

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.

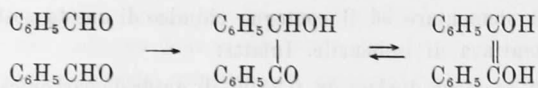


ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

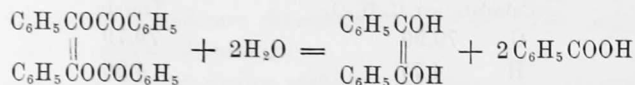
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

il quale con ogni verosimiglianza esisterà in equilibrio colla sua forma tautomera:

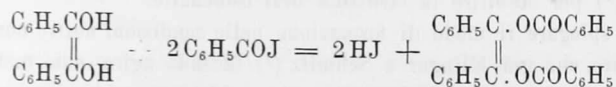


Questa forma tautomera rappresenterebbe, come è facile scorgere, il glicol che dovrebbe originarsi nella saponificazione dell'isobenzile:



senonchè, esso è instabile e nella saponificazione subito si trasforma nell'assetto più stabile rappresentato dal benzoino.

Questo glicol, proveniente per tautomeria del benzoino, trovandosi poi in presenza di ioduro di benzoile potrà eterificarsi per dare l'isobenzile secondo lo schema:



Per risolvere la questione occorre fare esperienze in proposito: alcune di queste sono già in corso.

**Chimica.** — *Sulla preparazione e la fototropia di alcuni osazoni* <sup>(1)</sup>. Nota di M. PADOA e L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In correlazione con le ricerche fatte da uno di noi con F. Graziani <sup>(2)</sup>, per determinare quali relazioni esistano fra fototropia e costituzione negli idrazoni, abbiamo voluto esaminare il comportamento degli osazoni. In queste sostanze venne rilevata la fototropia da H. Biltz <sup>(3)</sup>, il quale ottenne una serie di osazoni ossidando dei fenilidrazoni. Noi abbiamo voluto esaminare degli osazoni derivanti da altre idrazine, come le totil- e le naftil-idrazine; abbiamo incontrato delle notevoli difficoltà nella loro preparazione, tuttavia abbiamo potuto ottenere puri 6 composti, alcuni dei quali sono assai interessanti dal punto di vista della fototropia; ma finora, anche riunendo le

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

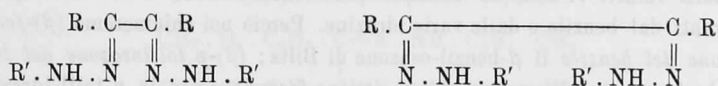
<sup>(2)</sup> M. Padoa e F. Graziani. *Questi Rendiconti*, 1909, II, 269, 558; 1910, I, 489.

<sup>(3)</sup> *Zeitschrift für phys. Chemie* 30, 527.

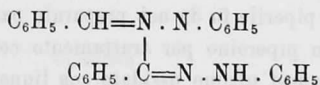
nostre osservazioni a quelle di Biltz, non ci è dato di riconoscere delle relazioni fra la costituzione degli osazoni e la fototropia. Occorrerà probabilmente, per arrivare a qualche conclusione, prendere in esame un maggior numero di composti.

Per ciò che riguarda appunto la costituzione degli osazoni, vogliamo notare che essa è tuttora incerta per alcune forme. Biltz ottenne per ogni osazone due forme  $\alpha$  e  $\beta$ , di cui la prima si può trasformare nella seconda; la trasformazione inversa non è possibile. Secondo questo A. si tratterebbe di stereoisomeria.

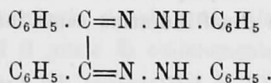
Così si avrebbero i due composti:



Questo modo di vedere è contraddetto ad esempio dal fatto che l'idrolisi dà benzaldeide dalla sola forma  $\alpha$  del benzilosazone; perciò Chattaway (1) pensa che la forma  $\alpha$  sia



e la  $\beta$



Senza addentrarci nella discussione, ci basta di aver fatto rilevare che la questione non è risolta, cosa che è sfavorevole anche allo studio della fototropia su questi corpi, tanto più che Biltz ha notato che quando è fototropa una delle forme di un osazone lo è anche l'altra, e viceversa.

Noi abbiamo tentato di seguire nella preparazione degli osazoni il metodo di Biltz, che consiste nell'ossidare con una corrente d'aria priva di anidride carbonica gli idrazoni in soluzione alcoolica alcalina. Anzi abbiamo dapprima ripetute alcune delle esperienze di Biltz per assicurarci di possedere la tecnica del metodo; poi abbiamo tentato coi tolil- e coi naftil-idrazoni; senonchè non abbiamo mai potuto ottenere altro che delle materie resinose. Pensando che l'insuccesso fosse dovuto alla poca solubilità in alcool dei nostri idrazoni, abbiamo adoperato un altro solvente, l'acetone, ma sempre con esito negativo.

(1) Proc. Chem. Soc., 24, 175, 29/6, 1908.

Così pure infruttuosi riuscirono i tentativi fatti col metodo di Ingle e Mann <sup>(1)</sup> che consiste nell'ossidare con soluzione eterea di iodio una miscela dell'idrazone con etilato sodico.

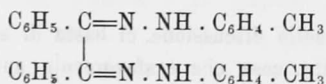
Ottenemmo invece dei risultati favorevoli col metodo di Pickel <sup>(2)</sup>, cioè facendo reagire il dichetone in soluzione alcoolica (benzile, piperile) col cloridrato dell'idrazina, e col metodo di Purgotti <sup>(3)</sup> che consiste nel fare agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale. Disgraziatamente con questi metodi non si possono ottenere che le forme  $\beta$ .

Prima di passare alla descrizione dei nostri composti, vogliamo far notare che per designarli esattamente occorre adottare una nomenclatura speciale. Infatti vi sono ad esempio più benzil-osazoni, e cioè tutti quelli derivanti dal benzile e dalle varie idrazine. Perciò noi chiameremo ( $\beta$ )-*fenil-osazone del benzile* il  $\beta$ -benzil-osazone di Biltz; ( $\beta$ )-*p.tolilosazone del benzile* la forma  $\beta$  dell'osazone che si ottiene facendo agire la p.tolil-idrazina sul benzile, e così via.

#### PARTE SPERIMENTALE.

I seguenti composti derivano da due dichetoni, il benzile e il piperile, e da tre idrazine, la o-tolil-, la p-tolil- e la  $\beta$ -naftil-idrazina. Il benzile si trova in commercio; il piperile fu da noi preparato partendo dal piperonalio che viene trasformato in piperoino per trattamento con cianuro potassico in soluzione alcoolica <sup>(4)</sup>; quest'ultimo ossidato con liquore di Fehling dà il piperile <sup>(5)</sup>. La p-tolilidrazina fu preparata come indica Bösler <sup>(6)</sup>, l'o-tolilidrazina nello stesso modo, la  $\beta$ -naftilidrazina come indica H. Meyer <sup>(7)</sup>.

##### 1. — ( $\beta$ ) *p.tolilosazone del benzile.*



L'abbiamo ottenuto col metodo di Pickel da 1 gr. di benzile, 2 gr. di cloridrato di p.tolilidrazina, cc. 40 di alcool, facendo bollire per cinque ore. Per raffreddamento si separa un precipitato cristallino costituito per la massima parte da osazone, misto a un po' di monoidrazone che fonde molto più basso; in alcool questo è assai più solubile dell'osazone, e così lo si purifica;

(1) Chem. News, 71, 279, 7/6; London Chem. Soc., 16/5.

(2) Liebigs Annalen, 232, 230.

(3) Gazz. Chim. It. 1892, II, 611.

(4) Smith, Liebigs Annalen, 289, 324.

(5) Biltz, Liebigs Annalen, 308, 11.

(6) Liebigs Annalen, 212, 338.

(7) Analyse und Constitutionsermittlung Org. Verbindungen. Berlin, 1909.

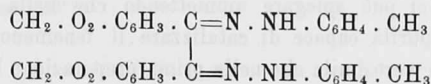
in modo analogo abbiamo agito con gli altri osazoni che seguiranno. L'osazone cristallizza dall'alcool in mammelloni gialli che fondono a 152° dopo due cristallizzazioni.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,40	13,44

*È fototropo*: in due minuti passa da giallo canarino ad aranciato intenso, e si scolora al buio in 20 minuti; per riscaldamento si scolora a 100°-105°.

2. — ( $\beta$ ) *p.tolilosazone del piperile.*



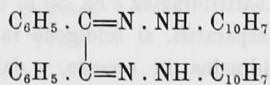
Si ottiene come l'altro: da gr. 1 di piperile, gr. 2 di cloridrato di p.tolilidrazina e cc. 50 di alcool. Dopo un'ora, l'osazone comincia a separarsi in aghetti gialli; dopo cinque ore si filtra a caldo e si lava con alcool. Cristallizza da benzolo ed alcool in begli aghetti di color giallo zolfo che fondono a 215°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,06	11,37

*È fototropo*: in un minuto si colora al sole in aranciato, e retrocede in pochi minuti, per cui il punto di scoloramento trovato intorno agli 80° è assai poco attendibile.

3. — ( $\beta$ ) *\beta*-*naftilosazone del benzile.*



Da 1 gr. di benzile, 2 gr. di cloridrato di  $\beta$ -naftilidrazina e cc. 50 di alcool; dopo due ore di ebollizione comincia a separarsi l'osazone in una massa granulata gialla; si filtra a caldo. Cristallizza da benzolo ed alcool in aghetti gialli. Fonde a 211°,5.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,66	11,68

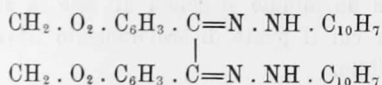
*È fototropo.* Per ciò che riguarda la fototropia di questa sostanza abbiamo fatto una osservazione che può avere un significato generale. In una

prima preparazione, l'osazone cristallizzato una sola volta dall'alcool presentava la fototropia in modo spiccatissimo; talchè in un secondo si colorava in rosso vivo e retrocedeva pure assai rapidamente, cosicchè esponendo successivamente al sole le due faccie di una lastrina della sostanza (ottenuta per compressione) si potevano benissimo osservare coloramenti e scoloramenti ripetuti quante volte si voleva.

Ora noi abbiamo ripetuto in seguito più volte la preparazione del medesimo composto, ma non siamo più riusciti ad ottenere una forma così sensibile alla luce; la fototropia si riscontrava ugualmente, ma la colorazione non diveniva più così intensa e richiedeva due o tre minuti primi; lo scoloramento avveniva al disotto di 100°.

Questo fatto si può spiegare ammettendo che nella prima esperienza si trovasse un'impurità capace di catalizzare il fenomeno della fototropia; ma ci sembra più verosimile che nella prima preparazione la sostanza avesse cristallizzato in una forma instabile che non fu più possibile di riprodurre in seguito; ciò sarebbe confermato dall'aspetto cristallino diverso che la sostanza aveva nella prima preparazione, e inoltre dal fatto che una certa quantità del primo prodotto conservata per 15 giorni, perdette la primitiva sensibilità. Se ciò potesse venir confermato da ulteriori esperienze, si arriverebbe alla conclusione che se in una sostanza fototropa si ha polimorfismo, le varie forme cristalline sarebbero diversamente sensibili alla luce.

4. ( $\beta$ )  $\beta$ -naftilosazone del piperile.



Si prepara facendo bollire per 5 ore una miscela di gr. 1 di piperile, gr. 2.4 di cloridrato di  $\beta$ -naftilidrazina e cc. 50 di alcool. Si filtrano a caldo i mammelloni d'osazone separatasi, si sciolgono in cloroformio per liberarli dal cloridrato di  $\beta$ -naftilidrazina in eccesso, e dalla soluzione cloroformica per aggiunta di alcool e successiva evaporazione della massima parte del solvente, si separa l'osazone in mammelloni di color giallo chiaro, che fondono a 207°.

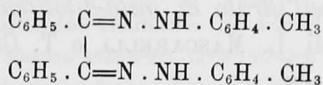
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9,68	9,52

*È fototropa*: la sua sensibilità alla luce è altrettanto grande di quella della prima forma del precedente: in uno o due secondi al sole diventa rosso intenso; richiede però una mezz'ora a scolorarsi completamente.

Si scolora per riscaldamento intorno ai 95°.

5. — ( $\beta$ ). *o*.tolilosazone del benzile.



Non si può ottenere col metodo adottato nei precedenti; l'abbiamo preparato col metodo di Purgotti.

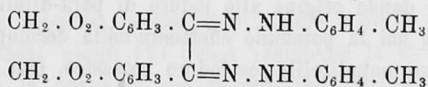
Una miscela di gr. 1 di benzile, gr. 2,3 di *o*.tolilidrazina, e cc. 5 di acido acetico glaciale, vengono scaldati a debole ebollizione per un'ora. Poi il liquido si versa nell'acqua e precipita l'osazone impuro. Cristallizzato da benzolo ed alcool si presenta come una polvere cristallina di color giallo canarino. Fonde a 170°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,40	13,43

*È fototropo*: alla luce solare in due o tre minuti diviene aranciato; retrocede in poche ore. Si scolora a 90° circa.

6. — ( $\beta$ ). *o*.tolilosazone del piperile.



Si prepara come l'altro: una miscela di gr. 1 di piperile, gr. 1,7 di *o*.tolilidrazina e cc. 5 di acido acetico glaciale, viene sottoposta alle operazioni suaccennate. L'osazone cristallizzato da benzolo ed alcool si presenta come una polvere cristallina di color giallo carico, che fonde a 206°,5.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,06	11,05

*È fototropo*: alla luce solare va istantaneamente al rosso vivo e retrocede pure con grande rapidità. Si scolora verso i 100°. È questa certamente la più sensibile sostanza fototropica che si conosca.

È notevole il fatto che negli idrazoni in nessun caso si verifica fototropia quando nell'idrazina si ha un idrogeno in posizione *orto* rispetto all'azoto, sostituito da un gruppo grasso o aromatico; mentre che tale regola non si verifica finora negli osazoni.

Abbiamo tentato ancora di preparare in modo analogo dei *m*.tolil- e degli  $\alpha$ .naftil-osazoni, ma senza ottenere risultato favorevole.

Proseguiremo questa ricerca dal medesimo punto di vista, impiegando altre idrazine ed altri dicitoni.