

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Sarà poi interessante di stabilire se, come è stato dimostrato per lo zolfo (¹), anche per il selenio le diverse modificazioni allotropiche possiedono la stessa grandezza molecolare, ben inteso quando si operi in condizioni opportune.

CONCLUSIONI.

1. Il peso molecolare del selenio in soluzione nello iodio è dell'ordine di grandezza Se_2 ; questo valore si raggiunge per altro a concentrazioni superiori al 5 %: in soluzione più diluita si ottengono valori più bassi.

2. Il selenio che cristallizza dalle soluzioni iodiche è insolubile in solfuro di carbonio ed appartiene verosimilmente alla modificazione metallica.

3. La variazione di colore che interviene nelle soluzioni iodiche violette solfocarboniche per scuotimento con selenio amorfo, non deve di necessità attribuirsi ad una combinazione fra i due elementi, ma si spiega ammettendo che lo spettro di assorbimento della soluzione rosso-bruna del miscuglio, sia come la sovrapposizione dei due spettri di assorbimento delle soluzioni violetta dello iodio e gialla del selenio in solfuro di carbonio.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope* (²). Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In seguito ad alcune esperienze sui corpi fototropi, già descritte da uno di noi in una Nota precedente (³), abbiamo pensato a preparare il campo a più estese considerazioni su questo argomento, cercando nella stessa classe di sostanze, gli idrazoni, nuovi corpi fototropi. Ci siamo proposti di esaminare sia quelli già noti ma non ancora bene osservati sotto questo punto di vista, sia quelli non ancora preparati finora.

Una ricerca sistematica in questo senso, dato il gran numero dei composti da esaminare, non è cosa breve e noi siamo ben lontani dall'averla condotta a termine; per ora rendiamo noto quanto abbiamo fatto sperimentando con tre idrazine: la α - e la β -naftilidrazina e la *p*-totilidrazina, e con le seguenti aldeidi: benzoica, anisica, cinnamica, *p*-toluica, cuminolo, piperonale.

Le conclusioni d'indole generale che si possono ricavare finora dalle nostre esperienze sono le seguenti: sono fototropi tutti i β -naftilidrazoni pre-

(¹) Gloss, Journ. of Phys. Chem. 2, pag. 421. - C. C. 1899, 1, pag. 97; Smith e Holmes, Z. phys. Chem. 42, pag. 475; Popoff, C. C. 1903, 2, pag. 1265; Arostein e Meihuizen Z. phys. Chem. 30, p. 153.

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

(³) Questi Rendiconti, (1909) I. 694.

parati, mentre che non lo è nessuno degli α -; è questa per ora la sola relazione che si conosca, negli idrazoni, fra la costituzione e la proprietà d'essere fototropi. Dei 15 idrazoni esaminati ve ne sono 8 più o meno fototropi; lo scoloramento al buio a temperatura ordinaria dura, a seconda delle sostanze, da qualche ora a qualche giorno; più spiccato è il fenomeno e tanto più rapida avviene questa retrocessione. Lo scoloramento per opera del calore avviene a temperature che variano da 80° a 145°.

PARTE SPERIMENTALE.

1. α -naftilidrazone della benzaldeide $C_6H_5 \cdot CH = N - NH \cdot C_{10}H_7$.

Venne preparato, come indica E. Fischer (¹), da una soluzione debolmente acida di α -naftilidrazina e benzaldeide, e cristallizzato dall'alcool. Fuse, come indica quell'A., a 145°. È giallo chiaro, in aghi splendenti, *non fototropo*.

2. α -naftilidrazone dell'ansaldeide $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N - NH \cdot C_{10}H_7$.

Mescolando una soluzione debolmente acida di α -naftilidrazina con poca ansaldeide si forma una massa oleosa che agitando cristallizza. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallognoli, splendenti. Fonde nettamente a 176°; *non è fototropo*. Non risultandoci che sia stato preparato, abbiamo fatta una determinazione d'azoto;

	Calcolato	Trovato
N %	10.15	10.25

3. α -naftilidrazone del cuminolo $(CH_3)_2 CH - C_6H_4 - CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Non sembra sia stato preparato finora; si ha come il precedente e cristallizza dall'alcool in aghetti giallognoli, che si dispongono in aggruppamenti voluminosi P. F. 159°; *non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9.72	9.83

4. α -naftilidrazone dell'aldeide cinnamica



Non ci risulta sia stato preparato; si ottiene come gli altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 165°; *non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10.30	10.24

Tentammo di preparare gli analoghi composti del piperonale, vanillina, citrale, carvone, mentone, *p*-tolualdeide, ma non ottenemmo che delle masse oleose che non si riuscì a far cristallizzare.

(¹) Liebigs Annalen, 232, 241.

5. β -naftilidrazione della benzaldeide $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Preparato da E. Fischer (1) come l'altro. Cristallizza dall'alcool in fogliette bianche, splendenti p. f. 192° (secondo E. Fischer 194°). *Alla luce del sole si colora* in due o tre minuti in rosa chiaro. La colorazione scompare al buio in 4 o 5 giorni; per riscaldamento si scolora completamente verso i 120°. Non ci risulta che la fototropia di questo corpo fosse stata osservata.

6. β -naftilidrazione dell'anisaldeide $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Si prepara col solito metodo; cristallizza dall'alcool in polvere bianca leggerissima; p. f. 176°. S. Rothenfusser, che ha preparata questa sostanza (2), dice che è giallognola e che fonde a 187°; pure, noi crediamo esser certi del nostro dato. La sostanza è *fototropa*; al sole si colora distintamente in due o tre minuti in rosa. Riscaldando, si colora verso i 130°; al buio retrocede in 3 o 4 giorni. Analisi:

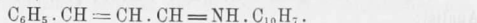
	Calcolato	Trovato
N %	10,15	10,24

7. β -naftilidrazione del cuminolo $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Non ci risulta che sia stato preparato. Si separa dall'alcool in fogliette bianche leggerissime; fonde a 184°. È *fototropo*; al sole in due o tre minuti assume una distinta colorazione rosa, che perde, tenuto al buio, in pochi giorni. Per riscaldamento si scolora completamente a 110°-115°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9,72	9,86

8. β -naftilidrazione dell'aldeide cianamica



Dall'alcool si separa una polvere gialla, leggerissima, all'aspetto assai simile all' α -naftilidrazione della stessa aldeide. P. F. 193° (secondo S. Rothenfusser (3) che ha già preparato la stessa sostanza, p. f. sarebbe 188°). Lo stesso A. notò che si colora alla luce; infatti è *fortemente fototropo*, tanto che in un minuto, al sole, assume un intenso colore cioccolato. Al buio retrocede in circa 30 ore; per riscaldamento si scolora verso i 105°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,30	10,18

(1) Centralblatt, 1903, II, 427.

(2) Centralblatt, 1907, II, 1513.

(3) Ibidem.

S. Rothenfusser (l. c.) ha inoltre preparato i β -naftilidrazoni del piperonale, della vanillina, del citrale e del carvone. Sembra, da ciò che dice questo A., che gli ultimi tre siano fototropi; tentammo di prepararli, come pure gli analoghi composti del mentone e dell'aldeide *p*-toluica, ma non ottenemmo che masse oleose che non riuscimmo a far cristallizzare.

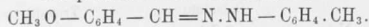
Tutti i *p*-tolilidrazoni, di cui segue la descrizione, sono stati preparati partendo dal cloridrato dell'idrazina e dalle aldeidi corrispondenti.

9. *p*-tolilidrazione della benzaldeide $C_6H_5 \cdot CH = N - NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski (¹); secondo questi A. cristallizza dall'alcool in granelli e corte fogliette color della sabbia, fonde a 114°, si colora alla luce in rosso con abbassamento del p. f. a 101°. Noi l'abbiamo invece ottenuto dall'alcool in bellissimi aghi sericei, di un giallo chiarissimo; esposto al sole *diventa rosso* in 4 o 5 minuti; retrocede al buio in qualche giorno, per riscaldamento si scolora fra 105° e 110°. Fonde, anche se previamente esposto al sole, nettamente a 125°. Del resto, tale punto di fusione coincide con quello dato da O. Schlenk (²); questo A. dice che la sostanza si colora all'aria; infatti questo idrazone, come abbiamo noi pure notato, si colora in rosso all'aria; questo fatto sembra dovuto più a processi di ossidazione, favoriti dall'umidità, che all'azione della luce, ed è in ogni caso indipendente dalla fototropia. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,34	13,41

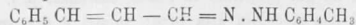
10. *p*-tolilidrazione dell'anisaldeide.



Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in magnifiche scagliette allungate, color giallo limone; p. f. 136°; *non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,75

11. *p*-tolilidrazione dell'aldeide cinnamica.



Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ha in aghi leggerissimi, voluminosi, color giallo canarino. *È fortemente fototropo*; in due minuti al sole assume un intenso colore cioccolato; al buio retrocede in 7 od 8 ore. Per riscaldamento si scolora a 140°-145°. Fonde nettamente a 155°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,97

(¹) Centralblatt, 1903, II, 1432.

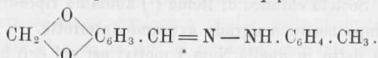
(²) Centralblatt, 1903, II, 689.

12. *p*-tolilidrazione del cuminolo $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Dall'alcool in aghi leggermente giallognoli, voluminosi; arrossa all'aria per fenomeni di ossidazione. È fortemente fototropo; in due minuti, al sole, diventa rosso; al buio retrocede in 10 ore circa. Si scolora per riscaldamento a circa 80°. Fonde a 137°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,11	11,22

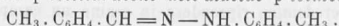
13. *p*-tolilidrazione del piperonal



Dall'alcool in minutissimi aghi bianchi. È fortemente fototropo; arrossa intensamente al sole in un minuto o poco più; al buio retrocede in 12 ore; per riscaldamento si scolora a 110°-115°. P. F. 123°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,03	11,09

14. *p*-tolilidrazione dell'aldeide *p*-toluica



Dall'alcool in scagliette bianche; un poco alterabile all'aria; diventa giallognolo, con tendenza al rosso. Non è fototropo. Fonde a 151°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,50	12,50

15. *p*-tolilidrazione della vanillina $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Versando nella soluzione acquosa del cloridrato di *p*-tolilidrazina una soluzione alcoolica di vanillina (vol. 2 della 1^a e vol. 1 della 2^a soluzione), tutto si rapprende in una massa butirrosa. Il composto è insolubile in acqua, etere di petrolio; assai solubile in alcool e benzoio. Cristallizza da una miscela di 2 vol. d'acqua e 1 vol. d'alcool, in lunghi aghi sottilissimi, voluminosi, bianchi; p. f. 127°. Non è fototropo. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,94	11,16

Tentammo poi di preparare i *p*-tolilidrazoni del mentone, carvone, citrale, ma non li avemmo cristallini neppure operando con quantità esatte molecolari, e aggiungendo le quantità calcolate di acetato sodico.

Queste esperienze verranno estese ad altre serie di idrazoni, avendo speciale considerazione alle eventuali relazioni fra la costituzione chimica e la fototropia.