

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

*fino al polo se non esiste la zona di calma circumpolare; altrimenti oltre questa torna a dominare vento di SE (sopra il NW inferiore) con componente ascendente.*

Non si esclude che negli strati altissimi dell'atmosfera le condizioni siano affatto diverse.

**Idraulica.** — *Sulla previsione delle piene dei fiumi in Sicilia.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Corrispondente E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sulla configurazione degli stereoisomeri maleici e fumarici e dei corrispondenti composti acetilenici.* Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(1)</sup>.

Il sig. P. Pfeiffer ha pubblicato nell'ultimo fascicolo della Zeitschrift f. physikal. Chemie (XLVIII, 1 Heft, pp. 40-62) una interessante Memoria sull'argomento accennato nel titolo di questa Nota; in essa egli espone come, mentre la teoria di van't Hoff e Wislicenus sulla isomeria dei composti etilenici spiega bene alcuni dei fatti sperimentali (formazione di anidridi, ossidazioni a composti saturi biossidrilati) sta invece in contraddizione con altri e principalmente col fatto che i composti acetilenici si trasformano più facilmente nei fumaroidi anzichè nei maleinoidi e viceversa, mentre la teoria farebbe aspettare precisamente l'opposto. Così l'acido acetilendicarbonico dà con acido bromidrico unicamente e con bromo prevalentemente gli acidi mono- e dibromofumarici.

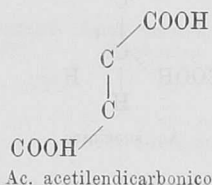
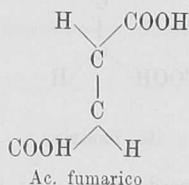
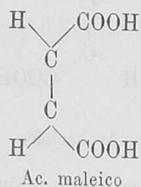
Pfeiffer osserva giustamente che in presenza di questo fatto è assolutamente ingiustificato il dedurre per l'acido crotonico ordinario la configurazione *cis* dalla circostanza che l'acido tetrolico con HCl forma l'acido clorocrotonico anzichè l'acido cloroisocrotonico. Altrettanto ingiustificato è lo ammettere per il bromostilbene p. fus. 31° la forma *cis* solo perchè esso trattato con potassa alcoolica perde HBr più facilmente dell' isomero a p. fus. 19°.

---

si arresta al limite polare dell'aliseo, e sopra la calma equatoriale domina in tutto l'anno una corrente orientale. Ma, data la continua oscillazione delle zone di calma, e i movimenti monsonici, si comprende come non si possano verificare esattamente nel fatto le conclusioni generali che risultano dalla teoria, e come in particolare sull'equatore domini sempre vento di Est.

(1) Presentata nella seduta del 15 maggio 1904.

Per ispiegare queste contraddizioni Pfeiffer espone una sua ingegnosa modificazione alla ipotesi stereochimica di van't Hoff; senza entrare in particolari dirò che la sua caratteristica sostanziale consiste nell'ammettere nei composti non saturi anzichè l'esistenza di doppi o tripli legami, quella di valenze libere o latenti. Per i composti stereoisomeri etilenici e per i corrispondenti acetilenici la teoria di Pfeiffer conduce a formule che si possono rappresentare mediante le seguenti proiezioni nel piano:



Questa teoria rende ora conto assai bene della maggiore facilità di passare dai derivati acetilenici ai fumarici e viceversa anzichè ai maleici.

Dopo tali considerazioni lo Pfeiffer passa ad esaminare i fatti sperimentali noti per varie coppie di stereoisomeri e conclude che contrariamente a quanto si ammette generalmente all'acido crotonico ordinario spetta la forma *trans* e all'acido isocrotonico la forma *cis*; che allo stilbene ordinario compete la configurazione *trans* e allo isostilbene liquido di Otto e Stoffel (1) quella *cis*, mentre quasi tutti gli autori ammettono il contrario. Analoghe considerazioni annuncia lo Pfeiffer per gli acidi cinnamici.

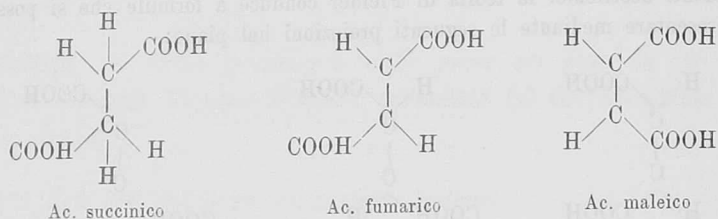
Ora, assieme ad alcuni miei collaboratori, io ho pubblicato da anni una serie di ricerche che si riferiscono a questo ordine di fatti; ho mostrato in esse come dalla formazione o meno di soluzioni miste degli stereoisomeri etilenici coi rispettivi composti saturi sia possibile dedurre quale fra i primi possedga la configurazione *trans* o *cis* e sono giunto a conclusioni per gli acidi crotonici, per gli acidi cinnamici e per gli stilbeni che stanno in perfetto accordo con quelle tratte ora dal Pfeiffer. Quest'ultimo cita i miei lavori per gli acidi crotonici, ma non per gli altri composti; egli mostra pure di ignorare un altro fatto da me scoperto più tardi e che pure viene a portare un non indifferente sostegno alla sua ipotesi e cioè che i composti acetilenici formano soluzioni solide coi corrispondenti composti fumarici e con quelli saturi. Credo dunque non inutile di richiamare brevemente i risultati delle mie ricerche.

Come punto di partenza vanno considerati i rapporti fra l'acido succinico ed i suoi derivati non saturi. Io e Gorni (2) impiegando come solvente crioscopico l'etere dimetilico dell'acido succinico (gli acidi liberi non si pre-

(1) Berichte, XXX, 1799 (1897).

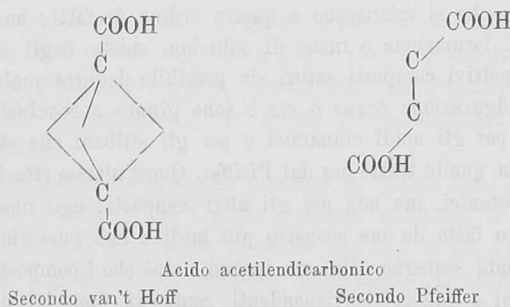
(2) Questi Rendiconti, 1899, I, 454; Gazz. chim. ital. 1900, I, 59.

stano naturalmente a tali esperienze) vi sciogliemmo gli eteri corrispondenti degli acidi fumarico e maleico e trovammo che il primo e solamente il primo forma soluzioni solide. Questo risultato sta bene in accordo col fatto generalmente ammesso che la forma favorita dell'acido succinico e dei suoi derivati sia quella in cui i due carbossili siano situati il più lontano possibile.



Quando l'acido succinico perde acqua e si forma un anello chiuso, i rapporti naturalmente cambiano e l'anidride succinica diventa isomorfa con l'anidride maleica (1).

Più tardi io e Mascarelli (2) abbiamo trovato che anche l'etere dimetilico dell'acido acetilendicarbonico forma cristalli misti con l'etere succinico; ciò conduce alla conclusione che esso possieda una configurazione simile a quella dell'acido fumarico ed a quella favorita dell'acido succinico. Tale fatto non era da aspettarsi dalle ordinarie formole stereo chimiche secondo van't Hoff e non può nemmeno spiegarsi agevolmente con esse; si spiega invece assai bene colla formola che i composti acetilenici vengono ad avere secondo la ipotesi di Pfeiffer:



A queste esperienze fondamentali si collegano le altre mie (3) e di Garelli e Calzolari (4) suffragate pure dalle misure cristallografiche di Boeris (5).

(1) Garelli e Montanari, Gazz. chim. ital. 1894, II, 253; Bodewig, Zeitschrift, f. Kryst. V, 557.

(2) Questi Rendiconti, 1902, II, 193; Gazz. chim. ital. 1903, I, 93.

(3) Questi Rendiconti, 1899, I, 570; 1900, II, 151; 1902, II, 193.

(4) Id. 1899, I, 581.

(5) Id. 1900, I, 382.



Ne riassumo i risultati nella tabella seguente:

COMPOSTI SATURI	Non formano soluzioni solide coi composti saturi.	Formano soluzioni solide coi composti saturi	
	COMPOSTI ETILENICI	COMPOSTI ETILENICI	COMPOSTI ACETILENICI
Etere dimetilsuccinico p. fus. 19°.	Etere dimetilmaleico liquido.	Etere dimetilfumarico p. fus. 102°.	Etere dimetilacetilendicarbonico.
Acido butirrico p. f. 4°.	Acido isocrotonico liquido.	Ac. crotonico p. f. 72°.	—
Acido fenilpropionico p. fus. 48°.	Acido allocinnamico p. fus. 69°.	Acido cinnamico p. fus. 133°.	Acido fenilpropioico.
Dibenzile p. fus. 52°.	Isostilbene liquido.	Stilbene p. fus. 124°.	Tolano.
pp. Dimetildibenzile p. fus. 82°.	—	pp. Dimetilstilbene p. fus. 177°.	—

Accenno pure come ulteriore conferma che, ciò che non potè esser introdotto nella tabella, non solo l'acido cinnamico (e non l'allocinnamico) ed il fenilpropioico formano cristalli misti col fenilpropionico, ma che io e Mascarelli abbiamo stabilito che l'etere metilico dell'acido fenilpropioico dà soluzioni solide col corrispondente etere cinnamico.

Come conclusioni generali possono trarsi le seguenti:

A tutti i composti della colonna terza spettano formole di configurazione corrispondenti alle configurazioni favorite dei rispettivi corpi saturi. Con ciò stanno pure in accordo le loro proprietà chimiche e fisiche.

1. Essi hanno tutti un punto di fusione più elevato dei loro isomeri della seconda colonna e più elevato altresì di 70° a 90° dei corpi saturi.

2. Essi sono tutti meno solubili dei loro isomeri.

3. Essi sono tutti più stabili degli isomeri che si trasformano facilmente in essi, per esempio, con tracce di jodio o per azione della luce. Così l'acido maleico si trasforma alla luce in fumarico (1) e del pari l'acido allocinnamico in cinnamico (2). Analogamente si comportano anche i loro derivati: l'acido allocinnamilidenacetico si trasforma nel cinnamilidenacetico (3).

A tutti i composti della terza colonna compete dunque la forma fumaroida ed a quelli della seconda la forma maleinoide, per quanto per gli acidi

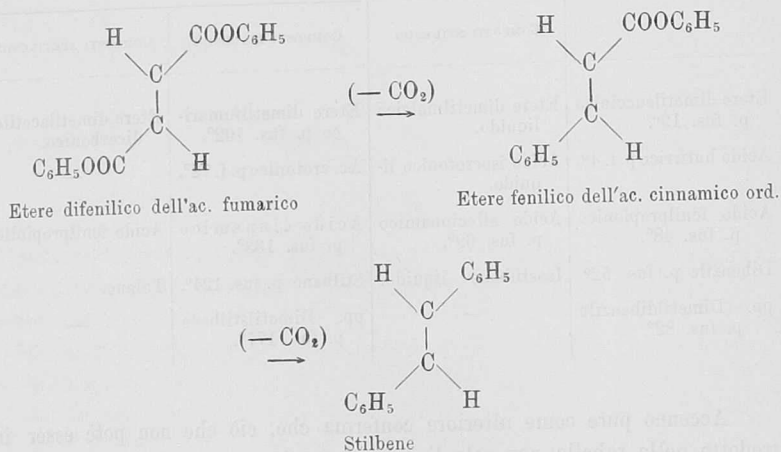
(1) Berichte XXIX, 1080, Ref.

(2) Berichte XXVIII, 1446 (1895).

(3) Ibidem.

crotonici e cinnamici e per gli stilbeni si ammetta finora dagli autori e dai trattatisti <sup>(1)</sup> il contrario.

Richiamo anche i seguenti passaggi realizzati da Anschütz <sup>(2)</sup> che stanno in perfetto accordo colle mie conclusioni:



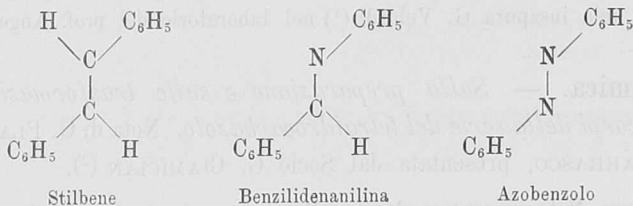
Una obiezione potrebbe solo esser fatta per gli acidi crotonici ed è la seguente. È certo che all'acido crotonico ordinario spetta la configurazione corrispondente alla forma favorita dell'acido butirrico; ma mentre per l'acido succinico, pel fenilpropionico e pel dibenzile questa è certamente quella nella quale i due gruppi elettronegativi — COOH e — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> si trovano alla maggior distanza possibile, non è altrettanto sicuro che la forma favorita dell'acido butirrico sia quella in cui i gruppi — COOH e — CH<sub>3</sub> si trovano opposti, date le spiccate proprietà elettropositive del gruppo metilico. Da questo lato potrebbe quindi restare una certa incertezza. Io credo però che ponendo in relazione i miei risultati coll'insieme delle proprietà fisiche e coi fatti ora riassunti da Pfeiffer, siano da tenersi per gli acidi crotonici le formole date già da me ed ora da lui.

Io ricordo inoltre che le mie ricerche conducono pure a risultati interessanti per la stereochimica dell'azoto; io e Gorni (loc. cit.) abbiamo infatti stabilito l'isomorfismo e la formazione di cristalli misti fra lo stilbene, l'azobenzolo e la benzilidenanilina. Ma in questi due ultimi composti esiste un doppio legame fra azoto e azoto, o fra azoto e carbonio, e si deve quindi

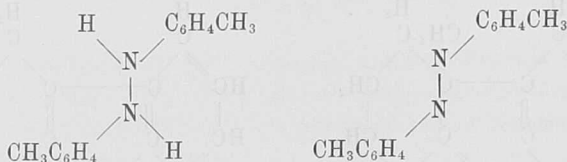
(1) Richter-Anschütz. 10<sup>te</sup> Aufl. I Band, 323; 9<sup>te</sup> Aufl. II Band, 454. Meyer Jacobson, I, 500; II, 1<sup>te</sup> Theil, 613; II, 2<sup>te</sup> Theil, 196. Beilstein I, 506, 509; II, 1404, 1422; Erg Band I, 189, 190.

(2) Berichte XXVIII, 2693.

ammettere la possibilità di una stereoisomeria come nelle ossime e nei diazoderivati. Siccome ora, per quanto abbiamo visto sopra, allo stilbene spetta la forma fumaroide, così anche alla benzilidenanilina ed all'azobenzolo noti deve competere la configurazione *trans*:



Qui non si ha l'isomorfismo fra azobenzolo ed idrozobenzolo, ma la lacuna è riempita negli omologhi superiori perchè da misure cristallografiche da me recentemente affidate al Dr. Billows (1) risulta che il p. idrazotoluolo è perfettamente isomorfo con il p. azotoluolo, come pure col p. p. dimetildibenzile e col p. p. dimetilstilbene. Ciò è una conferma che l'azotoluolo possiede la forma *trans* che corrisponde alla configurazione favorita dell'idrazotoluolo:



Io non ho inteso qui di discutere a fondo sul merito della teoria del Pfeiffer e tanto meno di pronunciarmi definitivamente sulla stessa; ho voluto però:

da un lato rilevare che essa sta in accordo coi risultati delle mie ricerche e che soprattutto quelle sui composti acetilenici le portano un notevole appoggio;

dall'altro ricordare come le ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo possano portare utile contributo alla determinazione della costituzione e principalmente della configurazione nello spazio dei composti organici.

Ciò fu riconosciuto anche da van't Hoff (2) il quale parlando delle ricerche mie e di Garelli dice che esse « eine Beleuchtung der stereochemischen Verhältnisse im Aussicht stellen ».

(1) Gazz. chim. ital. 1904, I, 144.

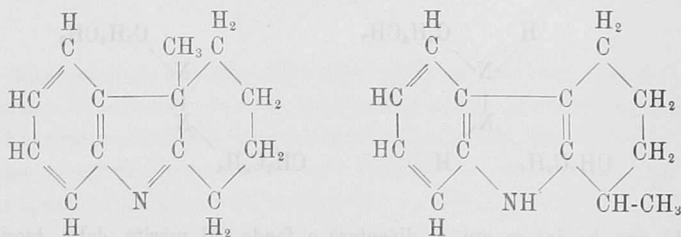
(2) *Ueber die Theorie der Lösungen*, Ahrens Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. V, Heft. 1, pp. 29-30 (1900).

Noterò a questo proposito come in una Nota presentata con A. Callegari nella seduta precedente io abbia dedotto che siccome la p. nitroso dimetil-anilina forma soluzioni solide colla nitroanilina, essa deve possedere almeno allo stato cristallino la struttura di un vero nitrosoderivato e non la costituzione tautomera chinomica. Alla stessa conclusione giunse ora per tutt'altra via ed a mia insaputa G. Velardi (1) nel laboratorio del prof. Angeli.

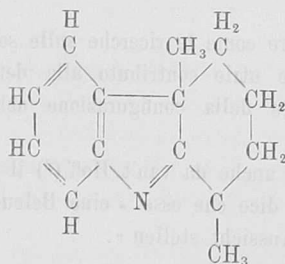
**Chimica.** — *Sulla preparazione e sulle trasformazioni di alcuni corpi della serie del tetraidrocarbazoletto.* Nota di G. PLANCHER e O. CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In una Nota presentata da uno di noi (3) a questa Accademia sono descritte alcune esperienze eseguite col dott. G. Testoni nella serie del tetraidrocarbazoletto colla preparazione di diversi derivati in relazione colla azione del joduro di metile sul tetraidrocarbazoletto ivi studiata.

In essa sono estese le condensazioni indolica e indoleninica alla serie del carbazoletto, ed è dimostrato che condensando il fenilidrazone dell' $\alpha$ -metilchetoesametilene si ottiene una carbazolenina e precisamente la 7-metil- $\Delta_8$ -carbazolenina, ed il 3-metiltetraidrocarbazoletto.



Le ricerche furono proseguite con lo stesso dott. Testoni ed estese all'fenilidrazone del  $\alpha$ - $\alpha_1$ - dimetilchetoesametilene. Esso per condensazione con cloruro di zinco alcoolico ci diede, come composta la teoria da uno di noi esposta (4), unicamente la 3-7-dimetil- $\Delta_8$ -carbazolenina



(1) Rendic. Società Chimica di Roma, 1904, 24 aprile, pag. 53.

(2) Presentata nella seduta del 15 maggio 1904.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., pag. 218 e segg.

(4) Plancher e Bonavia, Gazz. Chim. It., XXXII, II, pag. 419.