

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

Veramente tale percentuale appare troppo forte in confronto a quella del carbonato di magnesio e di sodio. Infatti Bodländer calcola, per la soluzione satura di carbonato di magnesio (contenente 0.0115 mol. per litro) il grado d'idrolisi 38.1 %, minore di quella del carbonato di Li, mentre si poteva presumere il contrario dalla energia relativa delle due basi. Probabilmente questo dipende dall'incertezza della conoscenza del grado di dissociazione  $\alpha$  e anche forse dalla tendenza del carbonato di litio corpo di fondo a trasformarsi anch'esso in bicarbonato.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia.*  
Nota di M. PADOA e F. BOVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il comportamento alla luce degli osazoni preparati in precedenza <sup>(1)</sup> ha dimostrato che la fototropia si riscontra, oltre che negli osazoni provenienti da fenilidrazine sostituite nel nucleo aromatico in posizione *para* e *meta*, anche in quelli derivanti da fenilidrazine ortosostituite (ortotolilidrazina). Si è rilevato altrove che in ciò il comportamento degli osazoni differisce da quello degli idrazoni, nei quali la sostituzione in posizione *orto* impedisce la fototropia.

Proseguendo nello studio degli osazoni abbiamo rilevato i seguenti fatti, che sono in buon accordo con le osservazioni precedenti:

- I. Su tre  $\alpha$ -naftilosazoni da noi preparati, due sono fototropi.
- II. Nessuno dei nuovi  $\alpha$ -naftilidrazoni che abbiamo ottenuti era fototropo, come non lo era nessuno di quelli già noti.
- III. Di quattro 1-3-4-xililosazoni ottenuti da noi, tre sono fototropi, mentre non lo era nessuno degli idrazoni provenienti dalla stessa idrazina <sup>(2)</sup>.

**Preparazione degli  $\alpha$ -naftilosazoni.** Il solo metodo finora accessibile per ottenere tali sostanze <sup>(3)</sup>, consiste nel far reagire direttamente l' $\alpha$ -naftilidrazina coi vari dichetoni.

Preparammo dapprima questa base per diazotazione della  $\alpha$ -naftilamina col metodo di E. Fischer <sup>(4)</sup>: senonchè, l'esiguo rendimento che si otteneva anche facendo uso di un prodotto purissimo, e principalmente la difficoltà di avere della base pura, ci distolsero ben presto da questa via.

Potemmo infatti persuaderci che è condizione assolutamente necessaria per ottenere gli  $\alpha$ -naftilosazoni, di poter disporre di  $\alpha$ -naftilidrazina purissima.

<sup>(1)</sup> M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302; 1911, I, 675.

<sup>(2)</sup> M. Padoa e F. Graziani, *ibid.*, 1910, I, 490.

<sup>(3)</sup> Tutti gli osazoni da noi preparati appartengono alla forma  $\beta$ . (Vedi in proposito M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302).

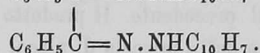
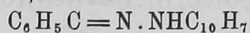
<sup>(4)</sup> Liebig's Annalen, 232, 236.

Tale si può facilmente ottenere con un metodo praticato da L. Hoffmann (1), e cioè riscaldando in tubo chiuso a 160°, per sei ore, dell' $\alpha$ -naftolo con un eccesso di idrato di idrazina.

La base viene cristallizzata dall'etere e si ottiene in scagliette bianco-giallognole, che fondono a 116°-117°.

Si altera facilmente all'aria, ma si conserva abbastanza bene sotto etere.

*$\alpha$ -naftilosazone del benzile*



Ottenemmo questo osazone seguendo il metodo indicato da Purgotti (2), che consiste nel far agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale.

Da gr. 0,8 di benzile e gr. 3 di  $\alpha$ -naftilidrazina in alcuni cc. di acido acetico glaciale, dopo mezz'ora di ebollizione comincia a separarsi l'osazone.

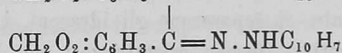
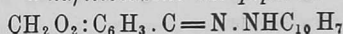
Cristallizza dall'acido acetico glaciale in cristalli ben formati, di color giallo-limone, fondenti a 175°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,43	11,52

*Non è fototropo.*

*$\alpha$ -naftilosazone del piperile*



Questo, e l'altro composto che segue, non si sono potuti preparare col metodo precedente, perchè, così operando, si ottiene una assai piccola quantità dell'osazone frammisto a sostanze resinose, dalle quali è molto difficile separarlo allo stato puro.

Ottenemmo un risultato soddisfacente seguendo il metodo adottato da Macnair (3) per la preparazione del fenilosazone del furile.

Scaldando in tubo chiuso per sei ore a 110°-120° gr. 0,5 di piperile e gr. 1,4 di idrazina con alcuni cc. di alcool e poche gocce di acido acetico, si ottiene una massa resinosa rosso-bruna. Lavandola con alcool bollente, rimane una polvere cristallina giallognola che cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in aghetti gialli.

Punto di fusione 189°.

Analisi:

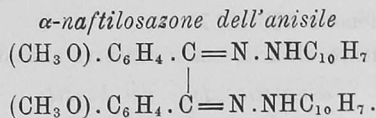
	Calcolato	Trovato
Azoto	9,71	9,70

(1) Berichte XXXI, 2909.

(2) Gazzetta chimica ital. 1892, II, 611.

(3) Liebig's Annalen, 258, 220.

*È fototropo*: in pochi secondi si colora al sole in rosso-mattone e si scolora al buio con grande rapidità, circa dieci minuti. Per tale velocità di trasformazione è poco attendibile il punto di scoloramento trovato intorno a 50°.



Fu preparato come il precedente. Il prodotto grezzo, ripetutamente bollito con alcool, cristallizza dalla miscela di alcool e benzolo in aghetti giallodorati, che fondono a 155°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,18	10,38

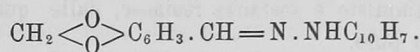
*È fototropo*: si colora già alla luce diffusa in rosso-mattone, e al sole in pochi secondi in rosso-granato. All'oscuro ritorna al colore primitivo dopo circa sei ore.

Il punto di scoloramento pel calore giace intorno ai 95°.

**Preparazione degli α-naftilidrazoni.** Questi idrazoni, nessuno dei quali era noto finora, furono preparati sospendendo l'α-naftilidrazina in acqua e acido acetico, e aggiungendo goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica quando essa era solida.

Agitando fortemente, si separarono gli idrazoni, i quali, lavati a lungo con acqua e acido acetico, furono cristallizzati per la maggior parte dall'alcool.

*α-naftiidrazone del piperonalio*



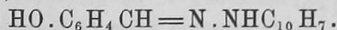
Cristallizza dall'alcool in aghi giallo-verdastri. Fonde a 147°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,65	9,54

*Non è fototropo.*

*α-naftilidrazone dell'aldeide salicilica*



Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti giallo-dorati che fondono a 134°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,69	10,80

*Non è fototropo.*



*α-naftilidrazione della vanillina*  
 $(\text{OH})(\text{OCH}_3): \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{N}.\text{NHC}_{10}\text{H}_7.$

Cristallizza da una miscela di etere ed etere di petrolio in una polvere cristallina di colore giallognolo.

Non è stabile, giacchè all'aria imbrunisce dopo pochi giorni.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,59	9,59

*Non è fototropo.*

*α-naftilidrazione dell'aldeide p. toluica*  
 $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{N}.\text{NH}.\text{C}_{10}\text{H}_7.$

Cristallizza dall'alcool in aghetti di color giallo-verdastro, che fondono a 152°.

Analisi:

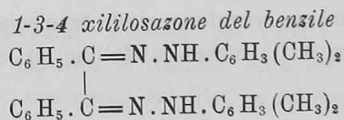
	Calcolato	Trovato
Azoto	10,77	10,71

*Non è fototropo.*

**Preparazione degli 1-3-4 xililosazoni.** Questi osazoni furono, come i precedenti, preparati per azione della 1-3-4 xililidrazina libera sui dichetoni, seguendo i metodi già descritti.

La 1-3-4 xililidrazina si ottenne, come già da Padoa e Graziani<sup>(1)</sup>, diazotando l'amina, trasformando il composto diazoico in diazoxililsulfonato a mezzo del solfito sodico e completando la riduzione a xililidrazinsulfonato con polvere di zinco e acido acetico. Da questo, con acido cloridrico, si ha il cloridrato di 1-3-4 xililidrazina; spostandone la base con potassa si ottiene, cristallizzandola dall'etere, in lunghi aghi leggermente giallognoli che fondono a 85°.

Si altera all'aria molto facilmente.



Fu preparato scaldando per sei ore a 120° in tubo chiuso gr. 0,5 di benzile con gr. 1 di 1-3-4 xililidrazina sciolta in alcuni cc. d'alcool e aggiungendo poche gocce di acido acetico.

Si ottiene una resina rosso-bruna, che, cristallizzata dall'alcool, dà l'osazione come massa cristallina di color giallo-aranciato.

Punto di fusione 71°-72°.

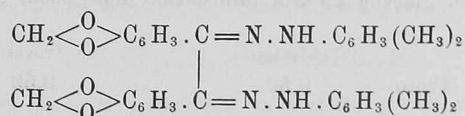
Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	12,56	12,70

(1) Questi Rendiconti 1910, II, 490.

*È fototropo.* Esposto al sole passa in pochi minuti a colore aranciato più carico: allo scuro, retrocede molto rapidamente. Per questa proprietà, e per essere le due forme di *nuances* molto vicine, non si può determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazione del piperile.



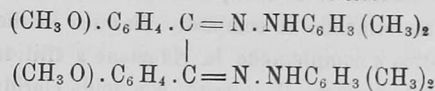
Fu ottenuto bollendo in pochi cc. di acido acetico glaciale un miscuglio di gr. 0,7 di piperile e di gr. 2 di 1-3-4 xililidrazina. Dopo mezz'ora di ebollizione si separa l'osazone che cristallizza dall'acido acetico glaciale in prismetti di color giallo-limone, che fondono a 187°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,49	10,65

*È fototropo.* Già alla luce diffusa si colora in rosso-mattone; al sole in un minuto passa dal color giallo-chiaro al rosso-vivo. Retrocede all'oscuro in meno di un'ora. Punto di scoloramento intorno ai 70°.

1-3-4 xililosazione dell'anisile.



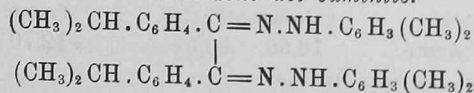
Lo preparammo bollendo gr. 0,75 di anisile con gr. 2,8 di idrazina in alcuni cc. d'acido acetico glaciale per circa un'ora. Il prodotto della reazione, versato in acqua, si separa dapprima sotto forma di un olio bruno che si rapprende poi in una massa cristallina giallo-brunoccia. Cristallizzando dall'alcool si ottiene l'osazone in masse cristalline di color giallo-aranciato. Fonde a 75°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,07	11,08

*È fototropo.* Per esposizione al sole passa in pochi minuti ad un color aranciato più intenso. Allo scuro retrocede rapidamente e non è per ciò possibile determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazione del cuminile.



Si sono incontrate difficoltà notevoli nella preparazione del cuminile: siamo riusciti a condensare con cianuro potassico il cuminolo soltanto dopo di averlo purificato a traverso il composto bisolfidico, come consiglia Biltz (1). Di questo autore fu seguito anche il metodo nell'ossidazione del cuminoio a cuminile a mezzo dell'anidride cromica in acido acetico glaciale.

L'osazone è stato preparato come il precedente; si ottiene in masse cristalline di color giallo.

Fonde in un intervallo fra 64°-70°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,57	10,82

Non è fototropo.

È notevole che i due xilosazoni fototropi che hanno punto di fusione basso, sono maggiormente sensibili alla luce prima di essere purificati: man mano che si procede nelle cristallizzazioni, si ottengono prodotti più chiari, ma sempre meno sensibili.

**Chimica.** — *Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri* (2). Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

L'azione della luce sulla vanillina è stata osservata da Ciamician e Silber (3). Io che per altre ricerche ho dovuto preparare alcuni eteri di questa aldeide, ho avuto occasione di studiare il comportamento fotochimico di questi composti, comportamento assai interessante e *sui generis*, che riassumo brevemente.

La reazione è di natura sintetica per tutti i composti studiati: ma, mentre nel caso della vanillina si realizza, attraverso ad un semplice meccanismo di ossidazione, una sintesi del difenile, gli eteri danno in condizioni analoghe gli acidi vanillici corrispondenti.

È fuori dubbio che l'ossigeno necessario al processo d'ossidazione non è fornito dall'aria, poichè la sintesi si fa ugualmente bene sostituendo l'aria con anidride carbonica.

L'azione della luce sulla vanillina è stata studiata sciogliendo l'aldeide in alcool: io l'ho studiata in altri solventi, come il benzolo e il toluolo, i

(1) Liebigs Annalen 339, 294.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Cagliari.

(3) Gazzetta Chim. Ital., 32, I, 244.