico le misure possono farsi agevolmente. Ottenni i risultati seguenti:

Sostanza sciolta: difenile  $C_{12}H_{10} = 154$ :

Concentrazioni	Abbassamenti	K
1,240	0°,89	110,5
2,246	1°,65	113,1

(<sup>1</sup>) Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus (1908), pag. 60.

Sostanza sciolta: trifenilmetano  $C_{19}H_{16} = 244$ :

Concentrazioni	Abbassamenti	K
2,385	1°,15	117,6

Sostanza sciolta: naftalina  $C_{10}H_8 = 128$ :

Concentrazioni	Abbassamenti	K
1,260	1°,07	108,7
2,541	2°,15	108,3.

Risulta come media generale  $K = 112,9$ , In base a questo valore vennero calcolati i pesi molecolari della benzilidenbenzilammina sciolta nel fenilidrazione:

Benzilidenbenzilammina:  $C_6H_5 \cdot CH_2 - N = CH \cdot C_6H_5 = 195$

Concentrazioni	Abbassamenti	Peso molecolare ( $K = 113$ )
2,395	1°,24	218,2
4,672	2°,46	214,2

Si ha dunque una discreta anomalia, benchè la benzilidenbenzilammina sia un liquido.

Ciò posto vediamo quale sia il comportamento delle soluzioni solide, in confronto del fenilidrazione puro, alla luce. Tutte le osservazioni seguenti vennero fatte su sostanze chiuse in tubi di vetro in cui si introdusse dapprima acido carbonico e poi si praticò una rarefazione fino a 10 mm., e ciò per evitare, come si evitano in realtà, le trasformazioni di dette sostanze dovute all'azione combinata della luce e dell'aria.

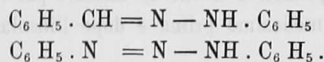
Il fenilidrazione puro, come è noto, si colora rapidamente al sole, e impiega lungo tempo per retrocedere al buio. Il riscaldamento favorisce la retrocessione, ma non si riesce a determinare un vero punto di trasformazione; d'altra parte è noto (Stobbe) che la temperatura alla quale lo scoloramento avviene, cresce con la illuminazione.

Una miscela di benzilidenbenzilammina e fenilidrazione contenente il 4,6 % della prima, preparata per fusione, arrossava al sole, ma al buio retrocedeva rapidamente, e in un'ora ritornava bianca.

Una miscela contenente soltanto l'1 % di benzilidenbenzilammina arrossa rapidamente al sole, ma al buio retrocede quasi completamente in 24 ore, e cioè sempre assai più presto che il fenilidrazione puro.

Ho anche voluto esaminare il comportamento delle soluzioni solide colorate alla luce, quando vengono riscaldate. Mentre il fenilidrazione puro riscaldato lentamente a luce diffusa, si può considerare completamente scolorato a 115°-120°, la soluzione solida all'1 % lo era pure completamente a 95°-100°, e quella al 3 % a 80°-85°.

Un'altra sostanza che poteva dare soluzioni solide col fenilidrazone della benzaldeide, era il diazoamidobenzolo; ciò si rileva dal paragone fra le due formole:



Senonchè ciò non si può dimostrare per via crioscopica per causa della facile decomponibilità del diazoamidobenzolo; e inoltre per la stessa ragione non si potevano preparare miscele per fusione. Perciò si ricorse all'artificio di far cristallizzare il fenilidrazone da un solvente che contenesse già disciolta una certa quantità di diazoamidobenzolo, tale però che la soluzione fosse lontana dalla saturazione. All'uopo si prestava bene il ligroino: si sciolsero in circa 30 cc. di ligroino gr. 1 di fenilidrazone e gr. 0,4 di diazoamidobenzolo (\*). Per raffreddamento si formarono dei cristalli, della forma di quelli del fenilidrazone ma colorati in bruno, ed omogenei, che costituiscono evidentemente una soluzione solida del fenilidrazone e del diazoamidobenzolo. Per sapere quale ne era la composizione, si determinò l'azoto azoico trattandoli con acido solforico, e ne risultò che il diazoamidobenzolo era contenuto nella miscela con una percentuale di 4,92.

Da una soluzione di gr. 2 di fenilidrazone, gr. 0,4 di diazoamidobenzolo, in 60 cc. di ligroino, si separarono dei cristalli di un giallo chiaro che secondo l'analisi contenevano 1,57% di diazoamidobenzolo.

Per dimostrare che un'altra sostanza qualunque sciolta in ligroino non poteva inquinare come fa il diazoamidobenzolo i cristalli del fenilidrazone, si preparò una soluzione di gr. 1,5 di fenilidrazone, gr. 1,0 di *p*-bicolorobenzolo, in 50 cc. di ligroino. Da questa soluzione, che secondo si verificò era assai più vicina alla saturazione rispetto al *p*-bicolorobenzolo, di quello che non fosse la soluzione più concentrata col diazoamidobenzolo, si separarono cristalli di fenilidrazone che ossidati col metodo di Carius rivelarono la presenza di sole minime tracce di cloro.

I cristalli della prima preparazione (4,92% di diazoamidobenzolo), diedero una polvere giallo-sporca che si manifestò assolutamente insensibile alla luce.

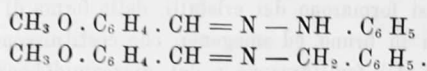
I cristalli della seconda preparazione (1,57%) diedero una polvere giallo-chiara e si colorarono assai debolmente alla luce, meno che le soluzioni solide con benzilidenbenzilammina. La retrocessione è completa dopo 24 ore. Se l'esposizione si ripete una seconda volta sulla stessa sostanza, l'azione è più debole e la retrocessione più rapida. Ciò si constata anche

(\*) Poichè interessava, per altre ragioni, al dott. Ciusa di dimostrare la formazione di soluzioni solide fra quelle due sostanze, così eseguiamo insieme queste esperienze.

meglio confrontando due tubi di cui uno esposto per la prima volta e uno per la seconda. La sostanza *stancata* per l'azione prolungata della luce non riprende le proprietà primitive anche se lasciata parecchi giorni al buio; il punto di fusione è il medesimo prima e dopo l'insolazione (per la miscela all'1,57 %, è 155°).

Preparai ancora una soluzione solida diluitissima di gr. 1 di fenilidrazone, gr. 0,1 di diazoamidobenzolo, cc. 40 di ligroino. Fondeva a 155°-156°. Presentava gli stessi fenomeni dell'altra, ma meno spiccatamente, ed arrossava di più.

*Fenilidrazone dell'ansaldeide.* Venne preparato dall'ansaldeide e fenilidrazina, e cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Fondeva a 120°-121°. Come sostanza da scioglieri allo stato solido mi occorreva la anisilidenbenzilammina, come si rileva dal confronto delle due formole seguenti:



Quest'ultima non era stata fin qui preparata, per quanto mi consta. Mescolando quantità equimolecolari di ansaldeide e benzilammina queste reagiscono immediatamente; estraendo con etere e seccando su cloruro di calcio, il residuo cristallizza in una massa secca. Per purificarlo si scioglie in etere di petrolio e si tratta a freddo con carbone animale; l'accesso di solvente viene scacciato facendo bollire nel vuoto la soluzione (il riscaldamento altera la sostanza). In tal modo il composto si ottiene puro, in cristalli bianchi, e fonde a 33°. Vi determinai l'azoto, ottenendo risultato corrispondente al teorico:

Azoto %	Calcolato	Trovato
	6.24	6.25

Tentai di dimostrare la formazione di soluzioni solide col fenilidrazone, ma fu impossibile adoperare in esperienze crioscopiche il fenilidrazone dell'ansaldeide.

Comunque ho eseguito le esperienze seguenti, ammettendo tale formazione per le ragioni già dette ed in seguito al comportamento della benzilidenbenzilammina col fenilidrazone della benzaldeide.

Il fenilidrazone puro alla luce si colora in violetto. Se però si lascia molto tempo esposto, ritorna bianco nè riprende la proprietà di colorarsi alla luce neppure tenendolo parecchi giorni al buio. Ciò nonostante il punto di fusione è inalterato anche dopo tale prolungata insolazione. Questo risultato si ottiene se si ha cura di racchiudere la sostanza in tubi con atmosfera rarefatta di anidride carbonica, come già si disse in precedenza.

Il fenilidrazone così *sovraesposto*, può riacquistare le proprietà primitive, purchè venga fatto ricristallizzare dall'alcool. Questo comportamento del fenilidrazone per azione prolungata della luce non mi consta che sia stato ri-

levato in precedenza, e non potrebbe essere attribuito per ciò che si è detto ad una trasformazione chimica; si potrebbe piuttosto pensare alla formazione di piccole tracce di sostanze atte a catalizzare il processo di scoloramento che di solito avviene nell'oscurità.

Una miscela di fenilidrazone ed anisilidenbenzilammina contenente l'1 % di quest'ultima, si colora alla luce più rapidamente e più intensamente del fenilidrazone puro, e dà luogo ai medesimi fenomeni per insolazione prolungata.

Il comportamento del fenilidrazone puro e della miscela col riscaldamento è analogo a quello osservato nel caso del fenilidrazone della benzaldeide. Il fenilidrazone dell'anisaldeide puro, previamente colorato alla luce, si scolora lentamente a 60°; la miscela coll'1 % di anisilidenbenzilammina, come si colora alla luce più rapidamente del fenilidrazone puro, così si scolora più rapidamente se riscaldata da 55° a 60°.

Ho voluto anche vedere se una piccola quantità del fenilidrazone aggiunta a molta benzilidenbenzilammina potesse impartirle le proprietà dei corpi fototropi; ma il risultato fu negativo.

Come esperienza di confronto, ho ancora verificato che sostanze le quali non danno col corpo fototropo soluzioni solide, se fuse con questo, non hanno azione sul comportamento alla luce.

Da quanto si è ora esposto, si rileva che l'aggiunta ad una sostanza fototropa di un corpo capace di sciogliersi allo stato solido, esercita una azione positiva o negativa, a seconda dei casi, sulla tendenza del corpo fototropo a colorarsi alla luce. I fatti osservati fanno rilevare qualche punto di contatto fra la fototropia ed il polimorfismo.

Per venire a conclusioni più generali è necessario estendere la ricerca ad altre sostanze; così pure sembra interessante vedere se quelle stesse zone dello spettro che hanno azione sulle sostanze fototrope, esercitino pure uguale azione sulle soluzioni solide, oppure se vengano spostate le regioni più attive dello spettro rispetto alle varie miscele considerate.

Stiamo pure occupandoci della ricerca di altri idrazoni fototropi, fra quelli noti e fra quelli non ancora preparati finora, avendo di mira lo studio delle eventuali relazioni fra la struttura chimica e la fototropia in questa classe di sostanze.

Debbo qui ringraziare il dott. Luigi Mervini che mi coadiuvò validamente in una parte di questa ricerca.