

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

dono con decomposizione a 218°-220°. È solubile in acqua e in alcool, poco in cloroformio; insolubile in etere.

Grammi 0,0820 di sostanza furono neutralizzati da cc. 28,7 NaOH  $\frac{N}{100}$  (indicatore fenoltaleina). Calcolato: 28,8.

Altri cc. 10 di NaOH  $\frac{N}{100}$  aggiunti alla soluzione, consumarono cc. 10 di HCl  $\frac{N}{100}$ .

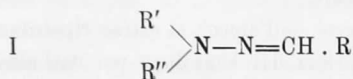
Peso equivalente a una grammi-molecola di NaOH.

Calcolato per  $C_{14}H_{22}O_3 \cdot COOH$   
284,19

Trovato  
285,70

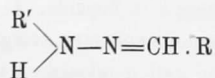
Chimica. — *Contributo allo studio della fototropia* (1). Nota II di F. GRAZIANI e F. BOVINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO (2).

L'esame che già avevamo fatto di idrazoni del tipo



in cui  $R'$  ed  $R''$  erano uguali, ci aveva dimostrato che nessuno di tali composti era fototropo. Avendo ora estesa la nostra ricerca ad idrazoni dello stesso tipo, ma in cui  $R'$  ed  $R''$  sono differenti, anche in questo caso non abbiamo mai riscontrato il fenomeno della fototropia.

Poichè, dunque, *in nessun caso* idrazoni del tipo I, in cui cioè tutti gli idrogeni della idrazina sono sostituiti, presentano la fototropia, se ne deve argomentare che è necessaria la presenza di un idrogeno idrazinico libero, perchè tale fenomeno si possa manifestare: esso sarebbe possibile soltanto per idrazoni del tipo



Ciò del resto è quanto avevamo già supposto e ritenuto come assai probabile, riferendo in una Nota precedente (3) i primi risultati del nostro studio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica del regio Politecnico di Torino.

(2) Pervenuta all'Accademia il 5 luglio 1913.

(3) Questi Rendiconti, 1913, I, 793.

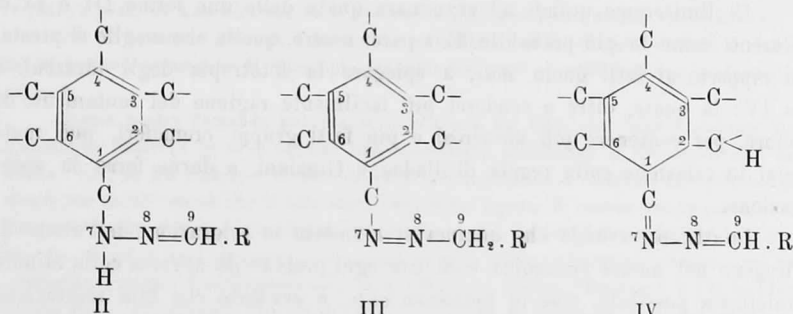
Dicevamo allora come quell'idrogeno, per la sua speciale posizione in vicinanza di doppi legami, possa godere forse di una certa mobilità, e trasferirsi nella molecola dando luogo a spostamenti di doppi legami.

Ma in quale modo si può immaginare tale mobilità di quell'idrogeno nella molecola? Ecco il problema che si presenta, e a cui noi tenteremo di dare una risposta, per quanto non ci si possa per ora basare che sulle ipotesi.

Per rendersi conto del mutamento della colorazione, che è la manifestazione della fototropia, conviene, secondo noi, prendere in considerazione i gruppi cromofori che sono presenti nella forma ordinaria degli idrazoni, e quelli che eventualmente in essi possono formarsi.

Siccome è noto che l'introduzione di nuovi gruppi cromofori in generale comporta un aumento nell'intensità della colorazione, dipendente anche dalla posizione reciproca di tali gruppi, nel senso che la loro vicinanza influisce più fortemente, così noi prenderemo in esame le variazioni che, in quantità e in qualità, si hanno nei gruppi cromofori, in conseguenza dei diversi casi di spostamento dell'idrogeno.

Tali casi si possono vedere chiaramente considerando gli schemi qui riportati:



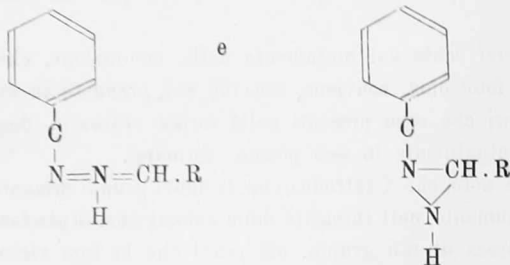
Tutti gli idrazoni fototropi finora noti corrispondono allo schema generale II, in cui si può considerare il gruppo cromoforo  $\text{—N}^8\text{=CH—}$ : cromoforo debole, tanto che tali composti sono di solito leggermente colorati, e talvolta incolori.

Se immaginiamo che l'atomo di idrogeno mobile passi all'atomo di carbonio 9, allora si ottiene un composto dello schema III, nel quale al cromoforo esistente nella formola II se ne sostituisce un altro, il gruppo azoico  $\text{—N}^7\text{=N}^8\text{—}$ , il quale agisce, in generale, più fortemente.

D'altra parte si può supporre che l'atomo di idrogeno migri nell'anello benzenico, ottenendosi per es. uno schema del tipo IV, nel quale, oltre al

rimanere inalterato il primitivo cromoforo  $\overset{8}{\text{N}}=\overset{9}{\text{CH}}$ , se ne forma un altro assai forte, l'aggruppamento chinoide, rinforzato a sua volta dal vicino cromoforo  $\overset{1}{\text{C}}=\overset{7}{\text{N}}$ .

Si potrebbero infine considerare i due schemi



Questi però, oltre al sembrarci più artificiosi, non darebbero alcuna ragione del fenomeno della fototropia, in quanto per essi non vengono a formarsi cromofori efficaci: crediamo perciò di poterli escludere senz'altro.

Ci limiteremo quindi ad esaminare quale delle due forme III e IV si presenti come la più probabile. E, a parer nostro, quella che meglio si presta, in rapporto ai fatti finora noti, a spiegare la fototropia degli idrazoni, è la IV: la quale, oltre a renderci più facilmente ragione del mutamento di colore, per contenere più numerosi e più forti gruppi cromofori, può mettersi in relazione colla regola di Padoa e Graziani, e darne forse la spiegazione.

Infatti, osservando che qualora si ammetta la migrazione dell'atomo di idrogeno nel nucleo benzenico, essa con ogni probabilità avverrà colla minore traiettoria possibile, cioè in posizione *orto*, è evidente che tale migrazione non potrà avvenire nel caso in cui uno degli idrogeni in 2 o in 6 sia sostituito. E tutti e due questi idrogeni debbono essere liberi, poichè, come ammise Kekulé per ispiegare l'esistenza di un solo derivato monosostituito del benzolo, la posizione *orto* in cui si trovano il semplice e il doppio legame non è sempre la stessa, ma il collegamento tra due atomi di carbonio consecutivi muta periodicamente, in modo oscillatorio.

AmMESSO ciò, nessun impedimento a tale migrazione può venire appor- tato dall'essere sostituiti idrogeni delle posizioni *meta* e *para*: in perfetto accordo colla regola di Padoa e Graziani, che esclude la fototropia in idra- zoni derivati da idrazine ortosostituite, mentre ne ammette la possibilità quando la sostituzione si abbia soltanto nelle posizioni *meta* e *para*.

Il fenomeno della fototropia negli idrazoni andrebbe quindi, secondo noi, così inteso: che i raggi di piccola lunghezza d'onda favorirebbero il passaggio

dell'idrogeno iminico nella posizione *orto* del radicale dell'idrazina, con conseguente formazione di un anello chinoide, e aumento nell'intensità della colorazione; i raggi di grande lunghezza d'onda e il calore produrrebbero il ripristinamento dell'idrazone propriamente detto, che è la forma stabile, meno colorata (1).

(1) Nel corso delle nostre ricerche bibliografiche ci è avvenuto di trovare descritto un fenomeno prodotto dalla luce, che, definito come caso di fototropia, a noi sembra oltremodo strano.

Si tratta della di-(10-ossifenantril)-9-amina, descritta da J. Schmidt e H. Lumpp, (Ber. d. d. chem. Gesell., 41, 4223) come una sostanza che cristallizza da molto alcool in prismi splendenti, bruno-verdastri, che fondono circa a 230°.

« E' notevole — aggiungono questi autori — che la difenantrolamina PRESENTA LA FOTOTROPIA IN SOLUZIONE ETEREA. — (Incidentalmente facciamo notare che la soluzione alcoolica non presenta il fenomeno: ciò che può far pensare ad un'azione del solvente) — Infatti una soluzione della sostanza preparata di fresco è giallo-chiara alla luce del sole, mentre all'oscuro si colora in rosso-bruno, e mostra anche in quest'ultimo caso una spiccata fluorescenza. Se la soluzione bruno-scura si espone alla luce essa diventa giallo-chiara, e nell'oscurità di nuovo rosso-bruna. Questo fenomeno può essere prodotto ripetute volte ponendo la soluzione alternativamente alla luce e all'oscuro; però rimane infine giallo-chiara per lunga illuminazione. Sembra dunque trattarsi qui, come per trifenilfulgide, di una alternativa trasposizione, di una fotoreazione reversibile ».

Che il fenomeno sia una fotoreazione reversibile non lo possiamo mettere in dubbio: ma si tratterà veramente di fototropia, quantunque esso si manifesti con mutamenti di colore?

Questa nostra domanda può essere giustificata dal fatto che tutte le sostanze finora riscontrate fototrope (e sono oramai numerosissime) presentano il fenomeno allo stato solido: ciò che ha portato i diversi studiosi dell'argomento a ricercare la fototropia solamente nei solidi, quasi che a tale stato essa fosse legata. E nessun autore parla, se non incidentalmente e come dettaglio di preparazione, del colore delle soluzioni, nè alcuno accenna di avere mai osservato se le soluzioni delle sostanze fototrope presentassero eventualmente analoghi cambiamenti alla luce. Gli stessi Senier, Shepheard e Clarke [Journ. of the chem. Soc.-Trans., 101, 1950 (1912)], i quali da soluzioni in alcool etilico o in alcool amilico, a seconda delle concentrazioni e delle temperature, hanno potuto isolare le due forme fototrope della saliciliden  $\beta$ -naftilamina, non accennano affatto di avere constatato che le soluzioni siano sensibili alla luce. Anzi è dato costante di esperienza che la forma illuminata passa istantaneamente alla forma stabile quando la si ponga in un qualsiasi solvente.

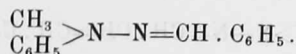
Il caso osservato da Schmidt e Lumpp sarebbe però di altra indole, in quanto la sostanza, che sarebbe fototropa in soluzione eterea, non lo è allo stato solido. E noi non sappiamo se l'ammettere ciò si presenti alla mente anche più strano di quello che non sarebbe una eventuale permanenza del fenomeno nella soluzione di una sostanza fototropa.

Un altro fatto pel quale il caso di S. e L. si differenzia essenzialmente da tutti quelli finora osservati di fototropia, sta in ciò: che la soluzione eterea della difenantrolamina diviene più colorata al buio, mentre alla luce il colore è più chiaro.

Ora, sempre, nei numerosissimi composti fototropi noti, la colorazione della forma illuminata è la più intensa: tanto che si può per essi generalizzare la relazione stabilita

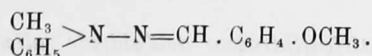


1. *Metilfenilidrazone della benzaldeide.*



Begli aghi gialli-paglierino, che fondono a 106°. È stato preparato per la prima volta da Elbers (1) col P. F. 104°5.

2. *Metilfenilidrazone dell'ansaldeide.*



Aghetti bianchi, fondenti a 115°. Bamberger e Pemsel (2) lo descrivono col P. F. 113°5-114° (corr.).

3. *Metilfenilidrazone del cuminolo.*



Aghetti appena giallognoli. P. F. 54°. Non ci risulta precedentemente preparato.

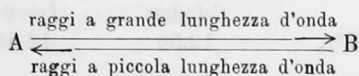
N°/o	Calcolato	Trovato
	11,11	11,19

Ora, date le cognizioni che al presente si hanno sull'argomento, noi domandiamo: Si può o no ascrivere alla fototropia il fenomeno osservato da S. e L.?

È chiaro che la risposta a tale domanda è connessa alla risoluzione di queste due questioni:

1.° La fototropia è esclusiva dello stato solido, o si può ammettere che sia possibile anche pei liquidi e per le soluzioni?

2.° Si può dire che si tratti ancora di fototropia quando la luce operasse un equilibrio



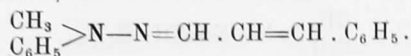
cioè in senso inverso a quello finora osservato?

Noi non pretendiamo di risolvere tali quesiti. Ai valentissimi scienziati che si occupano di tali studi spetta di stabilire se le regole fin qui acquisite siano tali da doversi ritenere assolute, e quindi siano da definirsi come fototropi soltanto quei composti ai quali tutte queste leggi possano applicarsi; oppure se occorra attendere d'aver trovato le cause intime del fenomeno, prima di portare al campo alcuna limitazione, ritenendo per ora che fototropia debba chiamarsi il fenomeno per il quale certe sostanze solide, liquide o in soluzione, cambiano di colore per azione della luce e ritornano, all'oscuro, del colore primitivo.

(1) Liebig's Annalen, 227, 352.

(2) Ber. d. d. chem. Gesell., 36, 363.

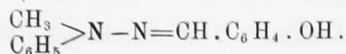
4. *Metilfenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



Cristallizza in minutissimi aghi, di colore giallo intenso. P. F. 114°  
Non ci è risultato noto.

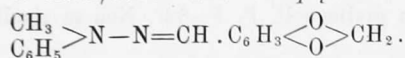
N %	Calcolato	Trovato
	11.87	12.00

5. *Metilfenilidrazone dell'aldeide salicilica.*



L'abbiamo ottenuto in fogliette leggermente giallognole, fondenti a 74°.  
Già preparato da Labhardt e v. Zembrigski<sup>(1)</sup>, che lo descrivono cristallizzato in aghi, di P. F. 71°.

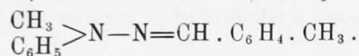
6. *Metilfenilidrazone del piperonal.*



Lunghi aghi piatti o fogliette leggermente gialle con *nuance verdognola*  
P. F. 88°.

È stato preparato di Goldschmidt<sup>(2)</sup> col P. F. 85°.

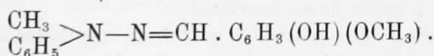
7. *Metilfenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*



Cristallizza in fogliette splendenti, giallo-verdognole, untuose al tatto,  
che fondono a 122°. Non ci risulta noto.

N %	Calcolato	Trovato
	12.50	12.45

8. *Metilfenilidrazone della vanillina.*



Begli aghi bianchi, fondenti a 122°. Non risulta precedentemente preparato.

N %	Calcolato	Trovato
	10.94	10.95

<sup>(1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesell., 32, 3061.

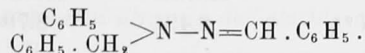
<sup>(2)</sup> Ber. d. d. chem. Gesell., 29, 2328.



II. Fenilbenzilidrazoni.

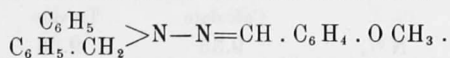
Li abbiamo preparati come i precedenti, aggiungendo l'aldeide alla soluzione acetica diluita della fenilbenzilidrazina.

1. *Fenilbenzilidrazone della benzaldeide.*



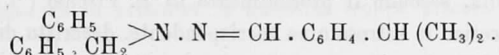
Dall'alcool in aghetti giallognoli che fondono a 110°. Philips (1) lo descrive col P. F. 111°.

2. *Fenilbenzilidrazone dell'anisaldeide.*



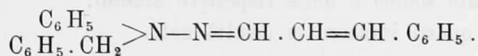
Già preparato da Minunni (2). Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi appena giallognoli, fondenti a 130°.5.

3. *Fenilbenzilidrazone del cuminolo.*



Lunghi aghi bianchi, con leggera *nuance* gialla. P. F. 88°.5. Minunni (loc. cit.) l'ha ottenuto fondente a 89-90°.

4. *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

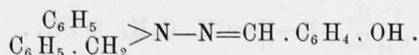


Poco solubile in alcool anche bollente, facilmente in benzolo caldo. Cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in una polvere cristallina di colore giallo-citrino. Fonde a 167-168°.

Non ci è risultato noto.

	Calcolato	Trovato
N %	8.97	9.14

5. *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide salicilica.*

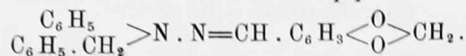


Aghi splendenti, leggermente gialli. P. F. 116°.5. Minunni (loc. cit.) dà il P. F. 117°.5.

(1) Liebig's Annalen, 252, 289.

(2) Gazz. chim. ital., 27, 2, pag. 237.

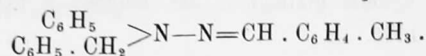
6. *Fenilbensilidrazone del piperonal.*



Aghetti splendenti, leggermente giallognoli, fondenti a 124°. Non è stato precedentemente preparato.

	Calcolato	Trovato
N %	8.49	8.70

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



Lunghi aghi sericei, soffici, bianchi. P. F. 123-124°. Non risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	9.33	9.38

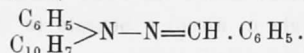
III. *Fenil-β-naftil-idrazoni.*

La fenil-β-naftil-idrazina, che non ci risulta in precedenza preparata, l'abbiamo ottenuta, secondo il procedimento di E. Fischer (1), riducendo con zinco ed acido acetico la nitrosamina corrispondente, descritta da J. Streiff (2). Per le notevoli difficoltà di preparazione e per l'esiguo rendimento, non abbiamo potuto ottenere che piccola quantità di cloridrato, che non ci ha permesso di isolare e purificare l'idrazina libera per l'analisi.

Gli idrazoni furono preparati dalla soluzione acquosa del cloridrato con aggiunta di acetato sodico e delle rispettive aldeidi.

Nessuno di questi idrazoni ci risultò noto.

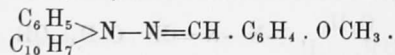
1. *Fenil-β-naftil-idrazone della benzaldeide.*



Dall'alcool in aghi ben formati, giallognoli, che fondono a 92-93°.

	Calcolato	Trovato
N %	8.69	8.99

2. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'anisaldeide.*



Si ottiene dall'alcool in grossi aghi prismatici, leggermente colorati. P. F. 116-117°.

	Calcolato	Trovato
N %	7.95	8.01

(1) Liebig's Annalen, 190, 174.

(2) Liebig's Annalen, 209, 159.

3. *Fenil-β-naftil-idrazone del cuminolo.*



Cristallizza dall'alcool in piccoli aghi bianchi, che fondono a 118°.

	Calcolato	Trovato
N %	7.69	7.84

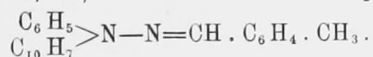
4. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide cinnamica.*



Da benzolo ed alcool in minuti cristalli aghiformi, giallo-chiari, fondono a 156°.

	Calcolato	Trovato
N %	8.05	8.26

5. *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide p-toluica.*



Dall'alcool cristallini ben formati, aghiformi, di color giallo. P. F. 154°. Quest'idrazone fu ottenuto in quantità troppo piccola per poterne fare l'analisi.

E. M.