

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

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. II. Sui così detti sottocloruri e sottobromuri di bismuto.* Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

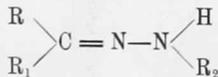
Chimica. — *Intorno alla fototropia degli idrazoni* ⁽¹⁾. Nota di F. BOVINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Gli studii precedenti, intesi a ricercare le relazioni fra la fototropia e la costituzione degli idrazoni, mentre hanno portato a buoni risultati per quanto riguarda l'influenza delle idrazine, non hanno potuto stabilire alcuna relazione fra le aldeidi e la possibilità d'essere fototropi negli idrazoni che ne derivano.

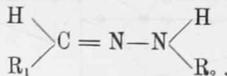
Padoa e Graziani ⁽²⁾, che esaminarono idrazoni provenienti da sette diverse aldeidi: (aldeide benzoica, aldeide p.toluica, piperonal, anisalaldeide, cuminolo, vanillina ed aldeide salicica), accertarono come ognuna di queste possa, con idracine convenienti, dare composti fototropi; L. Santi ⁽³⁾ ebbe in seguito ad osservare il fenomeno della fototropia anche in taluni idrazoni del furfurolo.

Poichè dunque gli idrazoni derivanti da aldeidi, pur assai diverse fra loro, mostrano ugualmente comportamento verso la fototropia, si può pensare che tale proprietà dipenda dalla presenza del gruppo =CH—, comune a tutti, piuttosto che dalla struttura del radicale del residuo aldeidico.

Ho per ciò creduto opportuno di rivolgere lo studio agli idrazoni derivanti da chetoni, vale a dire del tipo:



che differiscono da quelli del tipo:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata ai materiali di costruzione. R. Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, XVIII, 2, 269 e segg.

⁽³⁾ Ibid, XX, 2, 228.

cui si possono riferire tutti gli idrazoni fototropi noti, per avere l'atomo di idrogeno aldeidico sostituito da un radicale R.

Come è mio proposito di compiere su tale classe di composti una ricerca sistematica, così ho seguito, nella scelta e dei chetoni e delle idrazine ⁽¹⁾, criteri non restrittivi, rivolgendo tuttavia lo studio specialmente agli idrazoni derivanti dalla fenil-, p.tolil-, β naftilidrazina, poi che tali basi, con le aldeidi, danno più facili e numerosi composti fototropi.

Gli idrazoni da me finora preparati ed esaminati sono:

fenil-; p.tolil-; β naftil-, e difenilidrazone dell'acetofenone;
fenil-; p.tolil-; β naftil-; difenil-; metilfenil-; e benzilfenilidra-
zone del benzofenone.

Nessuno di questi idrazoni si è mostrato fototropo.

I primi risultati di questo studio tenderebbero dunque a dimostrare che è necessaria la presenza dell'idrogeno aldeidico perchè si possa avere la fototropia negli idrazoni, poi che il fenomeno più non si manifesta quando tale idrogeno sia sostituito da un qualunque radicale, analogamente a quanto è noto per le idrazine ⁽²⁾. Dal che si potrebbe forse argomentare che l'atomo di idrogeno dell'aldeide partecipi alle trasformazioni fototropiche come si ammette per l'idrogeno del residuo idrazinico.

Tuttavia devo notare come tali deduzioni non si possano ancora trarre con sufficiente certezza dallo scarso materiale sperimentale qui offerto, e come la regola su accennata debba essere confermata dagli ulteriori risultati di questo studio al quale attendo tuttora.

PARTE SPERIMENTALE.

Idrazoni dell'acetofenone.

Il fenil-, il β naftil-, e il difenilidrazone dell'acetofenone erano già stati preparati rispettivamente da Reisenegger, Ince e Pfülf.

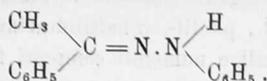
Più facilmente, e con metodo più semplice di quelli usati dagli autori predetti, si possono ottenere questi composti aggiungendo il chetone alla soluzione in acido acetico glaciale o in alcool assoluto dell'idrazina in piccolo eccesso. La reazione avviene a temperatura ordinaria rapidamente, talvolta con forte sviluppo di calore, e si separano gli idrazoni solidi che si possono cristallizzare dall'etere di petrolio, dall'alcool, dall'acido acetico.

⁽¹⁾ Così non ho creduto di dover escludere, ad es., le idrazine disostituite, sebbene queste non diano mai, con le aldeidi, composti fototropi, perchè si ebbe già a constatare in fototropia che le regole acquisite per una certa classe di composti non valgono talora per classi del tutto affini. Così la regola di Padoa e Graziani, tanto certamente provata per gli idrazoni, non vale per gli osazoni.

⁽²⁾ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, XXII, 1, 793; XXII, 2, 32.

Sono, in generale, molto facilmente alterabili anche nel vuoto ed in seno ai solventi; all'aria ingialliscono subitamente e, dopo qualche tempo, si trasformano in sostanze resinose rosso-brune.

1) *Fenilidrazione dell'acetofenone.*

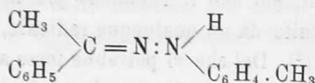


Per aggiunta dell'acetofenone alla soluzione, in acido acetico glaciale, di fenilidrazina, avviene una reazione viva e si deposita quasi immediatamente l'idrazone in una massa cristallina giallo-chiara.

Cristallizza dall'alcool in lucenti aghi prismatici incolori, fondenti a 104° (Reisenegger 105°) (1).

Non è fototropo.

2) *p. Tolilidrazione dell'acetofenone.*



Fu preparato come il precedente, facendo reagire chetone (gr. 0,5) e idrazina (gr. 0,7) in alcool assoluto aggiunto di alcune gocce di acido acetico. La combinazione è immediata; si sviluppa calore, e l'idrazone si forma in mammelloncini minuti, lievemente gialli.

Cristallizzato dall'etere di petrolio (40°-70°), si ottiene in bellissimi aghi perfettamente incolori, fondenti a 122°.

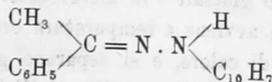
Non mi risulta precedentemente preparato.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	12.50	12.39 12.59

Esposto all'azione della luce, non si è mostrato fototropo.

3) *β-Naftilidrazione dell'acetofenone.*

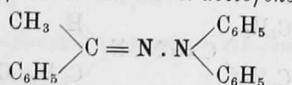


Da gr. 0,05 d'idrazina e gr. 0,4 di chetone in alcuni cc. di acido acetico glaciale si ottiene l'idrazone solido, di color bianco giallognolo. Cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi che si alterano immediatamente anche nel vuoto.

(1) Berichte d. d. Chem. Gesell., XVI, 662.

Punto di fusione 150° (Ince 150°) (1).
 È tale l'instabilità di questo composto, che non si potrebbe osservarne l'eventuale fototropia se non con precauzioni specialissime. *Non sembra fototropo.*

4) *Difenilidrazone dell'acetofenone.*



Si ottiene come i precedenti: ma la reazione, che anche in questo caso avviene a freddo è assai più lenta, e si richiede circa un'ora per la formazione dell'idrazone solido che cristallizza dall'alcool in piccoli aghetti serici, lievemente gialli. Punto di fusione 98° (Pfülf 97°-98°) (2).

A differenza degli altri idrazoni dell'acetofenone, questo presenta all'aria una notevole stabilità. Non è fototropo.

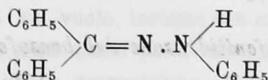
Idrazoni del benzofenone.

Nessuno di questi idrazoni si potè preparare, come i precedenti, per semplice azione dell'idrazina sul chetone a freddo: è necessario far bollire per alcune ore (talvolta per molte ore) in alcool assoluto la soluzione delle sostanze reagenti; evaporare poi gran parte del solvente e raffreddare lungamente e fortemente. Con questo metodo si ottengono con maggiore o minore facilità gl'idrazoni solidi; tuttavia, anche nei casi migliori è conveniente che le sostanze, e specialmente le idrazine, siano allo stato di assoluta purezza. Non dubito che la grande difficoltà di ottenere cristallizzati taluni di questi idrazoni dipenda da tracce d'impurezze, le quali tuttavia penso non mi riuscisse di eliminare (forse per la facile alterabilità delle idrazine) neppure operando con la maggior cura.

Questi idrazoni, a differenza dei precedenti, sono, in generale, assai stabili.

Cristallizzano da alcool, alcool e benzolo, ed acido acetico: molto solubili in benzolo ed etere.

1) *Fenilidrazone del benzofenone.*



Già preparato da Pickel (3). Io lo ottenni facendo bollire per alcune ore gr. 0,5 di idrazina e gr. 0,5 di chetone in 10 cc. di alcool assoluto e poche gocce di acido acetico.

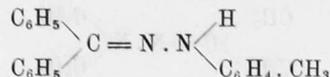
(1) Liebigs Annalen., 253, 42.

(2) Ibidem, 239 222.

(3) Liebigs Annalen, 232, 228.

Evaporando poi la maggior parte del solvente, si separa per raffreddamento, dopo qualche tempo, in masserelle prismatiche che cristallizzano dall'alcool in aghetti piatti, incolori, fondenti a 136,5° (Pickel 136°); *non fototropo*.

2) *p. Tolilidrazone del benzofenone.*



Fu preparato come il precedente. Si ottiene come olio giallo che solidifica dopo alcuni giorni, e cristallizza dall'alcool in grossi cristalli prismatici di color giallo chiaro. Punto di fusione 90°.

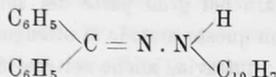
Non risulta preparato finora.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	9,79	9,84

All'aria, è meno stabile degli altri idrazoni del benzofenone, e, dopo qualche tempo, si altera in una resina bruna. *Non presenta tuttavia il fenomeno della fototropia.*

3) *β-Naftilidrazone del benzofenone.*



Con lo stesso metodo si ottiene questo idrazone che cristallizza dall'acido acetico, oppure da una miscela di alcool e benzolo, in cristalli aghiformi di color giallognolo. P. F. 159°.

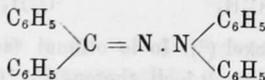
Tale colorazione è dovuta a tracce di impurezza che permangono anche dopo molte cristallizzazioni; e per averlo puro conviene bollire la soluzione in alcool e benzolo con carbone animale. Si ha allora in cristallini ben formati, incolori. Punto di fusione 159,5-160,5. *Non è fototropo.*

Non fu mai precedentemente preparato.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto %	8,95	9,05

4) *Difenilidrazone del benzofenone.*



Già preparato da Overton⁽¹⁾, col punto di fusione 145° ma non analizzato; ottenuto da me bollendo per 6 ore gr. 2 di idrazina e 1,2 di chetone in alcool assoluto e acido acetico.

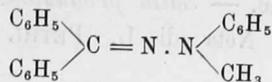
(1) Berichte d. d. Chem. Gesell., XXVI, 34.

Si separa, raffreddando fortemente, e cristallizza dall'alcool in lunghi, finissimi aghi splendenti di color giallo citrino. Punto di fusione 145°.5.
Non fototropo.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
Azoto %	8,05	8,23

5) *Metilfenilidrazone del benzofenone.*



Facendo bollire per 6 ore la soluzione in alcool assoluto e acido acetico di 1 gr. di idrazina e gr. 0,8 di chetone, il liquido si colora in giallo ma l'idrazone non si separa neppure dopo aver evaporata la maggior parte del solvente nè raffreddando con miscela frigorifera. Evaporato nel vuoto tutto l'alcool, sciogliendo l'idrazone oleoso in etere di petrolio, lasciando evaporare a temperatura ordinaria, si ha dopo molti giorni, raffreddando fortemente, l'idrazone solido.

Dall'alcool assoluto si ottiene poi in cristalli ben formati, di colore giallo.

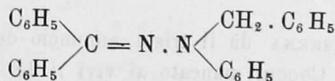
Punto di fusione 81°-82°. Non preparato finora.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
Azoto %	9,79	9,66
		9,68

Non presentata la fototropia.

6) *Benzilfenilidrazone del benzofenone.*



Lo ottenni con molta difficoltà, in modo analogo al precedente. L'idrazone, che non si potè avere solido neppure dopo riposo di molti giorni e raffreddamento a — 10°, fu, evaporato tutto il solvente, disciolto in etere di petrolio e lasciato in essicatore nel vuoto e allo scuro per circa un mese. Ripreso il prodotto con etere di petrolio a freddo, si ebbe, dopo parziale evaporazione del solvente nel vuoto, insieme con molta resina, qualche cristallino dell'idrazone, che, usato come pesta mi permise di avere facilmente l'idrazone solido da una nuova preparazione.

Cristallizza dall'alcool in iscagliette di color giallo oro, fondenti a 105-106°. *Non è fototropo.*

Non ancora preparato.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
Azoto %	7,73	7,75