

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *La fototropia negli idrazoni del furfurolo* ⁽¹⁾.
Nota di L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche fino ad oggi eseguite nel campo degli idrazoni da M. Padoa e F. Graziani ⁽²⁾ risulta che il fenomeno della fototropia non si osserva altro che in composti ottenuti dalla condensazione di idrazine aromatiche con aldeidi pure aromatiche; ma le otto aldeidi prese in considerazione dai suddetti autori (aldeide benzoica, aldeide anisica, piperonalio, aldeide cinnamica, cuminolo, aldeide *p*-toluica, vanillina e aldeide salicilica) contengono tutte l'anello a sei atomi di carbonio. Ora, siccome gli studi sopra accennati, unitamente a quelli di H. Stobbe rispetto ai fulgidi ⁽³⁾, hanno messo in chiaro che vi è una relazione certa fra la costituzione e la fototropia, così mi è sembrato non privo d'interesse il ricercare se questo fenomeno sia una proprietà caratteristica degli idrazoni derivanti da aldeidi che contengono l'anello benzenico, oppure se possa verificarsi anche negli idrazoni di aldeidi appartenenti ad altre serie.

A questo scopo ho cominciato col rivolgere la mia attenzione agli idrazoni del furfurolo, il quale, come è noto, deriva dal furano in cui un idrogeno in posizione α è sostituito dal residuo aldeidico. Questa aldeide si differenzia dunque per due ragioni dalle altre in precedenza usate, poichè contiene un anello *pentatomico* ed *eterociclico*. Ora dalle mie ricerche è risultato che questo anello *permette la fototropia*, il che del resto sta a provare ancora una volta la stretta analogia che corre fra i derivati del benzolo e quelli del furano. Però negli idrazoni del furfurolo la fototropia è alquanto più debole che nei corrispondenti idrazoni della benzaldeide.

Dei quattro composti che mi è stato possibile ottenere puri, due non sono fototropi (fenil, e α -naftilidrazone) e gli altri due lo sono debolmente (β -naftil, e *p*-tolilidrazone). Come si vede, anche in questi composti è rispettata la regola trovata da M. Padoa e F. Graziani ⁽⁴⁾, secondo la quale gli idrazoni che hanno dei sostituenti alchilici od aromatici nel nucleo idrazinico in posizione *orto* rispetto all'azoto (α -naftilidrazone) non possono essere fototropi; mentre le sostituzioni in posizione *meta* o *para* (β -naftil, e *p*-tolilidrazone) permettono la fototropia.

Degli idrazoni seguenti, i primi due sono stati ottenuti sospendendo l'idrazina nell'acqua, sciogliendola in acido acetico ed aggiungendo a goccia

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica gen. della R. Univer. di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1909, II, 269, 559; 1910, I, 489; II, 193.

⁽³⁾ Liebig's Annalen, 359, 1 (1908).

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, loc. cit.

a goccia il furfurolo; gli ultimi due invece sono stati preparati sospendendo in acqua il cloridrato dell'idrazina, aggiungendo acetato sodico e infine l'aldeide. Nell'uno e nell'altro caso agitando si separa l'idrazone solido.

1. *Fenilidrazone*. — $C_6H_5O \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

È stato preparato per la prima volta da E. Fischer ⁽¹⁾ il quale lo purificava cristallizzandolo più volte da una miscela di etere e ligroina. Io ho trovato più conveniente seguire le prescrizioni di G. Minunni ⁽²⁾ cristallizzando dall'alcool, dal quale si ottiene in fogliette debolmente giallicce che fondono a 96°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	15,05	15,10

Non è fototropo.

2. *α-naftilidrazone*. — $C_{10}H_7O \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Non mi risulta che sia mai stato preparato. A differenza degli altri idrazoni si forma assai lentamente, e dopo parecchie ore di riposo si separa in aghetti di color giallo-bruno. È straordinariamente solubile anche a freddo in alcool, etere, benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale; quasi insolubile in ligroina. Sono riuscito ad ottenerlo puro sciogliendolo in etere, bollendo a lungo la soluzione eterea con carbone animale e seccandola con cloruro di calcio; quindi aggiungendo un ugual volume di ligroina e distillando via la maggior parte dell'etere. Già a caldo comincia a separarsi in prismetti durissimi di color giallo-canarino. Fonde a 110°,5. Si altera abbastanza rapidamente imbrunendo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,98

Non è fototropo.

3. *β-naftilidrazone*. — $C_{10}H_7O \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Non ancora noto. Come il precedente è solubilissimo nella maggior parte dei solventi organici. Operando come è stato detto per l'*α*-naftilidrazone si ottiene in aghetti di color giallo-chiaro. Fonde a 137°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,92

⁽¹⁾ Liebig's Annalen, 190, 137 (1878).

⁽²⁾ Gazzetta chimica italiana. XXVII, II, 232 (1897).

È fototropo, ma assai lento a colorarsi. Occorrono parecchi minuti al sole per ottenere un color roseo accentuato. Al buio si scolora quasi interamente in una settimana (non è possibile osservare un completo scoloramento, perchè questa sostanza tende ad alterarsi imbrunendo). Il punto di scoloramento giace intorno a 120°.

4. *p-tolilidrazone*. — $C_4H_3O \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Non ancora preparato in precedenza. Solubilissimo come gli altri nei comuni solventi. Dall'alcool diluito si ha in polvere cristallina di color giallo chiaro. Fonde a 100°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	14,03	14,19

È debolmente fototropo; impiega parecchi minuti al sole per passare da giallo-chiaro a roseo-pallido. Si scolora fra 70° e 75°. Al buio retrocede in quattro o cinque giorni. All'aria si altera facilmente imbrunendo.

Ho tentato pure di preparare l'orto e il *meta* tolilidrazone e l'1, 3, 4 xililidrazone, ma per quanto io abbia variato le condizioni d'esperienza, ho sempre ottenuto delle sostanze oleose, da cui non mi è stato possibile separare alcun prodotto cristallino.

Continuerò queste ricerche prendendo in esame aldeidi appartenenti ad altre serie.

Chimica. — *L'essenza del Bupleurum fruticosum* Linn (1). Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corresp. L. BALBIANO.

L'essenza del Bupleurum fruticosum Linn.

Si riprese quest'anno l'estrazione e lo studio sistematico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum*, iniziato l'anno scorso da uno di noi e G. Sanna.

La pianta che ci fornì l'essenza, proveniva da Laconi, in provincia di Cagliari, alle falde del Gennargentu, ove cresce in abbondanza, in luoghi umidi e ombrosi.

L'essenza fu estratta dalle parti aeree della pianta, separatamente per ogni singolo membro, e cioè i rami giovani, le foglie, i fiori ed i rami. Ci servimmo, a tale scopo, di un alambicco tipo Charante, opportunamente adat-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.