

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

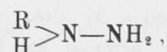
1913

Chimica. — *Contributo allo studio della fototropia* <sup>(1)</sup>. Nota di F. GRAZIANI e F. BOVINI, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

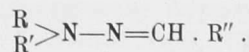
Il fenomeno della *fototropia* è stato riscontrato oramai in un numero assai grande di composti, appartenenti a diverse classi di sostanze: ma ogni ricerca diretta a stabilire l'essenza intima del fenomeno stesso, si è mostrata finora vana. Si è potuto soltanto formulare qualche regola che metterebbe in relazione la costituzione di alcune classi di composti colla possibilità o no di essere fototropi: così si è riscontrato che dei fulgidi di H. Stobbe <sup>(2)</sup>, soltanto i diaril- e i triaril- fulgidi possono essere fototropi, mentre non si è mai riscontrata fototropia in monoaril- e tetraaril-fulgidi; d'altra parte si è finora sempre verificata la regola di M. Padoa e F. Graziani per ciò che si riferisce agli idrazoni <sup>(3)</sup>; infine recentemente H. Stobbe e H. Mallison <sup>(4)</sup> hanno potuto stabilire che in alcuni derivati dello stilbene è possibile la fototropia, quando in essi sia contenuto un aggruppamento solfonico ed in oltre un residuo acetil-aminico  $\text{CH}_3\text{CO} - \text{NH} -$  o formil-aminico  $\text{HCO} - \text{NH} -$ .

Si presentava quindi conveniente un ulteriore studio, per cercare di mettere in relazione queste regole colla ragione intima del fenomeno. E poichè con grande probabilità, questa non sarà una soltanto, ma diversa per classi di composti sostanzialmente diversi, così noi abbiamo preso per ora in esame soltanto il gruppo degli idrazoni.

Partendo dalla considerazione che gli idrazoni finora esaminati per la fototropia derivano tutti da idrazine monosostituite, cioè del tipo



ci è sembrato utile di studiare se il fenomeno era ancora possibile quando anche l'altro idrogeno dell'  $-\text{NH}-$  fosse sostituito con un radicale  $\text{R}'$ , cioè in idrazoni del tipo



M. Padoa e L. Santi <sup>(5)</sup>, che hanno studiato un'analogia questione per il

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del regio Politecnico di Torino.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen, 359, 1.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, pag. 489.

<sup>(4)</sup> Ber. d. d. chem., Gesell., 46, 1234 (1913).

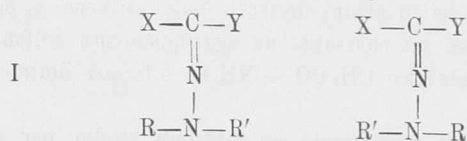
<sup>(5)</sup> Questi Rendiconti, 1912, II, 192.

caso degli osazoni, ritengono che per gli idrazoni di tale costituzione non si possa avere fototropia: tuttavia era conveniente compiere uno studio sistematico in questo senso.

Finora abbiamo esaminato gli idrazoni della difenil- e della p-ditolil-idrazina, ed è risultato che *nessuno di questi composti è fototropo*, quantunque i radicali R ed R' sarebbero in questo caso per sè stessi idonei alla fototropia.

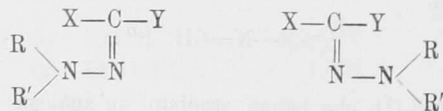
A spiegazione di questi fatti si potrebbe supporre che sia necessaria la presenza dell'idrogeno libero dell'—NH—, il quale godrebbe di una certa mobilità, dando luogo a degli spostamenti di doppi legami. Se tale ipotesi è giusta, non si dovrà verificare mai la fototropia, nemmeno quando R ed R' siano differenti fra di loro.

D'altra parte tanto nel caso di idrazine monosostituite, quanto per quelle in cui i due radicali sostituenti gli H dell'idrazina sono fra loro differenti, si può ammettere per gli idrazoni che ne derivano una stereoisomeria, di cui si possono così rappresentare le due forme possibili:



Queste due forme potrebbero essere quelle che si presentano nelle sostanze fototrope: la luce opererebbe il passaggio dall'una all'altra forma, il calore la trasformazione inversa (punto di scoloramento).

Dobbiamo però subito considerare che isomerie di questo tipo non sono mai state riscontrate negli idrazoni. Tali formule, analogamente a quelle date da Auwers e V. Meyer per la benzilmonossima<sup>(1)</sup>, vennero dapprima accettate ad interpretare l'esistenza di idrazoni stereoisomeri, ma dimostrate, dopo lunga e cortese polemica, erronee da Hantzsch e Overton<sup>(2)</sup>, giusta l'ipotesi già formulata da A. Werner e Hantsch<sup>(3)</sup>. Secondo tali Autori, la stereoisomeria degli idrazoni, come quella delle ossime, deve essere invece rappresentata dagli schemi:



È evidente che per tale specie di isomerie, sarebbe del tutto indifferente per gli idrazoni del nostro tipo, che essi provenissero da idrazine mono- o bi- sostituite, con radicali uguali o differenti.

(1) Ber. d. d. chem. Gesell., 22, 537.

(2) Ber. d. d. chem. Gesell., 26, 9 e 16.

(3) Ber. d. d. chem. Gesell., 23, 11.

Con tutta probabilità sarà quindi la prima ipotesi quella che potrà dare una spiegazione del fenomeno della fototropia negli idrazoni. L'esame, che già abbiamo iniziato, di idrazoni in cui R ed R' sono differenti, ce ne darà forse la conferma.

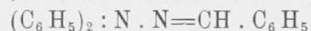
Vogliamo ricordare infine come sia stato recentemente osservato da H. Stobbe e H. Mallison <sup>(1)</sup> per i derivati dello stilbene, che la presenza di ossigeno attiverrebbe il fenomeno, mentre invece l'impedirebbe un ambiente d'idrogeno. Ma poichè, come i precitati Autori hanno constatato, i mutamenti fototropi di questi composti sembrano di natura tutta particolare, non suscettibili quindi di una generalizzazione agli idrazoni, fulgidi, ecc., così noi non crediamo per ora di potere applicare criterii simili ai composti che abbiamo in esame. Sarebbe tuttavia assai interessante lo studiare se fenomeni analoghi si verificano per gli idrazoni fototropi.

PARTE SPERIMENTALE.

*Difenilidrazoni.*

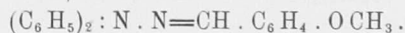
Si sono preparati aggiungendo l'aldeide alla soluzione del cloridrato di difenilidrazina, in presenza di acetato sodico.

1. *Difenilidrazone della benzaldeide.*



Dall'alcool in minutissimi aghetti giallo-verdognoli. Fonde a 125°. Già preparato da E. Fischer <sup>(2)</sup> col P. F. 122°.

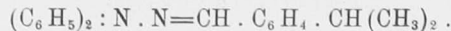
2. *Difenilidrazone dell'anisaldeide.*



Dall'alcool assoluto, in cui è poco solubile anche a caldo, cristalli bianchi ben formati. P. F. 76°. Non ci risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	9,27	9,32

3. *Difenilidrazone del cuminolo.*



Cristallizza dall'alcool a 95° in lunghi aghi splendenti, gialli-citrino, che fondono a 80-81°. È già stato preparato da A. D. Maurenbrecher <sup>(3)</sup>, col P. F. 78°,5-79°,5.

	Calcolato	Trovato
N %	8,92	9,04

<sup>(1)</sup> loc. cit.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen, 190, 179.

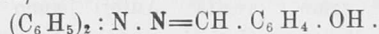
<sup>(3)</sup> Ber. d. d. chem. Gesell., 39, 3583.

4. *Difenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



Dall'alcool in aghetti piatti, gialli intenso, fondenti a 134°<sup>5</sup>. Ottenuto precedentemente da Maurenbrecher (loc. cit.): P. F. 135-136°.

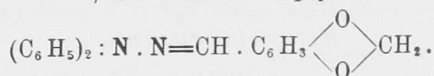
5. *Difenilidrazone dell'aldeide salicilica.*



Dall'alcool a 95° si ottiene in aghi ben formati, leggermente rosei: P. F. 139-140°. Preparato da Stahel (<sup>1</sup>), col P. F. 138°<sup>5</sup>.

	Calcolato	Trovato
N %	9,72	9,85

6. *Difenilidrazone del piperonal.*

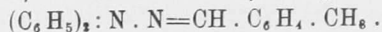


Cristallizza dall'alcool diluito in aghi piatti, leggermente gialli, che fondono a 133°.

Maurenbrecher (loc. cit.) lo descrive col P. F. 134-135°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,86	9,05

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



Dall'alcool assoluto in piccoli aghetti bianchi. P. F. 83-84°. Già preparato da Maurenbrecher (loc. cit.).

	Calcolato	Trovato
N %	9,79	9,96

*p-ditolilidrazoni.*

La p-ditolilidrazina, preparata col procedimento di A. Lehne (<sup>2</sup>), l'abbiamo ottenuta cristallizzata dal benzolo in fogliette fondenti a 170° (Lehne, 171-172°). Gli idrazoni furono ottenuti col solito metodo, e cristallizzati dall'alcool.

Nessuno di essi ci risultò noto.

(<sup>1</sup>) Liebig's Annalen, 258, 248.

(<sup>2</sup>) Ber. d. d. chem. Gesell., 13, 1546.



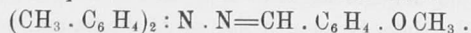
1. *p-ditolilidrazone della benzaldeide.*



Piccoli prismi gialli, fondenti a 99°.

	Calcolato	Trovato
N %	9,33	9,48

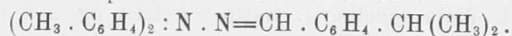
2. *p-ditolilidrazone dell'anisalaldeide.*



Si è ottenuto in grandi aghi piatti, leggermente giallognoli. P. F. 128°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,49	8,67

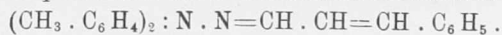
3. *p-ditolilidrazone del cuminolo.*



Lunghi aghi bianchi sericei, che fondono a 104°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,18	8,33

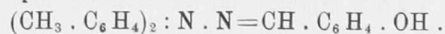
4. *p-ditolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



L'abbiamo ottenuto in aghi piatti di colore giallo intenso, P. F. 143°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,59	8,65

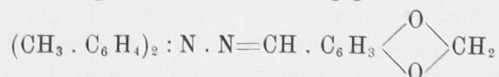
5. *p-ditolilidrazone dell'aldeide salicilica.*



Polvere cristallina giallo-verdastra. Fonde a 126°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,86	8,93

6. *p-ditolilidrazone del piperonal.*



Fogliette bianche, fondenti a 134°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,14	8,11