

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

3°) Delle determinazioni relative agli ioduri alcalini ed alcalino-terrosi ho ripetuto quelle che si riferiscono all'ioduro di potassio: estendendo il campo delle concentrazioni più di quanto non si facesse precedentemente è risultato che, a forte diluizione, il peso molecolare è assai prossimo al normale, aumenta colla concentrazione (in accordo colle prime misure) e poi decresce. Queste esperienze non sono ancora definitive.

Per il peso molecolare dell'ioduro di calcio e stronzio, a causa della straordinaria igroscopicità di queste sostanze, le determinazioni non mi danno valori ben certi: sto ripetendo le misure con una disposizione che mi permette di operare in ambiente e con sostanze perfettamente secchi.

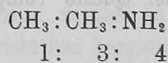
In altro luogo esporrò dettagliatamente il materiale di cui è parola nella Nota suddetta e nella presente rettifica.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia* ⁽¹⁾.

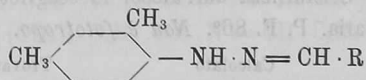
Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nelle due Note precedenti ⁽²⁾ abbiamo esposto i risultati delle nostre esperienze, dirette ad ottenere, nella classe degli idrazoni, delle nuove sostanze fototrope. E tali esperienze, mentre ci conducevano effettivamente al riconoscimento della fototropia in parecchi corpi, mettevano in luce alcune relazioni fra la struttura delle idrazine impiegate e la possibilità di ottenere da esse degli idrazoni dotati della proprietà che ci interessa.

Per estendere e per confermare possibilmente le regole già da noi trovate, ci siamo proposti di prendere in esame le xililidrazine, che possono esistere in 6 diverse forme isomere. Oggetto di questa Nota è di rendere conto dei risultati ottenuti con due delle xililidrazine: di queste, una è quella che deriva dalla xilidina più comune, avente i due metili e il gruppo NH₂ così disposti:



Tale idrazina contiene dunque un metile in posizione *orto* rispetto all'NH₂ e per obbedire alla regola già trovata per configurazioni consimili (*o*-tolilidrazoni, α -naftilidrazoni) doveva dare idrazoni non fototropi. L'esperienza ha infatti dimostrato che gli idrazoni del tipo

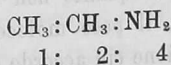


non sono mai fototropi.

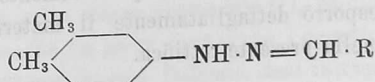
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1909, II, 269, 558.

L'altra xililidrazina è quella proveniente dalla xilidina avente i gruppi sostituenti disposti nel seguente modo:



Per essa si dovevano prevedere dei derivati fototropi, per l'analogia con la *m*-tolilidrazina e la β -naftilidrazina; l'esperienza ha confermato anche questa previsione, e quasi tutti gli idrazoni del tipo



sono fototropi.

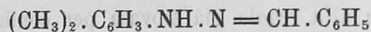
Abbiamo poi completato la serie dei β -naftilidrazoni (noi prendiamo finora in considerazione 8 aldeidi), alcuni dei quali non avevamo ancora esaminato, e dei quali abbiamo accertato quasi sempre la fototropia.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — 1. 3. 4 xililidrazoni.

La 1. 3. 4 xililidrazina fu ottenuta per la prima volta da Klauber ⁽¹⁾, ma noi abbiamo trovato più conveniente seguire il metodo indicato da Plancher e Caravaggi ⁽²⁾ per la preparazione della 1. 4. 5 xililidrazina. Abbiamo cioè eseguita la diazotazione della xilidina corrispondente, poi abbiamo ridotto il diazocomposto prima con solfito sodico poi con zinco e acido acetico; l'aggiunta successiva di acido cloridrico concentrato fece precipitare il cloridrato della base. Questo composto, conforme ai dati di Klauber, si scompone a 183°.

1. 1. 3. 4 xililidrazone della benzaldeide



Si prepara sciogliendo in acqua calda il cloridrato dell'idrazina e scuotendo con benzaldeide. Cristallizza dall'alcool in scagliette giallognole, lucenti. È alterabile all'aria. P. F. 86°. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,50	12,60

⁽¹⁾ Monatshefte 11, 283, 12, 211.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1905, I, 158.

2. 1. 3. 4 *xililidrazione dell'ansaldeide*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$

Si prepara come l'altro; dall'alcool si ha in aghi lunghi, sottilissimi, giallognoli; P. F. 97°. Si altera all'aria. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,02	11,05

3. 1. 3. 4 *xililidrazione dell'aldeide cinnamica*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Dal cloridrato di xililidrazina e aldeide cinnamica, in presenza di acetato sodico. Dall'alcool, in cristalli giallo-citrini; P. F. 115°. *Non è fototropo*. Analisi:

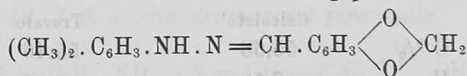
	Calcolato	Trovato
N %	11,19	11,19

4. 1. 3. 4 *xililidrazione del cuminolo*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)_2$

Si ottiene come i due primi. Dall'alcool un po' acquoso in aghetti bianchi. P. F. 76°. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,52	10,53

5. 1. 3. 4 *xililidrazione del piperonale*



Dal cloridrato dell'idrazina sospeso in acqua e soluzione alcoolica di piperonale; dall'alcool in cristallini leggermente rosei. P. F. 90°. *Non è fototropo*. Analisi:

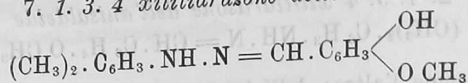
	Calcolato	Trovato
N %	10,44	10,43

6. 1. 3. 4 *xililidrazione dell'aldeide p-toluica*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

Si ottiene come i primi due; dall'alcool in cristalli minuti color giallo-canarino. P. F. 99°. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,77	11,81

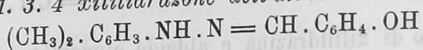
7. 1. 3. 4 xililidrazione della vanillina



Si prepara come quello del piperonale; dall'alcool in aghi lunghi, sottilissimi, giallognoli. P. F. 99°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,37	10,53

8. 1. 3. 4 xililidrazione dell'aldeide salicilica



Si prepara come i primi due; cristallizza dall'alcool in minutissimi aghi gialli P. F. 86°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,75

II. — 1. 2. 4 xililidrazoni.

La 1. 2. 4 xililidrazina, per quanto ne sappiamo, non fu preparata finora. Abbiamo ottenuto il cloridrato, partendo da 10 gr. della xilidina corrispondente, e operando come si è detto per l'altra idrazina. Il rendimento fu buono, talchè ottenemmo circa 10 gr. di cloridrato, cristallizzato (dall'acqua) in scagliette bianche, lucenti, leggere. Fonde con scomposizione a 197°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
C %	55,63	55,46
H "	7,59	8,06
N "	16,24	16,26

Abbiamo anche ottenuta la base libera, che cristallizza dall'etere in aghi bianco-giallognoli: P. F. 57°.

9. 1. 2. 4 xililidrazione della benzaldeide



Dal cloridrato della base in soluzione acquosa, con benzaldeide e acetato sodico: dall'alcool si ha in polvere cristallina lievemente giallognola; P. F. 126°. *È fototropo:* in 2 minuti al sole diventa rosa; si scolora a 120°. Al buio si scolora in 2 o 3 giorni. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,50	12,58

10. 1. 2. 4 *xililidrazione dell'aldeide anisica*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$

Si ottiene come l'altro; dall'alcool in aghi bianchi. P. F. 116°. È *foto-*
totropo: in due minuti, al sole, si colora in rosso-viola. Si scolora a 95-
 100°. Al buio retrocede in 2 o 3 giorni. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,02	11,10

11. 1. 2. 4 *xililidrazione dell'aldeide cinnamica*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Si ottiene come i precedenti; aghetti gialli dall'alcool; P. F. 153°. *Non*
 è *foto**tropo*. Analisi:

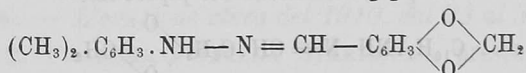
	Calcolato	Trovato
N %	11,20	11,30

12. 1. 2. 4 *xililidrazione del cuminolo*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Dall'alcool in lunghi aghi sottilissimi, leggermente giallognoli; P. F.
 143°. È *foto**tropo*: in 3 o 4 minuti al sole assume leggera colorazione rosa,
 che retrocede al buio in circa 2 giorni. Si scolora per riscaldamento a 110°.
 Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,53	10,66

13. 1. 2. 4 *xililidrazione del piperonale*



Dall'alcool in polvere cristallina bianca; P. F. 118°. È *foto**tropo*: in
 2 o 3 minuti si colora in rosso al sole. Retrocede al buio con una rapidità
 notevolissima, tanto che dopo 10 minuti ritorna al colore primitivo: perciò
 non si può determinare la temperatura di scoloramento per riscaldamento.
 Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,45	10,49

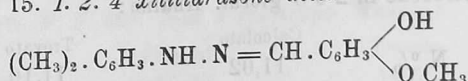
14. 1. 2. 4 *xililidrazione dell'aldeide p. toluica*
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

Dall'alcool in polvere cristallina gialla-canarino; P. F. 135°. Al sole
 in 3 o 4 minuti assume una colorazione con tendenza al rosa, ma così de-

bole che non si può determinare la temperatura di scoloramento per riscaldamento; al buio retrocede in circa 2 giorni. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,77	11,77

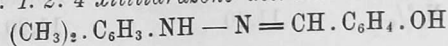
15. 1. 2. 4 xililidrazione della vanillina



Si cristallizza da miscele di alcool ed acqua. Polvere cristallina bianca; P. F. 118°. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,37	10,42

16. 1. 2. 4 xililidrazione dell'aldeide salicilica



Dall'alcool in minutissimi aghi giallognoli; P. F. 157°. *Assai leggermente fototropo*, con tendenza ad una colorazione rosa. Al buio retrocede in circa due giorni. Analisi:

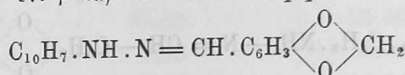
	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,76

Degli ultimi 8 xilidrazoni, 6 sono dunque fototropi.

III. — β -naftilidrazoni.

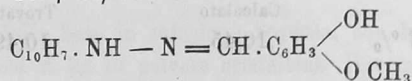
Preparammo del cloridrato di β -naftilidrazina col metodo indicato da H. Meyer (1).

17. β -naftilidrazione del piperonale



Dal cloridrato della base con acetato sodico e soluzione alcoolica di piperonale. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti carnicini fondenti a 186°. (2). *È fototropo*, ciò che non ci risulta fosse noto; al sole, in 2 o 3 minuti, il colore rosso aumenta d'intensità; retrocede al buio in 30 ore circa.

18. β -naftilidrazione della vanillina



Si prepara come il precedente; si ha in polvere cristallina bianca dall'acido acetico glaciale P. F. 185° (Rothenfusser, l. c., 187°). *È fototropo*:

(1) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbind., 1909 pag. 633.

(2) S. Rothenfusser, Centralblatt, 1907, II, 1513.

in 3 o 4 minuti diventa rosso al sole. Ciò era stato osservato anche dall'A. citato, che però non lo conobbe per un caso di fototropia. Retrocede al buio in un giorno o due.

19. β -naftilidrazone dell'aldeide *p*-toluica $C_{10}H_7.NH.N=CH.C_6H_4.CH_3$

Dal cloridrato della base, sospeso in acqua, con acetato sodico e l'aldeide. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in scagliette appena gialle. P. F. 188°. È fototropo: si colora in 2 o 3 minuti, al sole, fortemente in rosso. Retrocede al buio in 2 o 3 giorni. Per riscaldamento si scolora a 100° circa. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,77	10,79

20. β -naftilidrazone dell'aldeide salicilica $C_{10}H_7.NH.N=CH.C_6H_4.OH$

Si ottiene come il precedente; cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghetti di colore giallo-sporco; P. F. 187°. Non è fototropo. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,69	10,76

Con questi abbiamo preparato una serie di 8 β -naftilidrazoni, dei quali 7 sono fototropi.

Stiamo proseguendo le esperienze per esaminare il comportamento delle altre xililidrazine.

Geologia. — *L'eruzione etnea del 1910, dal 23 al 31 marzo* (*).

Nota del dott. FRANCESCO STELLA STARRABBA, presentata dal Corrispondente G. DE LORENZO.

L'Etna, il cui periodo medio di riposo in questi ultimi secoli della sua attività è stato valutato di circa sei anni, dal 1892 al tempo presente non dava alcuno sfogo al magma lavico accumulatosi nelle sue ime viscere. Nel 1899, è vero, si erano avuti alcuni fenomeni di attività nel cono terminale, consistenti nella emissione di materiali detritici causata da poche esplosioni, e nel 1908 un tentativo di eruzione nella Valle del Bove, abortita soltanto dopo pochi giorni, ma questi fenomeni altro non dimostravano che la presenza di magma che tendeva a travasare senza riuscirvi completamente.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geografia Fisica dell'Università di Napoli.