ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

All'analisi si ottengono dei numeri che coincidono con quelli richiesti da un acido diadrogenato con una mezza molecola d'acqua.

$C_{22}H_{20}O_2N_2\ ^1/_2H_2O$	Calcolato	C: 74,78;	H: 5,95;	N: 7,93
	Trovato	C: 74,86; 75,04;	H; 6,27; 5,73;	N: 7,80

Quest'acido è molto solubile nei diversi solventi; si scioglie negli acidi minerali anche diluiti; non si scioglie nell'acido acetico diluito a freddo; si scioglie nell'ammoniaca, nel carbonato sodico e nella potassa. Fonde a 275°.

Distillato su calce sodata, fornisce la base che Sachs [1] ottenne dall'acido non idrogenato. Fonde infatti a 246°.

Chimica-fisica. — *La fototropia nelle soluzioni.* Nota 1 di B. Foresti [2], presentata dal Socio E. Ciamician [3].

Mentre numerose sono le sostanze organiche che presentano, allo stato solido, proprietà fototropiche più o meno accentuate, non risulta dalla letteratura che un solo caso, osservato nel 1908 da J. Schmidt e H. Lupp [4], di una sostanza che possa dare soluzioni fototrope. Questi autori osservarono che soluzioni eteree, appena preparate, di difenantrolamina (rosso-brune), divengono giallo-chiare al sole, e riacquistano il colore primitivo tenendole allo scuro. Questi cambiamenti di colore possono essere ripetuti più volte, ponendo alternativamente la soluzione alla luce ed al buio: per lunga illuminazione rimane infine sempre giallo-chiara. Gli autori non accennano a proprietà fototrope o non fototrope di soluzioni della stessa sostanza fatte con altri solventi: tuttavia, avendo essi ottenuto la sostanza allo stato puro dall'alcool, parrebbe che il fenomeno non si verificasse in questo solvente.

Una reazione fotochimica reversibile, analoga a quella osservata da Schmidt e Lupp, ebbi occasione di notare sperimentando il contegno del benzalfenilidrazone in solventi diversi. Recentemente, H. Stobbe e R. Nowak [5] hanno studiato il comportamento, alla luce, del benzalfenilidrazone in soluzione alcoolica ed aceto alcoolica, dimostrando che l'arrossamento delle soluzioni non era dovuto ad una trasposizione del fenilidrazone provocata dalla luce, come avevano affermato Baly e Tuck [6], ma ad una ossidazione catalizzata dalla luce: infatti le soluzioni in atmosfera di gas indifferenti rimanevano incolore. Nel corso delle mie esperienze notai che le soluzioni ben-

(1) Berichte, *37*, pag. 1743.
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Bologna.
(3) Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.
(4) Berichte, *41*, 4223.
(5) Berichte, *46*, 2887.
(6) Journ. of the Chem. Society, 988 (1906).

zoliche si comportavano in modo perfettamente simile a quello delle soluzioni alcooliche studiate da Stobbe e Nowak; l'unica differenza era che l'ossidazione, in benzolo, si compiva più rapidamente.

Nessun cambiamento di colore si constatava tenendo le soluzioni fuori dal contatto dell'aria.

Il fatto nuovo che mi si presentò è questo: che la soluzione benzolica (1-2 gr. di sostanza per ogni 100 cc. di benzolo), appena preparata, lasciata in contatto con pochissima aria (1) e alla luce diffusa, in un tempo che varia da 24 a 48 ore, comincia a colorarsi in roseo e diviene fototropa. Difatti, la soluzione, esposta al sole, muta il color roseo in giallo-citrino-chiaro in brevissimo tempo (15 - 30 minuti secondi); ritirata all'ombra, riacquista il colore primitivo in 10-15 minuti primi.

Tali cambiamenti di colore si possono ripetere moltissime volte: ottenni delle soluzioni che poterono riprodurre il fenomeno più di una volta al giorno e per parecchi mesi di seguito. Non si deve credere, per altro, che tale soluzione non si « stanchi ».

Lasciandola esposta per qualche ora al sole essa perde la proprietà fototropica, giacchè resta sempre colorata in giallo-chiaro, anche tenuta poi al buio per molto tempo (2).

L'assoluta mancanza di ossigeno non consente che la soluzione diventi fototropa: un eccesso di ossigeno, invece, fa perdere alla soluzione la sua fototropia: si intensifica sì il colore roseo, ma contemporaneamente meno sensibili si fanno i cambiamenti di colore prodotti dalla luce, annullandosi poi completamente dopo un certo tempo.

Non si deve dare importanza al fatto che il fenilidrazone, diversamente dalla difenantrolamina, sia fototropo allo stato solido.

La sostanza che nel caso da me studiato può dare soluzioni fototrope, non è il fenilidrazone, sì bene un derivato di ignota costituzione; infatti la soluzione, per divenire fototropa, ha bisogno di una certa quantità di ossigeno e di un certo tempo. Ma se, in luogo del fenilidrazone appena preparato, si adoperi del fenilidrazone alterato (3), si ottiene una soluzione rosea, immediatamente fototropa. Per il fatto dell'essere in codesta alterazione messa in libertà alquanta aldeide benzoica, la cui influenza sulle autossidazioni è ben nota (4), mi parve interessante di sperimentare l'azione della benzaldeide

(1) Per gr. 0,4242 di sostanza sciolta in 14 cc. di benzolo furono sufficienti gr. 0,000084 di ossigeno perchè la soluzione diventasse debolmente fototropa.

(2) Si può ripristinare la fototropia lasciando entrare un altro poco di aria.

(3) Il fenilidrazone allo stato solido, anche tenuto in recipiente chiuso, si altera arrossandosi lievemente ed emanando un forte odore di aldeide benzoica. Questo arrossamento non ha niente a che vedere con la forma B.

(4) Cfr. C. Engler e J. Weissberg, *Kritische Studien über Vorgänge der Autoxidation*, Braunschweig 1904; F. Weigert, Berichte, *46*, 815; H. Staudinger, Berichte, *46*, 3530, 3535.

sopra soluzioni di fenilidrazone appena preparato. I risultati delle esperienze furono questi:

a) Soluzione con pochissimo ossigeno e aldeide benzoica in tracce.	Fototropia accentuata.
b) Soluzione con pochissimo ossigeno e aldeide benzoica in quantità maggiori.	Si colora in arancio bruno, senza divenire fototropa.
c) Soluzione in atmosfera di CO_2, N con aldeide benzoica.	Id. id.

Di più: soluzioni benzoliche di benzalfenilidrazone, completamente anidre, non divengono fototrope anche in contatto di poca aria, rimanendo sempre colorate in giallo-citrino; ma se si aggiungono tracce di benzaldeide, la soluzione diviene fototropa. Probabilmente, solo in presenza di umidità l'ossigeno può liberare la benzaldeide: forse anche, mancando in ambiente anidro l'azione idrolizzante dell'acqua sul benzalfenilidrazone, la soluzione viene a trovarsi priva di quelle tracce di aldeide che tanto influiscono sulla fototropia. Tutto ciò fa pensare che a produrre la sostanza fototropa intervengano due fasi: la prima rappresentata dalla messa in libertà dell'aldeide: la seconda dall'azione combinata dell'ossigeno e dell'aldeide, azione dalla quale si origina la sostanza fototropa.

Esperimentato il benzolo, cercai di ottenere soluzioni fototrope con altri solventi: il risultato fu che solo il toluolo e lo xilolo si comportavano come il benzolo; tutti gli altri diedero soluzioni più o meno gialle o violette, non fototrope.

Ultimamente M. Padoa e T. Minganti [1] hanno dimostrato, con misure delle velocità delle reazioni di coloramento e scoloramento di sostanze fototrope solide, che l'equilibrio tra le due forme A e B può essere rappresentato dall'equazione:

$$A_2 \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} 2A$$

Si tratterebbe dunque di un'azione spolimerizzante esercitata dalla luce. Ora, se si pensa che la luce produce per le sostanze fototrope solide sempre un abbassamento del tono del colore, e che nel caso da me studiato viene invece prodotto un innalzamento, e che la soluzione fototropa conserva i suoi caratteri anche in atmosfera di gas inerti [è dunque da escludere una autossidazione e riduzione che Stobbe e Mallison [2] ammetterebbero in certi casi di fototropia allo stato solido], diventa probabile ammettere un'azione della luce rappresentabile dalla seguente espressione:

a) $$2A \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} A_2$$

[1] Questi Rendiconti, XXII, 2°, pag. 500.
[2] Berichte, *46*, 1226.

E che un tal modo di pensare non sia privo di fondamento, è provato dal contegno della soluzione allo spettroscopio. Come si vedrà in seguito, la luce agisce sulla soluzione fototropa restringendo la regione dell'assorbimento. E poichè Jones e Uhler [1] hanno ammesso che, coll'aumentare della complessità delle molecole disciolte, diminuisce il numero delle lunghezze d'onda che quelle possono assorbire, è logico di ammettere anche nel caso presente una dipendenza tra complessità molecolare e spettro di assorbimento: dipendenza che starebbe in favore dell'espressione (a) precedentemente ammessa.

Spettri di assorbimento. — Prima di studiare il rapporto esistente tra l'azione fotochimica e le varie lunghezze d'onda che costituiscono lo spettro visibile, stimai conveniente di esaminare la soluzione allo spettroscopio prima e dopo la trasformazione fototropica [2]; e ciò perchè l'azione fotochimica è in istretta relazione coll'assorbimento.

Uno strato di cm. 40 di una soluzione di 0,5 gr. di sostanza per 100 cc. di benzolo, fu posto tra la fenditura di uno spettroscopio e una sorgente di luce a spettro continuo (rete di Auer). I raggi luminosi erano resi paralleli all'asse ottico dello strumento mediante opportuno condensatore. La soluzione nella forma stabile al buio (rosea), come il suo colore poteva far prevedere, mostrò di assorbire, in modo continuo, il violetto, il bleu e tutto il verde. L'assorbimento continuo cominciava a manifestarsi intorno ai 550 $\mu\mu$, e si estendeva fino alle ultime regioni dello spettro visibile. Il tubo contenente la soluzione fu quindi illuminato da un fascio di raggi solari diretto perpendicolarmente all'asse ottico dello strumento. Compiuta la trasformazione fototropica, l'assorbimento si spostò in modo da cominciare intorno ai 510 $\mu\mu$ invece che ai 550 $\mu\mu$. In queste condizioni di esperienza non si notarono altre modificazioni dello spettro di assorbimento: certo è che la più notevole conseguenza dell'azione fotochimica consiste nel rendere la soluzione permeabile a più di una metà dei raggi verdi [3]. Per questo era da prevedersi che una buona parte dell'azione dovesse attribuirsi alla regione verde dello spettro.

Influenza della lunghezza d'onda. — L'azione delle varie luci fu sperimentata seguendo le indicazioni del Plotnikow [4], e cioè sperimentando separatamente con determinati gruppi di lunghezza d'onda ottenuti mediante filtri di luce costruiti « ad hoc ». Questi consistevano in soluzioni acquose

(1) Am. Chem. Journ., *37*, 126.

(2) La mancanza di uno spettrofotometro mi ha impedito uno studio più esatto e quantitativo.

(3) Secondo la tabella riportata a pag. 274 del libro « Photochemische Versuchstechnik », Leipzig, 1912, di J. Plotnikow, il verde è compreso tra $\mu\mu$ 546, 1 e $\mu\mu$ 501, 6: il giallo, tra $\mu\mu$ 569, 6 e $\mu\mu$ 610, 2.

(4) Op. cit.

di sostanze organiche a concentrazione determinata. Prima di sperimentare, le singole soluzioni venivano esaminate allo spettroscopio. Le fiale fototrope che si esaminavano erano tuffate in un bicchiere in modo da lasciare uno strato assorbente di soluzione di spessore uguale a quello esaminato spettroscopicamente: il tutto veniva esposto alla luce del sole.

Nella seguente tabella raccolgo i risultati:

Sostanze coloranti	Lunghezze d'onda non assorbite in $\mu\mu$	Colore della soluzione fototropa
Crisoidina (soluzione conc.)	682 - 625	roseo
Crisoidina (soluzione dil.)	682 - 582	roseo (con qualche sfumatura aranciata)
Crisoidina e nitrosodimetilanilina . . .	672 - 558	roseo giallo
Verde brillante e nitrosodimetilanilina .	568 - 502	giallo citrino
Verde brillante e violetto in cristalli .	505 - 442	giallo oro
Violetto in cristalli	475 - 400	giallo roseo.

Come si vede, l'azione massima è compresa tra $\mu\mu$ 568 e $\mu\mu$ 502: diminuisce assai rapidamente procedendo da $\mu\mu$ 568 a $\mu\mu$ 582; al di là si può trascurare. Invece, procedendo da $\mu\mu$ 502 a lunghezze d'onda minori, l'azione diminuisce gradualmente senza annullarsi.

È da notare che, perchè si stabilisse l'equilibrio nella soluzione, ossia si eguagliassero le velocità di coloramento e di scoloramento, erano necessarii due o tre minuti di tempo. Analoghe esperienze, modificando opportunamente il precedente dispositivo, furono fatte adoperando filtri costituiti da soluzioni acquose di sali inorganici sovrapposte a soluzioni di sostanze coloranti organiche [1]. Non essendo noti i coefficienti di estinzione di tutte le soluzioni che si adoperavano, non mi è stato possibile costruire dei filtri coi quali si potesse variare a piacere la lunghezza d'onda tenendo costante la intensità della luce.

Coefficienti di temperatura delle velocità di coloramento e di scoloramento. — Il metodo adoperato per la misura di questi coefficienti, fu quello già suggerito da M. Padoa e G. Tabellini [2] e che consiste nel misurare i tempi necessarii perchè a temperature diverse si compiano uguali modificazioni di colore della sostanza fototropa. È opportuno, per avere risultati attendibili, scegliere due colori campione che non siano troppo lontani: e ciò non mi fu difficile, mescolando opportunamente soluzioni di crisoidina e tropeolina. Ecco i risultati ottenuti per le velocità di scoloramento:

Temperatura	Tempo (secondi)	
20°-21°	13	medie di 3 esperienze.
56°	7	

da cui si calcola un coefficiente di temperatura di circa 1,17.

[1] H. Landolt, Berichte, *27*, 2872.

[2] Questi Rendiconti, XXI, 2°, 188.

Per un'altra esperienza sulla stessa soluzione si scelsero altre tinte campione comprese tra i colori limiti e si ottennero i seguenti dati:

Temperatura	Tempo (secondi)
22°	55
30°	46
42°	40
55°	35

da cui si calcola un coefficiente di temperatura uguale a 1,16 circa, che risulta come media di tre valori calcolati di 10 in 10 gradi:

20° - 30°	1,20
30° - 40°	1,17
40° - 50°	1,12

Le sconcordanze che si riscontrano in questi tre valori sono da imputarsi agli errori sperimentali che non si possono evitare in misure colorimetriche.

Furono eseguite altre esperienze del genere sopra soluzioni più diluite, e si ottennero risultati che si aggiravano intorno a 1,19. Tutti questi valori del coefficiente di temperatura, sono compresi tra quelli che caratterizzano le reazioni fotochimiche (1,04 — 1,42); eccone alcuni che si avvicinano di più dal valore da me trovato:

Ozono + cloro (come catalizzatore)	1,17	(Weigert)
Acido ossalico e cloruro mercurico	1,19	(Eder e Valenta)
Anidride solforosa + ossigeno	1,20	(Cohen e Becker)
Antracene → diantracene	1,21	(Luther e Weigert)
Idrogeno + cloro	1,21	(Bevan).

Per il coefficiente di temperatura della reazione di coloramento era da aspettarsi, analogamente a risultati già ottenuti da misure compiute su sostanze fototrope solide [1], un valore poco inferiore a 2. Invece *la velocità di reazione si mostrò indipendente dalla temperatura*, avendo ottenuto sempre, in esperienze diverse ed a più o meno grandi intervalli di temperatura, un valore del coefficiente presso a poco uguale all'unità.

Ciò non deve meravigliare troppo quando si pensi che recentemente A. Skrabal e S. R. Weberitsch [2] hanno trovato per il coefficiente di temperatura della reazione:

$$8J' + JO_3' + 6HSO_4' = 3J_3' + 6SO_4'' + 3H_2O\,,$$

un valore minore dell'unità.

[1] Padoa e Tabellini, questi Rendiconti, loc. cit.

[2] Berichte, *47*, 117.

Da tutte queste esperienze risulta che tanto le relazioni esistenti tra lunghezza d'onda e fototropia [1], quanto quelle tra velocità di reazione e temperatura riscontrate nella fototropia dei corpi solidi, non sono le stesse che valgono per questo caso di fototropia allo stato liquido [2].

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici* [3]. Nota II di L. Mascarelli e F. Nigrisoli, presentata dal Socio G. Ciamician [4].

Come già uno di noi faceva osservare [5], non solo i derivati della decaidronaftalina presentano una costituzione, che non permette l'esistenza di tutti gli stereoisomeri prevedibili della teoria, ma molti altri composti dovevan mostrare la stessa particolarità. Se uno dei due atomi di carbonio centrali 9 e 10 (vedi, per le notazioni, loc. cit.) diventa asimmetrico in seguito alla presenza di gruppi sostituenti nei nuclei, anche l'altro diventa asimmetrico e, a causa della esistenza di due nuclei, di cui fanno parte contemporaneamente i due carboni detti, se l'un carbonio assume rotazione positiva, l'altro deve assumerla negativa.

Di conseguenza, le sostanze binucleari, che contengono i due carbonii centrali asimmetrici, possono esistere solo in due forme attive, anzichè in quattro, come vorrebbe la teoria: $2^2 = 4$. E cioè sono capaci di esistenza reale solo gli isomeri A e B; non C e D

	A	B	C	D
C_9	+	—	+	—
C_{10}	—	+	+	—

pei quali sarebbe richiesta la formazione di nuclei contorti: ciò che già abbiam visto (loc. cit.) non potersi ammettere, perchè contrario alla stabilità del complesso ciclico.

La decaidrochinolina è una sostanza binucleare, che soddisfa alla condizione di avere solo i due carbonii centrali asimmetrici. Già in questo stesso laboratorio Veneziani aveva intrapreso ricerche per la scissione di questa

(1) Liebig's Annalen, *359*, 1.

(2) Queste ricerche saranno estese, in una seconda Nota, anche al caso della difenantrolamina.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(4) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1914.

(5) L. Mascarelli. *Sulle due forme del decaidro-β-naftolo*, Rend. Acc. dei Lincei (1911), II, 223; Gazz. ch. it. (1912), II, 12.