

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

Ovvero nei lavaggi si elimina acido solforico allo stato libero, proprio come era stato previsto e dimostrato, operando altrimenti, e che nel composto lavato non vi è più acido solforico del solfato di rame.

Quindi si può con certezza affermare che dalla unione dei sali minerali colle albumine o materie albuminoidi risulta un vero composto a cui si può conservare il nome di acido, che uno di noi gli dette di già, e che questo composto ha la tendenza a trasformarsi, perdendo sale ed acido libero, in altro composto contenente la sola base del sale che ha preso parte alla reazione. Si arriva altresì ad un tipo costante; contenente cioè la stessa quantità di base, qualunque sia la quantità del sale in origine combinato colla albumina, ed a questo composto si può conservare il nome di neutro, perchè neutro reagisce e perchè più non contiene acido dissociabile ed idrolizzabile.

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

Nella Nota precedente abbiamo esposto i risultati dell'esame da noi fatto degli  $\alpha$ -naftilidrazoni,  $\beta$ -naftilidrazoni e *p*-tolilidrazoni di parecchie aldeidi, sotto il punto di vista della fototropia.

Continuando il nostro lavoro metodico abbiamo voluto completare anzitutto le nozioni relative ai fenilidrazoni. I fenilidrazoni della benzaldeide, dell'anisalaldeide e del cuminolo sono stati già estesamente studiati da vari autori, e si sa che sono fototropi; dei seguenti, benchè due di essi siano in precedenza già stati preparati, non ci risulta che fosse stata ricercata la proprietà della fototropia.

1. *Fenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

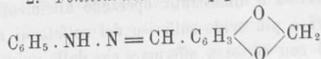


Venne preparato, come indica E. Fischer (<sup>1</sup>), da fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito e aldeide cinnamica. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-canarino, che fonde a 171° (secondo Fischer a 168°).

È lievemente fototropo; al sole in parecchi minuti, assume una lieve colorazione cioccolata; ma così lieve, che non si è potuta determinare la temperatura alla quale si scolora per riscaldamento. Però, all'oscuro, la re-  
cessione è avvenuta in alcuni giorni.

(<sup>1</sup>) Ber. d. Deut. Chem. Ges., 17, 575.

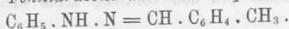
2. Fenilidrazone del piperonal.



Si ha come il precedente, e cristallizza dall'alcool in bellissimi aghi bianchi, mediocrementi duri, fondenti a 106°. Rudolph (1), che l'ha precedentemente preparato, gli ha trovato come P. F. 102°-103°.

Non è fototropo. Anche Marcus (2) e Minunni e Angelico (3), che hanno studiato quest'idrazone, non parlano affatto di questa proprietà.

3. Fenilidrazone dell'aldeide p-toluica.

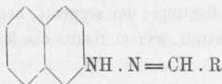


Non ci risulta sia stato finora preparato: si ottiene come gli altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 121°.

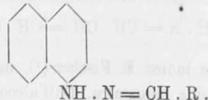
È debolmente fototropo: al sole, in pochi minuti, diventa roseo: retrocede, all'oscuro, in qualche giorno: riscaldato a 105°-110°, si scolora prontamente. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13.33	13.41

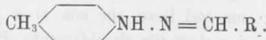
Dai risultati della precedente ricerca sui naftilidrazoni ci venne l'idea che i derivati sostituiti in posizione *orto*- rispetto all'azoto non potessero essere fototropi, mentre che le posizioni *meta*- e *para*- permetterebbero o favorirebbero la fototropia. Infatti sono fototropi i  $\beta$ -naftilidrazoni



e non gli  $\alpha$ -naftilidrazoni



Sono poi fototropi i *p*-tolilidrazoni



(1) Liebig's. Ann., 248, 103.

(2) Ber. d. Deut. Chem. Ges., 24, 3656.

(3) Gazz. Chim. Ital., 29, II, 425.

Abbiamo voluto vedere se lo sono i *m*-tolilidrazoni: e infatti abbiamo trovato che la fototropia vi si manifesta, benchè meno frequente e meno intensa che pei *para*-; degli *o*-tolilidrazoni, conformemente alle previsioni, nessuno è fototropo.

In quello che segue, riferiamo i dati relativi a questi *m*- e *o*-tolilidrazoni. Sono stati preparati tutti dal cloridrato dell'idrazina, ottenuto diazotando la toluidina, riducendo con cloruro stannoso sciolto in acido cloridrico concentrato, spostando con soda, estraendo con etere, e riprecipitando poi il cloridrato con acido cloridrico concentrato o meglio gassoso. Il cloridrato della tolilidrazina, con le varie aldeidi ed acetato sodico, ci diede gli idrazoni.

4. *m*-tolilidrazione della benzaldeide.



Non ci risulta preparato finora. Dall'alcool cristallizza in finissimi aghetti bianco-giallognoli. P. F. 100°. È fototropo: infatti in 3 o 4 minuti, alla luce del sole, assume una distinta colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80° circa. Non abbiamo potuto constatare in quanto tempo si scolori al buio, perchè, lasciato a sè, subisce un'alterazione, dovuta forse a processi d'ossidazione, per cui diventa sempre più rosso, ed abbassa il P. F. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13.33	13.34

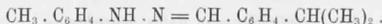
5. *m*-tolilidrazione dell'anisaldeide.



Non sembra sia stato preparato finora. Dall'alcool si ottiene in polvere cristallina gialla, che fonde a 111°. Non è fototropo. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.69	11.74

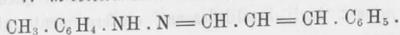
6. *m*-tolilidrazione del cuminolo.



Non ci risultò prima d'ora ottenuto. Cristallizza dall'alcool in aghetti splendenti, bianco-giallognoli, che fondono a 136°. All'aria si altera, colorandosi in rosso, ed abbassando il P. F. È leggermente fototropo: al sole, in pochi minuti, assume una colorazione rosa, ma così debole, che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento per azione del calore. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.11	11.12

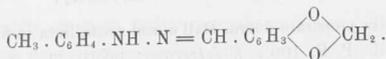
7. *m-tolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



Dall'alcool si ottiene una polvere cristallina gialla, che fonde a 131°. È lievemente fototropo: al sole, in qualche minuto, assume una colorazione cioccolata, ma debolissima, sì che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento al calore. Non c'è risultato prima d'ora preparato. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.86	11.83

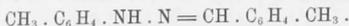
8. *m-tolilidrazone del piperonale.*



L'abbiamo ottenuto mescolando soluzioni alcooliche fredde del cloridrato di *m-tolilidrazina* e dell'aldeide, in presenza di acetato sodico: Dall'alcool bollente cristallizza in aghetti gialli-canarino; P. F. 131°. È fototropo: in 3 o 4 minuti, esposto al sole, diventa rosa intenso, quasi rosso: retrocede se mantenuto al buio 3 o 4 giorni, e prontamente se riscaldato a 115°-120°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.03	11.11

9. *m-tolilidrazone dell'aldeide p-toluica.*



Non è risultato finora preparato. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-intenso: fonde a 121°. Non è fototropo. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12.50	12.59

10. *o-tolilidrazone della benzaldeide.*

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski (1); P. F. 100°-102°.

Questi Autori hanno osservato che esso si colora fortemente in rosso alla luce, con abbassamento del P. F. a 80°-83°. Ma secondo noi non si tratta affatto di fototropia: giacchè abbiamo ottenuto quest'idrazone cristallizzato dall'alcool in aghetti giallognoli, fondenti a 102°, che si colorano all'aria anche se al buio, ed in ogni caso assai più lentamente di quando si tratta di fototropia: inoltre tale colorazione sembra favorita dall'umidità.

(1) Centralblatt, 1903, II, 1432.

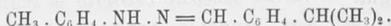
11. *o-tolilidrazione dell'ansaldeide.*



Non c'è risultato mai preparato. Dall'alcool cristallizza in scaglette bianche, lucenti; P. F. 94°. *Non è fototropo.* Alterabilissimo all'aria, ram-mollendosi, sino a diventare, in pochi giorni, un liquido sciropposo rosso cupo. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.69	11.78

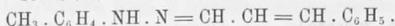
12. *o-tolilidrazione del cuminolo.*



Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in scaglette color giallo-canarino, lucenti, leggerissime. Fonde a 91°. *Non è fototropo.* È alterabile all'aria, diventando rosso, ed abbassando il P. F. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.11	11.13

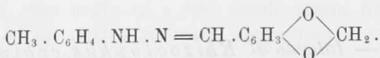
13. *o-tolilidrazione dell'aldeide cinnamica.*



Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ottiene in scaglette gialle, lucenti, simili a colofonia: fonde a 118°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.86	11.72

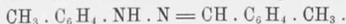
14. *o-tolilidrazione del piperonal.*



Non sembra sia stato preparato finora. Cristallizza dall'alcool in squa-mette gialle, lucenti. P. F. 87°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.03	10.90

15. *o-tolilidrazione dell'aldeide p-toluica.*



Non risulta prima d'ora preparato. Dall'alcool si ha in scaglette giallo-chiare, lucenti, che fondono a 109°. *Non è fototropo.* È alterabile all'aria, specialmente se umida, diventando rosso. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12.50	12.62

Abbiamo intenzione di proseguire la ricerca per vedere se le regole trovate per la fototropia dei composti finora esaminati possano estendersi ad altre serie, e se possano trovarsi altre relazioni tra la fototropia e la costituzione. Vogliamo accennare ancora che sembrerebbe esistesse un certo parallelismo fra le relazioni che si osservano tra fluorescenza e costituzione chimica (1) e quelle che ora ci occupano. Così la posizione *para-* favorisce fluorescenza e fototropia; così i nitrogruppi impediscono entrambe (2); vedremo in seguito fin dove si spinga questa analogia.

**Mineralogia.** — *Su un notevole cristallo di scheelite di Traversella.* Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

**Botanica.** — *La partenocarpia nel Diospyros virginiana L.* Nota di B. LONGO, presentata dal Socio R. PIROTTA.

**Patologia vegetale.** — *Osservazioni sopra alcune malattie dell'olivo.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

**Zoologia.** — *Sulle spermatogonie della Tryxalis.* Nota preliminare del dott. G. BRUNELLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

**Zoologia.** — *Intorno al Rhizoglyphus echinopus (Fum. e Rob.) Moniez, e ad un altro acaro vivente con esso sulle radici di viti.* Nota preliminare della dott. ANNA FOÀ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

(1) Kauffmann, *Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Chemischer Konstitution.* Ahrens' Sammlung, Band XI.

(2) Il dott. R. Ciusa, che ebbe occasione di preparare molti nitrofenilidrazoni, ci comunica che nessuno di quelli era fototropo.