

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota di F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche finora compiute nel campo degli idrazoni ⁽²⁾, hanno messo in luce alcune relazioni che esistono fra la struttura delle idrazine e la proprietà che hanno gli idrazoni da esse derivati, di potere o no essere fototropi. E precisamente gli idrazoni che, riferiti alla fenilidrazina, hanno dei sostituenti alchilici o aromatici in posizione *orto*- rispetto all'azoto, non possono essere fototropi; mentre le sostituzioni in posizione *meta*- o *para*- permettono la fototropia. Così si è visto che non sono mai fototropi gli α -naftilidrazoni, gli *o*-tolilidrazoni, e gli 1,3-4 ed 1,4-5 xililidrazoni; mentre possono esserlo i β -naftilidrazoni, i *meta*- e *para*-tolilidrazoni, e gli 1,2-4 xililidrazoni.

Qualora si pensasse di applicare questa regola anche alle basi di Schiff, di cui alcune vennero preparate e studiate da questo punto di vista, verrebbe fatto di osservare che alcuni di questi casi noti sembrerebbero contraddirla.

Infatti A. Senier e F. G. Shephard ⁽³⁾, che appunto cercarono la fototropia in alcune basi di Schiff, trovarono che la saliciliden-*m*-cloroanilina e la saliciliden-*p*-cloroanilina non sono fototrope, mentre lo è la saliciliden- σ -cloroanilina.

Questo disaccordo colla regola accennata per gli idrazoni, non si sa, *a priori*, se attribuirlo alla presenza dell'alogeno, o piuttosto all'assenza dell'aggruppamento -NH-. Non mi parve quindi privo d'interesse il vedere intanto l'influenza degli alogeni negli idrazoni stessi: tanto più che il dottor R. Ciusa, che ha avuto occasione di preparare il *p*-bromofenilidrazone della benzaldeide per ricerche di altra indole, gentilmente mi ha comunicato che questo idrazone presenta una debole fototropia.

In questa prima Nota rendo conto dei risultati ottenuti colla *p*-bromofenilidrazina, la quale, corrispondentemente alla *p*-tolilidrazina, ha tendenza a dare idrazoni fototropi: giacchè degli 8 esaminati, 4 sono più o meno fototropi: assai più debolmente però dei *p*-tolilidrazoni.

PARTE SPERIMENTALE.

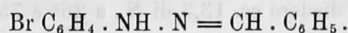
Gli idrazoni seguenti sono stati ottenuti tutti sospendendo l'idrazina nell'acqua, sciogliendola in acido acetico, ed aggiungendo l'aldeide: agitando si separa l'idrazone solido.

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

⁽²⁾ M. Padoa e F. Graziani. Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 558; 1910, I, pag. 489.

⁽³⁾ Transactions of the Chemical Society, 1909, vol. 95, pag. 1943.

1. *p*-bromofenilidrazone della benzaldeide.



È stato preparato da H. Ott ⁽¹⁾ partendo da benzalanilina e *p*-bromofenilidrazina, e da Biltz e Sieden ⁽²⁾ adoprando l'idrazina e benzaldeide: il P. F. sarebbe 127°,5. Questi ultimi AA. dicono che col tempo l'idrazone prende una colorazione rosea, che non sparisce al buio: e affermano perciò che il composto non è fototropo.

Quest'idrazone, che cristallizza dall'alcool in lunghi aghi appena gialli, fondenti a 129°, è assai facilmente alterabile, assumendo in un giorno o due, anche se mantenuto al buio, una distinta colorazione rosea. Se però si sperimenta sul composto appena preparato, si può osservare che esso in realtà è *fototropo*. Infatti, esposto alla luce diretta del sole, in 2 o 3 minuti acquista il colore roseo: e questo scompare di nuovo se si riscalda a 70-75° la modificazione colorata, e il punto di fusione rimane invariato. La retrocessione del colore al buio non si può osservare, per l'alterazione già accennata che tende anch'essa a colorare il composto.

gr. 0,1124 di sostanza, diedero cc. 10 di N, a 18° e 756 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	10,19	10,22

2. *p*-bromofenilidrazone dell'ansaldeide.



H. Ott ⁽³⁾ l'ha ottenuto da *p*-metossibenzalanilina e *p*-bromofenilidrazina: dall'alcool in fogliette brunicce; P. F. 146-147°. Io l'ho ottenuto pure dall'alcool in fogliette bianche, lucenti, fondenti a 150°. *Non è fototropo*.

gr. 0,1604 di sostanza, diedero cc. 13,6 di N, a 27° e 754 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	9,18	9,27

3. *p*-bromofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.



Non mi è risultato precedentemente preparato. Dall'alcool cristallizza in aghi piatti, giallo-verdi, lucenti: P. F. 143°. È *fototropo*: in 3 o 4 mi-

⁽¹⁾ Monatshefte f. Chemie, 26, 338.

⁽²⁾ Liebig's Ann., 324, 314.

⁽³⁾ Loc. cit., pag. 340.

nuti al sole assume colorazione verde-bruna. Si scolora per riscaldamento a 125-130°: al buio retrocede in due o tre giorni.

gr. 0,1550 di sostanza, diedero cc. 13,3 di N, a 26° e 752 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	9,30	9,41

4. *p*-bromofenilidrazone del cuminolo.

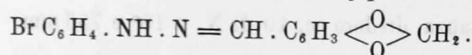


Non mi risulta prima d'ora ottenuto. Dall'alcool si ha in aghi piatti, giallognoli: P. F. 135°. È *fototropo*: in un minuto al sole si colora in rosso. Lo scoloramento col calore avviene a 65-70°: al buio retrocede in meno di 20 ore.

gr. 0,1554 di sostanza, diedero cc. 12,5 di N, a 26° e 760 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	8,80	8,92

5. *p*-bromofenilidrazone del piperonal.

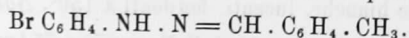


Non è mai stato preparato. Dall'alcool cristallizza in foglie bianche: anche dall'acido acetico glaciale e dal benzolo cristallizza nella stessa forma. Fonde a 155°, con scomposizione. *Non è fototropo*.

gr. 0,1566 di sostanza, diedero cc. 12,3 di N, a 24° e 754 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	8,78	8,73

6. *p*-bromofenilidrazone dell'aldeide *p*-toluica.

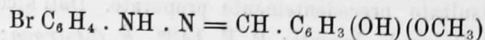


Dall'alcool in fogliette giallognole. Fonde a 162° con forte scomposizione. *Non è fototropo*.

gr. 0,1506 di sostanza, diedero cc. 13,2 di N, a 24° e 754 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	9,69	9,74

7. *p*-bromofenilidrazone della vanillina.



Già preparato da J. Hanus (1) e da Biltz e Sieden (2): P. F. 145°. L'ho

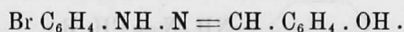
(1) Centralblatt, 1900, II, 692.

(2) Liebig's Ann., 324, 319.

ottenuto dall'alcool in fogliette appena gialle: P. F. 146°. *Non è fototropo.*
gr. 0,1016 di sostanza, diedero cc. 8,1 di N, a 25° e 755 mm.

	Calcolato	Trovato
N %	8,72	8,83

8. *p-bromofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*



Preparato da Biltz e Sieden (1). P. F. 175°,5. Dall'alcool l'ho ottenuto in minuti aghi giallicci, leggerissimi: P. F. 171-172°. È debolmente *fototropo*: esposto al sole, in 3 o 4 minuti assume una lieve colorazione aranciata: così debole però, che non si può determinare la temperatura di scoloramento. Al buio retrocede in meno di un giorno.

gr. 0,1046 di sostanza, diedero cc. 9 di N, a 24° e 760 mm.

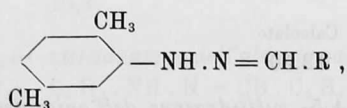
	Calcolato	Trovato
N %	9,62	9,64.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia* (2).

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

Continuando lo studio delle xililidrazine, conforme alle vedute espote nella Nota precedente, abbiamo esaminato il contegno degli idrazoni derivanti dalla 1,4,5- e dalla 1,3,5- xililidrazine.

Per obbedire alle regole da noi trovate in precedenza, la prima di queste, che ha un metile vicino all'azoto, non doveva dare derivati fototropi; ed infatti nessuno degli idrazoni da noi preparati del tipo



risultò fototropo.

Particolarmente interessante si presentava lo studio della seconda idrazina; questa contiene due metili in posizione *meta*- rispetto all'azoto. Ora noi abbiamo trovato in precedenza che la presenza di un solo metile in posizione *meta*- rispetto all'azoto permette una debole fototropia. Si poteva pensare che tale proprietà fosse favorita dalla introduzione di un secondo metile in posizione *meta*-; ma riflettendo che i fenilidrazoni sono quasi tutti fototropi, mentre che i *m*-tolilidrazoni lo sono in minor numero e più debol-

(1) *Ibidem*, 315.

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