

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidro-santonina.* Nota II di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio
• A. ANGELI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota II di F. GRAZIANI, presentata dal Corrispondente
L. BALBIANO.

In una Nota precedente ⁽²⁾, in cui ebbi ad occuparmi di questo argomento, rendevo conto dei risultati ottenuti colla p-bromofenilidrazina, la quale, corrispondentemente alla p-tolilidrazina, aveva tendenza a dare idrazoni fototropi. Dicevo allora come questa ricerca mi fosse stata suggerita dal fatto che A. Senier e F. G. Shephard ⁽³⁾, cercando la fototropia in alcune basi di Schiff, avevano trovato che la saliciliden-m-cloroanilina e la saliciliden-p-cloroanilina non sono fototrope, mentre lo è la saliciliden-o-cloroanilina. Ora questo disaccordo colla regola trovata da M. Padoa e F. Graziani ⁽⁴⁾ per gli idrazoni, riguardo alla relazione esistente fra la struttura delle idrazine e la possibilità o no di dare idrazoni fototropi, non si sapeva, *a priori*, se attribuirlo alla presenza dell'alogeno o piuttosto all'assenza dell'aggruppamento -NH-.

Ho continuato la ricerca in questo senso, prendendo in esame idrazoni derivati dalle 3 clorofenilidrazine isomere. Ora l'esperienza ha dimostrato che nessuno degli o-clorofenilidrazoni preparati presenta il fenomeno della fototropia: mentre tutti e 7 i m-clorofenilidrazoni esaminati, dal più al meno, sono fototropi: e degli 8 p-clorofenilidrazoni ottenuti, 4 presentano la fototropia.

Se ne può quindi certamente dedurre che la presenza di alogeni come sostituenti nella fenilidrazina, non influisce affatto in senso contrario alla regola di M. Padoa e F. Graziani: anzi questa viene ancora una volta confermata.

La causa del disaccordo che le basi di Schiff presentano colla suaccennata regola, non devesi quindi ricercare in un'influenza dell'alogeno, ma

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1910, II, 190.

⁽³⁾ Transactions of the Chem. Society, 1909, vol. 95, pag. 1943.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, 489.

piuttosto nel fatto che tali composti non contengono quell'aggruppamento -NH-, la cui presenza ha forse un'influenza capitale sul fenomeno della fototropia negli idrazoni.

PARTE SPERIMENTALE.

Innanzitutto ho preparato le saliciliden-cloroaniline descritte da A. Senier e F. G. Shephard (l. c.): esse, in tutte le loro proprietà, corrispondono perfettamente ai composti ottenuti da tali autori.

o-clorofenilidrazoni.

L'o-clorofenilidrazina $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, preparata col metodo descritto da Willgerodt⁽¹⁾, cristallizza dall'etere in lunghi aghi piatti, quasi incolori: fonde a $46^\circ\text{-}47^\circ$ ⁽²⁾.

Il cloridrato cristallizza in lunghi aghi bianchi, che fondono a 194° con lieve decomposizione.

Gli *orto*-clorofenilidrazoni, come pure i *meta*- ed i *para*-, si ottengono tutti versando nella soluzione acquosa dei cloridrati delle idrazine le aldeidi (se queste sono solide, si adoperano in soluzione alcoolica concentrata), e aggiungendo, se occorre, un po' di acetato sodico: agitando, precipitano gli idrazoni. Si purificano tutti cristallizzandoli dall'alcool a 95° .

La maggior parte degli idrazoni che ho preparato, non erano finora noti.

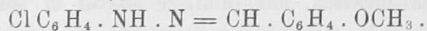
1. o-clorofenilidrazone della benzaldeide.



Cristallizza in minutissimi aghi bianchi. P. F. 73° . *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,07

2. o-clorofenilidrazone dell'ansaldeide.



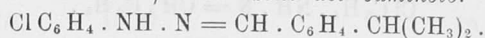
Si ottiene in polvere cristallina bianca, leggerissima. P. F. 67° . *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,78

⁽¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesell., 24, 1660 (1891).

⁽²⁾ G. Ponzio, Gazz. Chim. Ital., 29, I, 281 (1899).

3. *o*-clorofenilidrazone del cuminolo.



Aghetti leggermente giallognoli. Fonde a 67°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,42

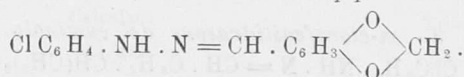
4. *o*-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.



Cristallizza in begli aghetti piatti, colore giallo-solfo, che fondono a 99°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	11,04

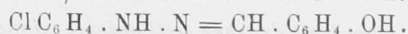
5. *o*-clorofenilidrazone del piperonal.



Aghetti piatti, giallognoli. P. F. 96°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,34

6. *o*-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.



Già preparato da Auwers⁽¹⁾. Fogliette gialle. P. F. 123°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,41

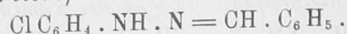
m-clorofenilidrazoni.

La *m*-clorofenilidrazina libera è oleosa. Il cloridrato, già preparato da Willgerodt e Mühe⁽²⁾ che ne danno il P. F. 235°-236°, l'ho ottenuto in begli aghi bianchi, che a 225° incominciano a imbrunire, e a 229° fondono con forte decomposizione.

(1) Liebig's Annalen, 365, 323.

(2) Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 451.

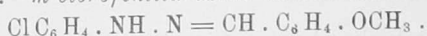
1. *m*-clorofenilidrazone della benzaldeide.



Già preparato da Hewitt (1). Cristallizza in aghi bianchi. Al sole, in 4-5 minuti, assume una leggera colorazione rosa, appena percettibile, sì che non è possibile determinare un punto di scoloramento al calore. Fonde a 133°.

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,14

2. *m*-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.



Begli aghi piatti, bianchi. P. F. 135°. Al sole in 2-3 minuti assume colorazione rossa: per riscaldamento di questa modificazione a 100-105°, il colore ritorna al primitivo. Al buio retrocede in un giorno.

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,82

3. *m*-clorofenilidrazone del cuminolo.



Aghi piatti, bianchi. È assai fototropo: in 2-3 minuti, al sole, assume un'intensa colorazione rossa, che al buio retrocede in un paio di giorni. Per riscaldamento si scolora a 95°-100°. Fonde nettamente a 131°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,31

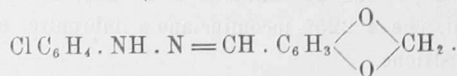
4. *m*-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.



Si ottiene in polvere cristallina gialla. In 2-3 minuti, al sole, passa al colore cioccolato: questa colorazione retrocede per riscaldamento a 80°-85°; al buio in 3 giorni. Fonde a 120°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	11,08

5. *m*-clorofenilidrazone del piperonal.



Minutissimi aghi bianchi. È fortemente fototropo: in meno di un minuto, al sole, il colore passa al rosso intensissimo: riscaldato intorno ai 70°

(1) Journ. of the chem. Soc. of London, 63, 871.

si scolora: la colorazione retrocede al buio in un giorno. Fonde a 95°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,26

6. *m*-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.



Già preparato da Auwers ⁽¹⁾ che ne dà il P. F. 163°-164°. Cristallizza in aghetti giallognoli. Al sole presenta un lievissimo aumento nella colorazione: non se ne può fare il punto di scoloramento. P. F. 165°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,42

7. *m*-clorofenilidrazone dell'aldeide *p*-toluica.



Polvere cristallina bianca. Al sole in 4-5 minuti assume colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80°-85°, o mantenuto al buio 2 o 3 giorni. Fonde a 112°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,41

p-clorofenilidrazoni.

La *p*-clorofenilidrazina, già descritta da diversi autori, l'ho ottenuta cristallizzata dall'etere in lunghi aghi bianchi sottilissimi, che fondono a 90° ⁽²⁾.

Il cloridrato, che cristallizza dall'alcool pure in finissimi aghi bianchi, fonde a 225°-230°, con forte decomposizione.

1. *p*-clorofenilidrazone della benzaldeide.



Preparato da Hewitt ⁽³⁾, col P. F. 127°.

Minutissimi aghi bianchi. P. F. 132°. Al sole in 3-4 minuti la colorazione passa al rosa, e retrocede al buio in un giorno, e prontamente se riscaldato a 65°-70°.

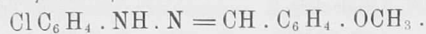
	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,25

⁽¹⁾ Liebig's Annalen, 365, 324.

⁽²⁾ Elsinghorst, Liebig's Annalen, 248, 94, lo descrive oleoso; Willgerodt u. Böhm, Journ. f. prak. Chem. [2], 43, 482, danno il P. F. 83°; Hewitt, Journ. of the chem. Soc., 63, 672, dà il P. F. 90°; Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesell., 30, 218, dà il P. F. 88°; Voswinkel, Ber. d. d. chem. Gesell., 34, 2351, dà il P. F. 88°.

⁽³⁾ Journ. of the chem. Soc. of London, 63, 873.

2. *p*-clorofenilidrazone dell'ansaldeide.



Fogliette finissime, bianche. P. F. 150°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,79

3. *p*-clorofenilidrazone del cuminolo.



Lunghi aghi piatti, leggermente giallognoli. *È assai fototropo*: in appena un minuto al sole assume un bel colore rosso, che retrocede al buio in un giorno, e si scolora prontamente se riscaldato a circa 90°. P. F. 131°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,31

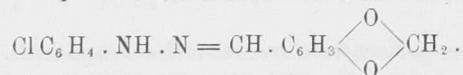
4. *p*-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.



Aghetti giallo-verdi. Al sole, in un paio di minuti, assume colorazione verde-bruna, che retrocede per riscaldamento a 90°-95°, e al buio in due giorni. Fonde a 136°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	10,97

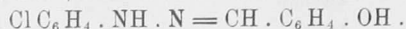
5. *p*-clorofenilidrazone del piperonal.



Fogliette appena giallognole. P. F. 143°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,17

6. *p*-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.



Fogliette giallognole, fondenti a 173°. *Non presenta fototropia.* È già stato descritto da Auwers (1), col P. F. 169°-170°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,42

(1) Liebig's Annalen, 365, 325.

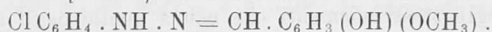
7. *p*-clorofenilidrazone dell'aldeide *p*-toluica.



Aghi piatti, leggermente gialli. Esposto alla luce diretta del sole per qualche minuto, presenta un leggero aumento nell'intensità della colorazione, con tendenza al rosa: ma non ne ho potuto determinare il punto di scoloramento per riscaldamento.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,38

8. *p*-clorofenilidrazone della vanillina.



Aghetti piatti, giallognoli. Fonde a 135°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,13	10,28

Chimica. — *I sistemi binari del cloruro di litio coi cloruri dei metalli alcalino-terrosi* (1). Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In Note precedenti (2) vennero studiati quasi tutti i possibili sistemi binari di cloruri di elementi che presentino la stessa valenza, e ciò per la ricerca sia dei possibili casi di isomorfismo sia della tendenza a combinarsi tra i cloruri stessi ad alta temperatura.

Lo studio venne limitato ai sistemi binari formati da cloruri di elementi monovalenti ed a quelli di elementi bivalenti poichè pochi dei cloruri degli elementi trivalenti si prestano ad uno studio simile.

Sistemi binari formati da sali di due elementi di valenza diversa vennero già sperimentati in gran numero specialmente per la ricerca delle combinazioni possibili allo stato anidro e per vedere se quei composti che si formano per deposizione da soluzioni si formano pure per fusione dei componenti.

Come completamento delle ricerche che ho iniziate da parecchio tempo, mi parve non privo di interesse lo studio dei sistemi binari formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come termini intermedi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., 758; 2° sem., 456, 588, 646 (1911); 21, 1° sem., 61, 208, 493; 2° sem., 524, 634 (1912).