

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

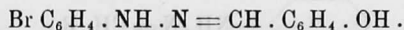
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

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.

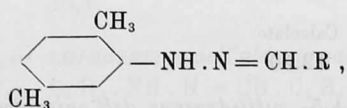
	Calcolato	Trovato
N %	9,62	9,64

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.

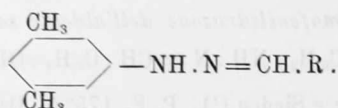
Particolarmente interessante si presentava lo studio della seconda idrazina; questa contiene due metili in posizione *meta*- rispetto all'azoto. Ora noi abbiamo trovato in precedenza che la presenza di un solo metile in posizione *meta*- rispetto all'azoto permette una debole fototropia. Si poteva pensare 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.

mente, appariva più probabile che fra gli 1,3,5- xililidrazoni la fototropia dovesse verificarsi raramente.

Noi abbiamo incontrato delle notevoli difficoltà nella preparazione della 1,3,5- xililidrazina; e non potendo per ora disporre che di piccole quantità di tale sostanza, dovemmo limitarci ad esaminare soltanto 4 idrazoni del tipo



Tuttavia, abbiamo potuto accertare che si verifica la seconda ipotesi, giacchè uno solo dei 4 composti preparati è fototropo, ed assai debolmente.

PARTE SPERIMENTALE.

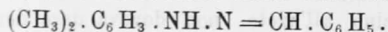
1,4,5- xililidrazina.

Fu preparata per la prima volta da Plancher e Caravaggi (1). Noi l'abbiamo ottenuta col metodo indicato da questi AA., e che già ci ha servito nel caso degli isomeri 1,3,4 ed 1,2,4. Il cloridrato da noi ottenuto fondeva a 209° (P. e C. 206°).

Gli idrazoni che seguono vennero tutti ottenuti per aggiunta dell'aldeide alla soluzione acquosa e calda del cloridrato dell'idrazina, in presenza di acetato sodico: al solito, lo scuotimento favorisce la formazione dello idrazone.

Non ci risultò che nessuno di questi composti sia stato prima d'ora preparato.

1. 1,4,5- xililidrazone della benzaldeide

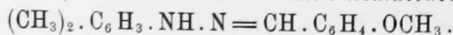


Dall'acido acetico glaciale si ottiene in aghetti giallo-sporchi. P. F. 89°.

Non è fototropo.

	Calcolato	Trovato
N %	12,50	12,61

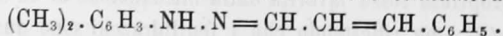
2. 1,4,5- xililidrazone dell'ansaldeide.



Dall'alcool in fogliette bianco-giallognole. P. F. 117°. Non fototropo.

	Calcolato	Trovato
N %	11,02	11,05

3. 1,4,5- xililidrazone dell'aldeide cinnamica.



Dall'alcool in aghetti gialli, fondenti a 121°. Non è fototropo.

	Calcolato	Trovato
N %	11,20	11,27

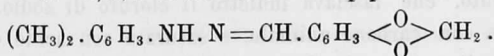
(1) Questi Rendiconti, 1905, I, 158.

4. 1, 4, 5- *xililidrazione del cuminolo*  
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2.$

Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli; P. F. 85°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,53	10,63

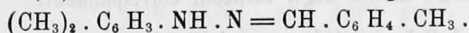
5. 1, 4, 5- *xililidrazione del piperonale.*



Si ottiene dall'alcool in scagliette gialle, che fondono a 135°. *Non e fototropo*

	Calcolato	Trovato
N %	10,45	10,57

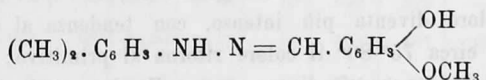
6. 1, 4, 5- *xililidrazione dell'aldeide p- toluica.*



Dall'alcool in minute fogliette appena gialle: P. F. 109°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	11,77	11,94

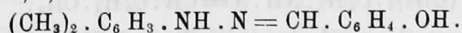
7. 1, 4, 5- *xililidrazione della vanillina.*



Cristallizza dall'alcool in finissimi aghi bianchi. Fonde al 158°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,37	10,37

8. 1, 4, 5- *xililidrazione dell'aldeide salicilica.*



Si ha dall'alcool in scagliette appena gialle, *non fototrope.* P. F. 134°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,70

*Cloridrato di 1, 3, 5- xililidrazina.*

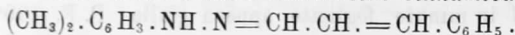
Questa base, che non ci risulta stata preparata finora, si ottiene diazotando la 1, 3, 5- xilidina. Quest'ultima fu ottenuta partendo dalla 1, 3, 4- xilidina, per mezzo di numerosi passaggi descritti da Wroblewsky (<sup>1</sup>). Da 100 gr. di 1, 3, 4- xilidina, abbiamo ottenuto circa gr. 20 di 1, 3, 5. xilidina, che bolliva, conforme ai dati dell'A. citato, a 220-221°. La base venne

(<sup>1</sup>) Liebig's Ann., 207, 93.

trasformata nel composto diazoico corrispondente, e questo ridotto col metodo già accennato; senonchè l'aggiunta finale di acido cloridrico, che di solito fa precipitare il cloridrato dell'idrazina, in questo caso non produsse l'effetto desiderato. Abbiamo verificato che il cloridrato della nostra idrazina è solubilissimo tanto in acqua che in acido cloridrico concentrato. Per ottenerlo in istato di una purezza relativa, abbiamo dovuto concentrare a b. m. fino a secchezza la soluzione cloridrica, seccare nel vuoto il residuo ed estrarlo con alcool assoluto, che lasciava indietro il cloruro di sodio. La soluzione alcoolica, bollita con carbone animale, e saturata con acido cloridrico gassoso, lascia depositare una piccola parte del cloridrato; ciò che dimostra la grande solubilità di questo cloridrato anche in alcool. Per ottenere tutto il cloridrato si dovette svaporare nel vuoto l'alcool. Non ci riuscì di cristallizzare il cloridrato da altri solventi, cosicchè dovemmo rinunciare ad averlo puro.

Riserbandoci di preparare maggiori quantità di tale idrazina, abbiamo intanto voluto vedere alcuni degli idrazoni corrispondenti.

9. 1,3,5-*xililidrazone dell'aldeide cinnamica.*

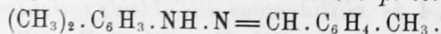


Al cloridrato dell'idrazina sciolto in acqua si aggiunge acetato sodico: precipita l'acetato della base, che per riscaldamento fonde sotto l'acqua: aggiungendo l'aldeide ed agitando, dopo poco si separa l'idrazone solido.

Dall'alcool si ha in mammelloncini gialli. È *fototropo*: al sole, in 2 o 3 minuti il colore diventa più intenso, con tendenza al cioccolato; per riscaldamento a circa 75°-80° il colore ritorna al primitivo: retrocede pure se mantenuto al buio poco più di un giorno. Fonde a 142°-143°, con lieve imbrunimento.

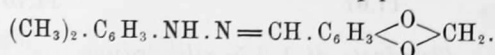
	Calcolato	Trovato
N %	11,20	11,39

10. 1,3,5-*xililidrazone dell'aldeide p. toluica.*



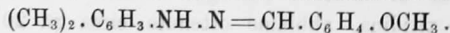
Si prepara come il precedente. Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli, che si dispongono in rosette: P. F. 119°. *Non è fototropo.*

11. 1,3,5-*xililidrazone del piperonale.*



Si ottiene nel solito modo. Dall'alcool in aghetti gialli: fonde a 135°-136°, dando un liquido bruno. *Non è fototropo.*

12. 1,3,5-*xililidrazone dell'anisaldeide.*



Si ha dall'alcool in aghetti giallo-sporchi: fonde a 144°-145° in un liquido bruniccio. *Non è fototropo.*