

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

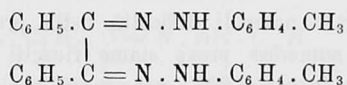
1911

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

Per proseguire, secondo i criteri esposti nella Nota precedente (2), lo studio della fototropia negli osazoni, abbiamo preparato altri di tali composti non noti finora; impiegando della m. tolilidrazina assai pura riuscimmo ad ottenere dei (β) m-tolilosazoni che sono, come quasi tutti gli altri, fototropi. Abbiamo pure preparato altri osazoni dell'anisile, e il β -naftilidrazione del piperile che riuscimmo a separare dal corrispondente osazone. Per alcuni osazoni abbiamo rilevato l'interessante proprietà di cristallizzare con un solvente (benzolo o cloroformio); notammo che gli osazoni puri, fototropi, non lo sono più nei composti d'addizione col solvente.

La m-tolilidrazina fu preparata dalla m-toluidina in modo analogo a quello che ci aveva servito per la preparazione delle altre due tolilidrazine (3).

1. — (β) m-tolilosazone del benzile.



È stato ottenuto bollendo a ricadere per un'ora una soluzione in acido acetico glaciale di 1 gr. di benzile e gr. 1,8 di m. tolilidrazina. Versando il prodotto della reazione nell'acqua, si separa una sostanza rossastra pecciosa che dopo alcuni giorni indurisce. Questa si lava con alcool bollente e rimane una polvere giallo-chiara che cristallizza da una miscela di benzolo ed alcool in begli aghetti di color giallo canarino. Fonde a 163°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,40	13,50

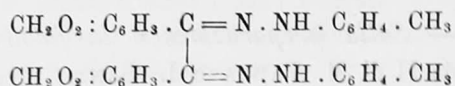
È debolmente fototropo, assumendo in alcuni minuti al sole una tinta leggermente più carica. La variazione è però tanto piccola che non si riesce a determinare un punto di scoloramento. Tuttavia si può osservare che al buio si scolora in due o tre giorni.

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

(2) M. Padoa e L. Santi, *Questi Rendiconti*, 1910, II, 302.

(3) M. Bösler, *Liebigs Annalen*, 212, 338.

2. — (β) *m. tolilosazone del piperile.*



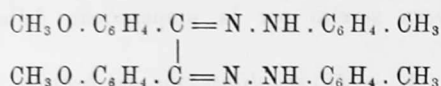
È stato ottenuto come il precedente. Cristallizza da benzolo ed alcool in minuscoli aghetti di un color giallo carico che fondono a 187°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,06	11,27

È *fototropo*. In un minuto o due al sole assume una colorazione rosso mattone molto viva, e al buio ritorna indietro in un giorno o due. Il punto di scoloramento giace fra 130° e 135°.

3. — (β) *m. tolilosazone dell'anisile.*



Abbiamo incontrato notevoli difficoltà nella preparazione dell'anisile, perchè soltanto dopo numerose prove siamo riusciti ad ottenere l'anisoino condensando l'anisaldehyde con KCN, nonostante venissero seguiti scrupolosamente tutti i particolari descritti da A. Rossel⁽¹⁾, da M. Bösler⁽²⁾ e da R. Stierlin⁽³⁾.

Dall'anisoino si ottiene facilmente l'anisile per ossidazione con liquore di Fehling. Non ci sembra notato da alcuno che i bellissimi aghi giallo zolfo dell'anisile presentano una notevole fluorescenza.

L'osazone è stato preparato come il precedente. Si presenta in minutissime scagliette giallo chiaro che fondono a 150°,5.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,71	11,68

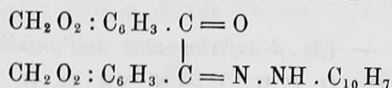
È *fototropo*. Al sole passa in una decina di secondi a un bellissimo aranciato vivo. Si scolora al buio rapidamente in principio, ma per scolorarsi completamente occorrono alcune ore. Per questo suo comportamento riesce difficile determinare un punto esatto di scoloramento, che sembra giacere intorno agli 80°.

⁽¹⁾ Liebigs Annalen, 151, 33.

⁽²⁾ Berichte, XIV, 327.

⁽³⁾ Berichte, XXII, 377.

4. — (β). β -naftilidrazone del piperile.

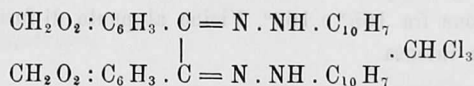


Operando su maggiori quantità di sostanza, di quanto si era fatto nella preparazione dell'osazone descritto nella Nota precedente, abbiamo potuto isolare maggiori quantità dell'altro composto che notammo già formarsi contemporaneamente all'osazone, e purificarlo cristallizzandolo dall'alcool. È una minutissima polvere cristallina gialla che fonde a 162°. L'analisi dimostra che è l'idrazone:

	Calcolato	Trovato
N %	6,39	6,30

Esposto al sole passa lentamente a giallo più carico, ma non si può ritenere accertato che si tratti di fototropia, perchè al buio non retrocede o forse la retrocessione è mascherata da una lieve alterazione.

5. — *Composto di addizione del (β). β -naftilosazone del piperile col cloroformio.*



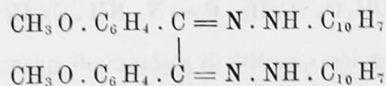
Il solvente adoperato per cristallizzare il β -naftilosazone del piperile (vedi Nota precedente) (1) era una miscela di alcool e cloroformio che diede allora buoni risultati. In una seconda preparazione si separò invece un olio bruno che andò trasformandosi in una sostanza cristallina gialla; usando molto solvente la cristallizzazione era immediata. Questa sostanza è evidentemente diversa dal primo osazone ottenuto; infatti *non è fototropa*, ma lo diventa se bollita con alcool; fonde a 80° svolgendo bollicine gassose, poi solidifica di nuovo per rifondere a 201°. E poichè l'osazone puro fonde a 207°, abbiamo pensato che si trattasse di un composto di addizione col cloroformio. Tale solvente può essere eliminato, ma lentissimamente, tenendo il composto nel vuoto a freddo; nella stufa a vuoto si ha un'alterazione anche a soli 60°. Tuttavia questo composto di addizione può essere seccato sul cloruro di calcio fino a peso costante, e allora pel suo contenuto di azoto dimostra contenere una molecola di cloroformio per una di osazone:

	Calcolato	Trovato
N %	8,03	8,30

(1) Questi Rendiconti, loc. cit.

L'alcool agisce sul composto di addizione e ne asporta il cloroformio, con che ricompare la fototropia.

6. — (β). β -naftilosazone dell'anisile.



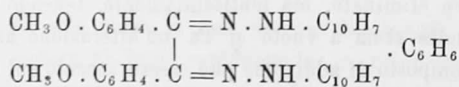
Lo abbiamo preparato bollendo una miscela di gr. 1 di anisile, gr. 2 di cloridrato di β -naftilidrazina e 50 cc. di alcool. Dopo circa un'ora si è separata già una notevole quantità di osazone che abbiamo filtrato all'ebollizione; abbiamo ripetuta l'operazione tre volte nello spazio di cinque ore, dopo di che non si è più separato nulla. Rendimento molto buono. L'osazone così grezzo è però cristallino, giallo; lavato con alcool bollente, nel benzolo si scioglie subito a freddo, per lasciar separare dopo pochi minuti il composto di addizione solubile all'ebollizione; per aggiunta di 2 volumi di alcool e distillazione di metà del liquido si ottiene l'osazone; non sempre però, perchè alcune volte si è invece separato il composto di addizione, da cui si ottiene facilmente l'osazone per ebollizione con alcool. L'osazone ottenuto per cristallizzazione da benzolo ed alcool si presenta in begli aghi riuniti in stellette di color giallo pallido. Anche con ripetute cristallizzazioni conserva un punto di fusione fra 165° e 169°. Vicino al punto di fusione assume una colorazione gialla intensa.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N%	10,18	10,17

È fototropo allo stato puro in un modo spiccatissimo, colorandosi al sole istantaneamente in rosso vino; dopo alcuni minuti raggiunge un rosso molto cupo. Al buio si scolora in pochi minuti. Il punto di scoloramento giace intorno ai 55°.

7. — Composto di addizione del (β). β -naftilosazone dell'anisile col benzolo.



Si ottiene come fu detto in precedenza. Cristallizzato dal benzolo è polverulento finissimo, ma dal benzolo e alcool si ha in begli aghi. Il colore è bianco, ma presto ingiallisce alla superficie per sfiorimento (non si tratta di fototropia, perchè questa colorazione non retrocede nè al buio, nè col riscaldamento). Nel vuoto su paraffina diminuisce continuamente di peso, ma

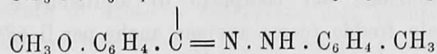
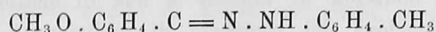
molto lentamente. Nella stufa si altera; quello che resta però anche in questo caso è fototropo (non moltissimo). Basta però lavarlo con alcool perchè la fototropia diventi molto intensa. Fonde fra 155° e 158°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	8,94	8,95

Come abbiamo già detto, *non è fototropo*.

8. — (β). *o-tolilosazone dell'anisile*.



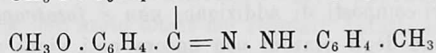
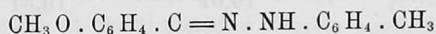
È stato preparato bollendo per un'ora gr. 1 di anisile, gr. 2 di o-tolidrazina e 8 cc. di acido acetico glaciale. Versando in acqua si separa una massa peciosa che viene bollita prima con acqua, poi con alcool e cristallizzata 2 volte da una miscela di benzolo ed alcool. Cristallini giallo-arancio carico, che fondono a 168°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,71	11,80

Non è fototropo.

9. — (β). *p-tolilosazone dell'anisile*.



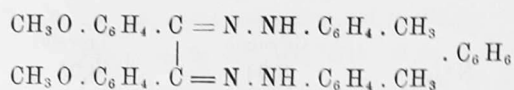
Fu preparato come il precedente; ma non ci è stato possibile ottenerlo per cristallizzazione dalla solita miscela di benzolo ed alcool, perchè così in tutte le condizioni si otteneva il composto di addizione dell'osazone col benzolo che descriveremo più sotto. L'alcool puro non può servire a cristallizzare gli osazoni, perchè questi vi sono quasi insolubili anche all'ebollizione. Perciò l'osazone libero non l'abbiamo potuto ottenere che per ebollizione con alcool del composto di addizione purissimo. Polvere giallo-chiara che fonde a 153°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,71	11,81

È *fototropo*, ma è molto lento a colorarsi: occorre un buon quarto d'ora di sole e allora raggiunge un bel rosso vivo. È pure molto lento a retrocedere (occorrono alcuni giorni). Il punto di scoloramento è circa 85°.

10. — *Composto di addizione del (β). p-tolilosazone dell'anisile col benzolo.*



Come abbiamo detto sopra, quando l'osazone viene cristallizzato dal benzolo ed alcool, si ottengono dei magnifici aghi bianchi setacei costituiti dall'unione di una molecola di osazone e una di benzolo, come dimostra l'analisi. E la formazione del composto di addizione è manifesta, perchè l'osazone nel benzolo freddo (come avviene anche per il (β). β-naftilosazone) si scioglie subito completamente; ma dopo breve tempo si separa una poltiglia cristallina che si ridiscioglie soltanto all'ebollizione. Per aggiunta di alcool e raffreddamento si separa di nuovo questo composto, anzi in presenza di benzolo non è più possibile anche con moltissimo alcool riottenere l'osazone. Anche questo composto di addizione sfiorisce lentamente, per cui non è possibile seccarlo nel vuoto; messo al sole rimane dapprima del tutto insensibile, poi a poco a poco comincia a colorarsi lievemente in roseo (ciò dipende con ogni probabilità dalla perdita di benzolo), ma non arriva all'intensità di colorazione dell'osazone puro. Nella stufa a vuoto si altera meno degli altri composti di addizione descritti. Fonde a 166°.

Analisi:

N°	Calcolato	Trovato
	10,07	10,31

Come gli altri composti di addizione, *non è fototropo.*

La preparazione degli osazoni non ancora noti viene proseguita.

Fisiologia vegetale. Sull'assimilazione dell'azoto atmosferico libero nei vegetali superiori (1). Nota dei dott. EVA MAMELI e GINO POLLACCI, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

Già in una Nota preliminare (2) rendemmo noti i risultati affermativi di alcune esperienze tendenti a dimostrare che l'assimilabilità dell'azoto elementare non deve ritenersi proprietà esclusiva degli esseri vegetali inferiori acolorofilliani (muffe, bacterii), ma che essa può estendersi anche ai vegetali clorofilliani, sia inferiori sia superiori.

Lo sviluppo notevole raggiunto nelle nostre culture da alcune specie di alghe, di licheni, di Hydropteridee e di Lemne, in ambiente sterile ed affatto

(1) Ricerche eseguite nell'Istituto Botanico dell'Università di Pavia, negli Atti del quale apparirà il lavoro completo, corredato da tavole litografate e figure nel testo.

(2) Rendic. Accad. Lincei, XIX, 501, an. 1910.