

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

costruire esiste un facile congegno, mediante il quale la rotella, pur conservando il suo centro sul piano verticale passante per F, può fissarsi inclinato col suo piano, di un angolo costante α al detto piano verticale, angolo misurabile su di un quadrante graduato fissato al perno verticale H.

Osservando che allora la differenza delle ordinate Q, y dei punti corrispondenti delle due curve, la differenziale e l'integrale, è la tangente trigonometrica di un angolo che è la somma (o la differenza) dell'angolo α e dell'angolo θ che la rotella fa coll'asse delle x , e ponendo

$$\operatorname{tg} \alpha = m, \quad \operatorname{tg} \theta = y',$$

si riconosce che l'equazione differenziale che si viene a integrare è in tal caso della forma

$$(11) \quad y = \frac{m + y'}{my' - 1} + Q, \quad (m = \text{cost.})$$

che si riduce alla lineare (1) per $m = 0$.

Ma per tali altre equazioni più complicate, e per le applicazioni che vi si potranno riferire, sarà forse necessaria una trattazione speciale.

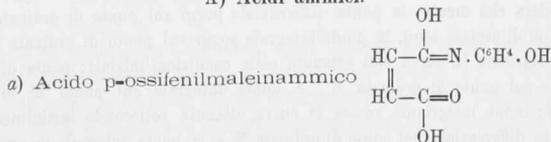
Chimica. — *Presenza dell'uranio in rocce italiane.* Nota del Socio R. NASINI e di F. AGENO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di p-aminofenoli* (1). Nota del Corrispondente ARNALDO PIUTTI.

PARTE SPERIMENTALE (2).

A) Acidi ammiaci.



Preparazione. — Mescolando, anche all'oscuro, soluzioni acetoniche di p-aminofenolo, ottenuto scomponendo il suo cloridrato coi carbonati o coi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

(2) La parte generale venne già pubblicata nel vol. XVII dei Rendiconti, pag. 635, Serie V.

bicarbonati alcalini, e di anidride maleica, si ottiene questo acido sempre colorato in bruno e mai di un bel giallo canarino come i corrispondenti derivati alcalici. Per ottenerlo tale bisogna procedere nel modo seguente:

La quantità che corrisponde ad un peso molecolare di anidride maleica (gr. 5) si scioglie nel benzolo anidro, in cui rimane indisciolto un po' di acido che accompagna quasi sempre l'anidride e la soluzione si filtra rapidamente in altra di solfito di p-amminofenolo (gr. 5-6), preparato di fresco per azione del solfito sodico sul cloridrato. Non occorre che tutto il solfito sia disciolto nell'acetone, poichè bisognerebbe a questo scopo impiegare una quantità eccessiva del solvente; anche se esso si trova in massima parte sospeso nella soluzione benzol-acetonica, finisce di sciogliersi colla prolungata ebollizione a ricadere e colla distillazione successiva al terzo, si ottiene un liquido limpido, colorato in giallo bruno, da cui col raffreddamento si depone l'acido maleinammico sotto forma di croste mammellonari o di rosette gialle pesanti, che si seccano nel vuoto e si conservano all'oscuro.

Proprietà. — Insolubile nell'acqua; pochissimo solubile, quasi insolubile nell'etere e nel benzolo; discretamente solubile, specialmente a caldo, nell'etere acetico, acetone e nell'alcool, da cui per evaporazione spontanea si depone in croste gialle, costituite da fini aghi, che fondono a 182°. Aggiungendo acqua calda alla soluzione alcoolica pure riscaldata, l'acido si depone col raffreddamento in prismetti giallo-verdastri, che imbruniscono alla luce. La soluzione acquoso-alcoolica trattata con qualche goccia di cloruro ferrico non dà, nè subito nè dopo molto tempo, alcuna colorazione.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2497; H²O gr. 0,105; CO² = gr. 0,5301.

II. Sostanza: gr. 0,2048; trattata col metodo Kjeldahl fornì una quantità di NH³ equivalente a cm³ 9,60 di NaOH $\frac{N}{10}$ = mgr. 13,44 di N.

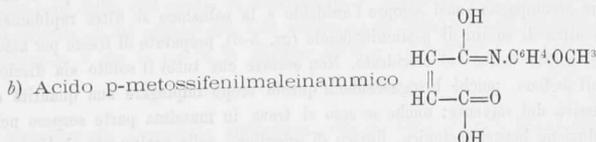
III. Sostanza: gr. 0,2139; NH³ equivalente a cm³ 11,1 di NaOH $\frac{N}{10}$ = mgr. 15,54 di N. Da cui in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per C ¹⁰ H ⁸ NO ⁴
	I	II	III	
C	57,89	—	—	57,97
H	4,67	—	—	4,35
N	—	6,56	6,70	6,76

Determinazione acidimetrica. — Si adopera come indicatore la fenoltaleina, ma anche con questa non si coglie esattamente il momento in cui avviene il cambiamento di colore.

Sostanza: gr. 0,2145; NaOH $\frac{N}{10}$ cm³ 10,8 = mgr. 43,2 di NaOH, da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalentente di neutralizzazione . . .	198,6	207



Preparazione. — Si depone, dopo qualche istante, sotto forma di un precipitato giallo-cromo, mescolando le soluzioni benzoliche di molecole uguali di anidride maleica (gr. 10, sciolti in gr. 100 di benzolo anidro) ed anisidina (gr. 12,55, sciolta in 150 gr. di benzolo anidro). Si nota un forte aumento di temperatura e durante l'aggiunta della soluzione benzolica dell'anidride in quella dell'amminofenolo si sviluppa una colorazione aranciata, che in breve scompare alla formazione del precipitato giallo. Questo si raccoglie alla pompa, si lava più volte con benzolo anidro e si scalda dai 60° ai 70°, sino a che non perde di peso. Rendimento 98,6 %.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo anche all'ebollizione, si scioglie a caldo nell'alcool da cui cristallizza in piccoli aghi giallo-canarino, diicroici, splendenti o in lunghi prismi gialli dotati di pleocroismo giallo-verdastro poco deciso, aventi una estinzione obliqua con angolo di circa 10°. Fondono dai 180° ai 181° in un liquido giallo da cui si sviluppano bolle gasose. Le soluzioni acquose forniscono col cloruro ferrico da principio una colorazione giallo-bruna che diventa a poco a poco violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,2342 di sostanza, fornirono gr. 0,1068 di H²O e gr. 0,5162 di CO².

II. Gr. 0,1992 dettero, col metodo Kjeldahl una quantità di NH³ corrispondente a cm³ 9,05 di NaOH $\frac{N}{10}$ = mgr. 12,67 di N.

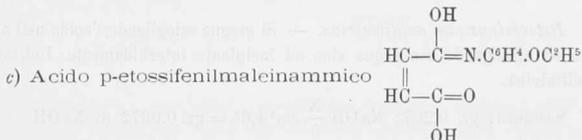
Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ¹¹ H ¹¹ NO ⁴
	I	II	
C	60,11	—	59,73
H	5,10	—	4,98
N	—	6,36	6,34

Determinazione acidimetrica. — Coll'indicatore fenolfталina: gr. 0,1931 di sostanza, richiesero 9,0 cm³ di $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10}$, corrispondente a gr. 0,036 di NaOH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	214,5	221



Preparazione. — Si ottiene come l'acido precedente, con notevole sviluppo di calore, mescolando soluzioni benzoliche di uguali molecole dei componenti. Con gr. 10 di anidride maleica sciolta in 80 gr. di benzolo anidro e gr. 14,1 di fenetidina disciolta in 150 gr. di benzolo, si ottengono gr. 23,7 di prodotto, cioè il 98,3 % della quantità teorica. Questo prodotto, ripetutamente lavato con benzolo, fonde dai 181° ai 182° imbrunendo, ma piccole quantità d'impurezze ne abbassano notevolmente il punto di fusione.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo e nell'acqua, poco solubile nell'etere; si scioglie bene a caldo nell'alcool, da cui cristallizza col raffreddamento in aghi gialli, sottilissimi, aggruppati a sfere, che occupano tutto il liquido per modo che si può capovolgere il bicchiere senza che fuoriesca. Può anche cristallizzare in lunghi prismi di un giallo-canarino, aggruppati a ciuffi, se la soluzione alcoolica si raffredda molto lentamente sotto una campana. Questi cristalli presentano un pleocroismo poco sensibile, estinzione inclinata formante un angolo di 19°-20°, uscita di una bisettrice con angolo degli assi ottici piuttosto grande. È ugualmente solubile nell'acetone, specie a caldo, e cristallizza da esso in mammelloni gialli formati da sottili aghi. La soluzione alcoolica dà col percloruro di ferro una colorazione giallo-bruna che a poco a poco diventa violetta, sino ad assumere una colorazione violetta intensa.

Analisi:

- I. Sostanza: gr. 0,2298; CO² = gr. 0,5205 ; H²O = gr. 0,1126.
- II. Sostanza: gr. 0,2291; CO² = gr. 0,5149 ; H²O = gr. 0,1184.
- III. Determinazione dell'azoto col metodo Kjeldahl: sostanza gr. 0,2022.

Iposolfito $\frac{\text{N}}{14}$ corrispondente all'eccesso di H²SO⁴ $\frac{\text{N}}{7}$ non saturato dall'NH³ svolta dalla sostanza = cm³ 11,9 corrispondente a mgr. 11,9 di N.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per C ¹² H ¹⁴ NO ⁴
	I	II	III	
C	61,33	61,29	—	61,23
H	5,44	5,78	—	5,54
N	—	—	5,88	5,96

Determinazione acidimetrica. — Si esegue sciogliendo l'acido nell'alcol puro ed allungando con acqua sino ad incipiente intorbidamento. Indicatore fenolfaleina.

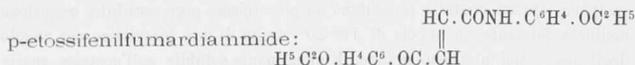
Sostanza: gr. 0,207; NaOH $\frac{N}{5}$ cm³ 4,65 = gr. 0,0372 di NaOH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	222,5	235

Azione del calore sulla soluzione alcoolica.

Facendo bollire a ricadere, anche per diverse ore, la soluzione di questo acido (p. 4) nell'alcool a 96° (p. 100), dalla soluzione piuttosto bruna, con successive concentrazioni, si ottiene quasi tutto l'acido inalterato. Se invece la soluzione alcoolica si scalda in autoclave dai 140° ai 150°, per 5-6 ore, dal liquido, non molto colorato, si ricava il 10-12% di una sostanza cristallizzata in minuti aghi bianchi, che fonde a 225° e che, mediante l'analisi, il peso molecolare ed il confronto con altra preparata direttamente per azione del calore sul fumarato acido di fenetidina, venne riconosciuta per:



Infatti:

- I. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,485 di CO² e gr. 0,108 di H²O.
- II. Gr. 140 di sostanza scomposta col metodo di Dumas fornirono cm³ 9,4 di N a 16° e 768 mm., ossia a 0° e 760 mm. cm³ 8,97 corrispondenti a mgr. 11,217 di azoto.

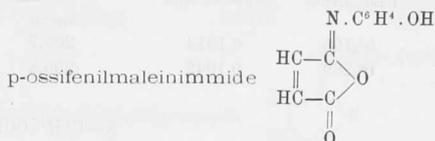
Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ²⁰ H ²² N ² O ⁴
	I	II	
C	68,18	—	67,80
H	6,18	—	6,22
N	—	8,01	7,96

Lo studio di questa diammidè è rimandata al capitolo delle diammidi.

B) Immidi.

Asimmetriche.



Preparazione. — L'acido p-ossifenilmaleinammico, seccato a 100°, si addiziona con venti volte il suo peso di acetone anidro e sette volte il peso di cloruro di acetile e la miscela si scalda a ricadere a b. m., sino a che tutto è disciolto. Quindi nello stesso recipiente, mantenuto caldo, si fa passare una corrente di aria secca, sino a che, allontanati l'acetone, l'eccesso del cloruro di acetile ed i prodotti secondari volatili che si formano nella reazione, ciò che richiede qualche ora, rimane un residuo bruno, cristallino, il quale disciolto a ricadere in poco alcool, depono col raffreddamento un prodotto gialletto che ricristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene perfettamente bianco.

Proprietà. — Questa immide è quasi insolubile nell'acqua, tanto fredda che bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui si depono col raffreddamento in cristallini aghiformi, riuniti a ciuffi o a rosette, che fondono dai 154° ai 155°.

Allungando la soluzione con acqua bollente non si intorbidata, ma a freddo l'immide si depono in prismetti bianchi pesanti. Nell'etere freddo è poco solubile, un po' di più nel caldo: per lenta evaporazione del solvente rimane sotto forma di prismetti bianchi opachi. In modo analogo si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è invece molto solubile anche a freddo, specie in questi due ultimi solventi.

Analisi:

Determinazione dell'azoto (metodo di Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2134; $\text{H}^{\circ}\text{SO}^{\circ} \frac{\text{N}}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca sviluppata: cm^3 11,3 = mgr. 15,82 di azoto.

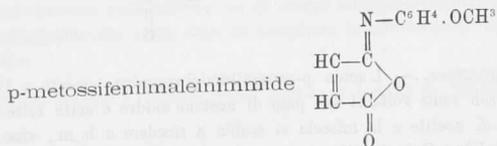
Ossia in 100 parti:

Trovato
N 7,41

Calcolato per $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{NO}^{\circ}$
7,40

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico; solvente: acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			trovato	calcolato
1,0187	0°,195	0,1914	203,7	189
1,3387	0°,260	0,1942	200,8	—



Preparazione. — Gr. 5 di acido p-metossifenilmaleinammico secco si mantengono a b. m. a refluxo con gr. 36 di acetone e gr. 15 di cloruro di acetile sino a che la soluzione è completa: quindi scaldando a leggero calore in corrente di aria secca, si eliminano il solvente, i reagenti, ed i prodotti secondari. Rimane così un residuo cristallino, colorato in verde-scuro, che raccolto alla pompa e lavato con poco alcool, diventa perfettamente bianco.

Proprietà. — Insolubile o quasi nell'acqua fredda e bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui col raffreddamento si riprende in una massa di cristalli incolori, tubulari allungati, con estinzione retta. Aggiungendo alla soluzione alcoolica acqua bollente sino a che incomincia l'intorbidamento, l'imide si depona in una massa di piccoli aghi, fusibili a 145°-146°. Nell'etere è poco solubile a freddo, un po' più a caldo; egualmente si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio, dai quali cristallizza in aghetti. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è solubilissimo anche a freddo e cristallizza da essi, in generale, meglio della imide precedente.

Analisi:

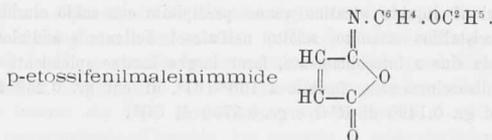
Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2490; $\text{H}^2\text{SO}^4 \frac{\text{N}}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca prodotta: cm^3 12,1 = mgr. 16,94.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{NO}^3$
N	6,78	6,89

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico). — Solvente acido acetico, costante = 39.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,088	0°,205	0,1849	210,9	203



Preparazione. — L'acido p-etossifenilmaleinammico, ben polverato e secco, si fa bollire a ricadere a b. m. con 15 volte il suo peso di acetone e 5 volte il peso di cloruro di acetile. Esso si scioglie a caldo nella miscela con colorito giallo, che alla fine dell'operazione tende al bruno. Se la soluzione si lascia a sè per qualche ora, diventa verde e per trasparenza di un bel rosso rubino: conviene perciò, non appena cessato il riscaldamento, eliminare i prodotti volatili con aria calda e secca, e lasciare poi per qualche tempo il residuo sulla calce viva nel vuoto. Si ottiene così un prodotto cristallino appena colorato in gialletto, che lavato con alcool freddo e raccolto alla pompa, cristallizza dall'alcool bollente in aghetti bianchissimi. Il rendimento è di circa il 95 % della quantità teorica.

Sostituendo l'ossicloruro di fosforo al cloruro di acetile si ha un rendimento di appena il 60 %, poichè l'acido p-etossifenilmaleinammico anidizzandosi a temperatura più alta dà luogo a formazione di prodotti secondari fortemente colorati. Ad ogni modo, anche in questo caso l'imide ottenuta ha gli stessi caratteri e la stessa composizione di quella preparata mediante il cloruro di acetile.

Proprietà. — Si presenta in cristalli incolori, allungati, tubulari, con estinzione retta. Con i solventi si comporta presso a poco come le due imidi precedenti. Un po' più solubile nell'acqua bollente; poco solubile nell'alcool freddo; molto nel caldo, da cui cristallizza in aghi di aspetto sericeo; nel solfuro e nel tetracloruro di carbonio è anche poco solubile a freddo; più solubile a caldo, dalle quali soluzioni cristallizza in sfere composte da sottilissimi aghi. Si scioglie abbastanza nell'etere; moltissimo nell'acetone, benzolo, etere acetico e cloroformio. Fonde a 127°.

Analisi:

Anche in questa imide le determinazioni di carbonio dettero risultati sempre inferiori al calcolato (C = 36,66, 56,89, 56,93, 56,08, 56,62); mentre per l'idrogeno (H = 4,59, 5,00, 5,05, 5,07, 5,23) erano invece soddisfacenti.

Quantunque il modo di formazione da una sostanza analizzata e le proprietà non lasciassero dubbi sulla sua composizione, pure ho voluto (avendone di essa più grande quantità delle precedenti) sottoporla all'idrogenazione, nella quale avrebbe dovuto dare il derivato succinico, da me alcuni anni fa descritto⁽¹⁾. Gr. 3 d'immide vennero perciò sciolti nell'alcool acquoso e addizionato con 20-25 volte il peso di amalgama di sodio al 5%. Dopo due giorni il liquido alcalino venne precipitato con acido cloridrico e il deposito cristallino ottenuto, sciolto nell'alcool bollente e addizionato con acqua calda sino a intorbidamento, fornì larghe lamine splendenti di acido p-tossifenilsuccinammico, fusibile a 160°-161°, di cui gr. 0,258 fornirono nell'analisi gr. 0,1490 di H²O e gr. 0,5750 di CO².

	Trovato	Calcolato per C ¹³ H ¹² NO ⁴
C	60,77	61,18
H	6,45	6,33

Dalle acque madri dell'acido, concentrate a b. m. e seccate nel vuoto, l'alcool estrae l'immide p-tossifenilsuccinammica, che cristallizza dall'alcool in prismi fusibili dai 154° ai 155°, formata evidentemente per disidratazione dell'acido ottenuto⁽²⁾.

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,8315 di sostanza richiesero per la saturazione c. c. 36 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrisp. a mgr. 144 di NaOH (indic. tornasole).

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	231	237

Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Gr. 0,211 di sostanza dettero l'NH³ necessaria a saturare c. c. 9,2 di H²SO⁴ $\frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 12,91 di azoto.

	Trovato	Calcolato per C ¹³ H ¹¹ NO ³
	6,11	6,45

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico, solvente: acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,0805	0°,19	0°,1759	221,8	217
1,2105	0°,36	0°,1714	227,5	—

(¹) Gazz. Chim. XXV, p. II, pag. 515.

(²) V. loc. cit. pag. 513.

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,269 di ac. p-etossifenilmaleinammico richiesero per la esatta neutralizzazione c.c. 12,4 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 49,6 di NaOH.

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	217	217

Azione degli alcali. — Non si scioglie nel carbonato sodico; nella soda acquosa si scioglie solo lentamente e l'acido cloridrico diluito precipita dalle soluzioni l'acido p-etossifenilmaleinammico da prima quasi bianco, ma che rapidamente diventa giallo. La soda alcoolica scioglie l'imide con colorito violetto intenso, che dopo poco scompare, precipitandosi il sale sodico dell'acido corrispondente all'imide. Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcoolica questa si colora in giallo e diluendo con acqua precipita l'acido p-etossifenilmaleinammico.

Azione degli acidi concentrati. — Scaldando l'imide con 50 volte il peso di acido cloridrico concentrato in tubo chiuso per un paio di ore a 150°, si ottiene un liquido giallo bruno che svaporato a b. m. cede all'acqua fredda del cloridrato di p-ammidofenolo che si riconosce scomponendolo con carbonato sodico e determinando punto di fusione e caratteri. La porzione insolubile nell'acqua fredda, cristallizzata dalla bollente, è costituita da acido fumarico sublimabile a 200° e che dà coll'idrato di bario il caratteristico fumarato.

Azione dell'etilato sodico. — All'etilato sodico preparato aggiungendo alcool assoluto al sodio polverizzato nello xilolo anidro, vennero aggiunti gr. 0,77 d'imide, agitato il tutto per due ore, indi precipitato con etere anidro, raccolto e lavato il prodotto nell'apparecchio altrove da me descritto (1). Si presentava di color violetto roseo, alquanto solubile nell'alcool assoluto con colorazione violetta.

Analisi:

- I. Gr. 0,1808 di sostanza fornirono (col metodo Kjeldahl) l' NH^3 necessaria a saturare c.c. 5,6 di $H^2SO^4 \frac{N}{10}$, ossia mgr. 7,86 di azoto.
- II. Gr. 0,2301 di sostanza dettero l' NH^3 occorrente a saturare c.c. 7,7 di $H^2SO^4 \frac{N}{10}$, ossia mgr. 10,81 di azoto.
- III. Gr. 0,2411 di sostanza, dettero gr. 0,5191 di CO^2 e gr. 0,1199 di H^2O .

	Trovato			Calcolato per $C^{14}H^{16}NO^4Na$
	I	I	III	
C	—	—	58,72	58,94
H	—	—	5,52	5,61
N	4,34	4,69	—	4,91

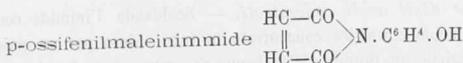
(1) V. Gazz. Chim., vol. XXXVI, p. II (1906), pag. 725.

Trattando con la quantità calcolata di acido solforico il prodotto ottenuto per azione dell'etilato sodico, si ebbe una polvere rosso-bruna, che dette all'analisi i seguenti risultati:

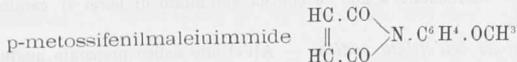
- I. Gr. 0,2210 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l'NH³ corrispondente a mgr. 11,37 di azoto.
 II. Gr. 0,2241 di sostanza dettero gr. 0,5224 di CO² e gr. 0,1270 di H²O.

	Trovato		Calcolato per C ⁴ H ⁷ NO ⁴
	I	II	
C	—	63,57	63,87
H	—	6,33	6,46
N	5,14	—	5,32

b) Immidi simmetriche.



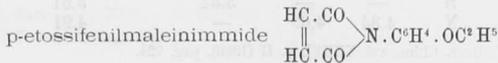
Per quanti tentativi siano stati fatti per ottenere cogli indicati metodi questo derivato del p-amminofenolo, esso non si è potuto preparare. Si sono ottenuti invece i derivati alchilici seguenti:



Preparazione. — Si è preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido p-metossifenilmaleinammico sciolto in toluolo. Gr. uno dell'acido con gr. 6 di anidride fosforica e gr. 33 di toluolo secco si mantengono alla ebollizione, a ricadere, per circa tre ore. Il liquido separato per filtrazione vien distillato per scacciare il solvente ed il residuo, per cristallizzare dall'acetone e poi dall'etere, dà una sostanza gialla fusibile a 138°, ma che per ulteriore purificazione fonde invece a 148°,5.

Proprietà. — Si presenta in forma di aghetti sottilissimi e assai leggeri; accanto a questi però si trovano anche squamette di colore biancastro che fondono ad una temperatura un po' più bassa, 145°-146°, che corrisponde alla temperatura di fusione dell'imide p-metossifenilmaleica bianca, precedentemente descritta. Separati meccanicamente gli aghetti gialli, se ne determina il peso molecolare col metodo crioscopico, in soluzione di acido acetico:

Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato	Calcolato per C ¹³ H ⁹ O ² N
0,613	0°12	0,1957	199,3	203,08



Preparazione. — Si ottiene tanto per sublimazione dell'acido ammico corrispondente quanto per azione su di esso dell'anidride fosforica. Nel primo caso si operò in corrente di anidride carbonica secca per evitare resinificazioni, e la sublimazione cominciò a circa 145°. Il riscaldamento fu mantenuto per lungo tempo a 170°-180° e si ottenne un rendimento di gr. 0,25 a 0,45 di immede gialla sublimata per ogni grammo di acido. La stessa sostanza gialla col punto di fusione 134°-135° si ottiene anche per trattamento dell'acido ammico in soluzione di toluolo con anidride fosforica, scaldando a lungo a b. m. Essa cristallizza per concentrazione della soluzione toluolica, liberata dall'acido ammico che non ha reagito, mediante soluzione acquosa di carbonato sodico.

Proprietà. — Si presenta in aghetti gialli fusibili a 134°-135°. Esaminati al microscopio polarizzante tanto i cristalli ottenuti dall'immede sublimata, quanto quelli avuti per cristallizzazione dall'acido acetico dell'immede preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido ammico, presentano gli stessi caratteri. Sono tubulari o prismatici fortemente allungati con estinzione retta rispetto alla direzione d'allungamento, mostrano un intenso pleocroismo giallo-canarino, scuro nella direzione normale a quella d'allungamento e giallo-chiarissimo, quasi incolore, nell'altra. È molto solubile nell'acido acetico, nell'etere, cloroformio, benzolo, xilolo ed etere acetico. Le soluzioni sono colorate in giallo e per lenta evaporazione abbandonano l'immede in cristalli gialli. Si scioglie a stento nell'idrato potassico acquoso od alcoolico, più facilmente a caldo, dando soluzioni pressochè incolore, dalle quali, mediante acido cloridrico, precipita l'acido ammico col punto di fusione 178°. Coll'etilato sodico si comporta diversamente dall'immede bianca, assumendo colorazione rossa poco intensa e sciogliendosi, dopo lunga agitazione, in un liquido giallo.

Analisi elementare:

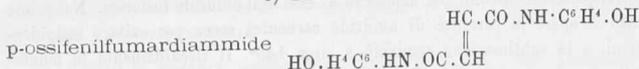
- I. Gr. 0,1844 di sostanza dettero gr. 0,4453 di CO² e gr. 0,0895 di H²O.
 II. Gr. 0,1858 di sostanza dettero c.c. 10,0 di azoto alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 16°, cioè mgr. 11,97 di azoto.

	Trovato		Calcolato per C ¹² H ¹¹ N ³
	I	II	
C	65,86	—	63,32
H	5,30	—	5,43
N	—	6,44	6,25

Determinazione del peso molecolare. — Fu eseguita in soluzione di acido acetico.

	Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato	P. M. calc.
I.	0,6731	0°,115	0,1708	228,3	217
II.	1,495	0°,263	0,1760	221,6	225

C) **Diammidi.**



a) *Forma bianca*

Per prolungato riscaldamento intorno a 200° del fumarato acido di p-amminofenolo, in corrente di anidride carbonica, si ottiene una massa da cui per purificazione dall'alcool si ricava una sostanza bianchiccia che riscaldata imbrunisce verso 220° senza fondere nemmeno a 250°. Cristallizzata dall'acido acetico si separa nella forma gialla. L'analisi della sostanza bianca dà risultati corrispondenti alla formola della diammide p-ossifenilfumarica.

Analisi:

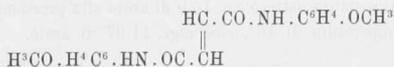
I. Gr. 0,2536 di sostanza dettero gr. 0,5999 di CO² e gr. 0,1060 di H²O.
 II. Gr. 0,1684 di sostanza trattati, col metodo Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.c. 11,4 di H²SO⁴ $\frac{N}{10}$.

	Trovato		Calcolato per C ¹⁶ H ¹⁴ N ² O ⁴
	I	II	
C	64,52	—	64,38
H	4,67	—	4,74
N	—	9,47	9,41

b) *Forma gialla.*

Venne ottenuta sciogliendo l'imide bianca nell'acido acetico e lasciandola cristallizzare da questo solvente. Presenta tutte le proprietà della corrispondente imide bianca, differendone solo per il colore.

p-metossifenilfumardiammide



a) *Forma bianca.*

Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore intorno a 200° sino a quasi completa fusione della massa, si ottiene un prodotto appena colorato che, ripreso con alcool, lascia indisciolta una sostanza biancastra. Questa, sciolta in molto alcool a ricadere, depone per raffreddamento una polvere bianca fusibile a 215°-216°.

La stessa diammide col punto di fusione 215°-216° fu ottenuta per azione a caldo dell'anidride maleica sulla p-anisidina senza solvente. Scal-

dando anidride maleica e p-anisidina nel rapporto di una molecola della prima per due della seconda, alla temperatura di circa 150° e per la durata di tre ore, si poté notare uno sviluppo di acqua nello stesso tempo che la massa si colorava in bruno. Ripresa questa con alcool, si ebbe la diammido bianca cristallina, fusibile a 216°.

Fu sperimentata anche l'azione del cloruro di fumarile sulla p-anisidina allo scopo di ottenere un prodotto corrispondente a quello sopra descritto o di arrivare contemporaneamente all'acido fumarammico, ma colle reazioni fatte non fu possibile averlo; si ottenne invece una piccola quantità dell'acido maleinammico corrispondente e sostanze gialle che presentavano talvolta un peso molecolare superiore a quello delle diammidi. La diammido, fusibile a 215°-216°, si mostra insolubile nell'acqua, quasi insolubile in etere ed in benzolo; poco solubile in alcool e cloroformio; facilmente solubile in acido acetico, dalle cui soluzioni, come pure da quelle di altri acidi grassi (propionico, butirrico, valerianico), si separa colorata in giallo, ma collo stesso punto di fusione e con la stessa solubilità della bianca. Tutte e due per azione a caldo di idrati alcalini liberano p-anisidina, ed analizzati danno gli stessi risultati, corrispondenti alla formola della diammido p-metossifenil-fumarica.

La diammido bianca, ottenuta per fusione dell'anidride maleica, coll'anisidina si presenta in tavolette esili, molto allungate, con splendore setaceo ed estinzione retta.

Analisi:

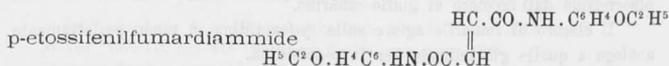
I. Gr. 0,1606 di sostanza dettero gr. 0,3906 di CO² e gr. 0,0844 di H²O.

II. Gr. 0,2704 di sostanza, trattati col metodo di Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.e. 23,10 di H²SO⁴ $\frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 23,1 di azoto.

	Trovato		Calcolato per C ⁸ H ⁸ N ² O ⁴
	I	II	
C	66,31	—	66,20
H	5,83	—	5,57
N	—	8,54	8,60

b) *Forma gialla.*

Si ottiene, come già si è accennato, per cristallizzazione dalle soluzioni della forma bianca negli acidi della serie grassa. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce solo per il colore e per l'aspetto. Sembra infatti amorfa, ed anche al microscopio non si risolve in cristalli.



a) *Forma bianca.*

Analogamente alla precedente, la diammido p-tossifenilfumarica fu ottenuta tanto per riscaldamento del fumarato neutro, che per riscaldamento dell'anidride maleica con la p-fenetidina. Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore, alla temperatura di circa 150°, si osserva svolgimento di vapor d'acqua e rimane una massa un po' colorata che viene trattata a ricadere con poco alcool per asportare la massima parte delle sostanze resinose. Il prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta sotto forma di una polvere bianca microcristallina fusibile a 223°. Il rendimento è del 60 %. La stessa diammido si ottiene scaldando l'anidride maleica e la p-fenetidina alla temperatura di 185°-200°, come pure scaldando in autoclave a circa 150° per quattro ore l'ac. p-tossifenilmaleinammico sciolto in alcool assoluto.

Presenta un aspetto terroso, ed al microscopio si risolve in una quantità di aghetti incolori ad estinzione retta. È insolubile in acqua ed etere, un po' solubile in alcool a caldo, nel benzolo e nel cloroformio; si scioglie molto facilmente in acido acetico colorando la soluzione in giallo-scuro. Da quest'ultima soluzione si separano piccolissime squamette gialle che hanno lo stesso punto di fusione della sostanza bianca e la stessa trasformazione avviene usando gli omologhi superiori dell'acido acetico, come pure triturando la diammido bianca in un mortaio; occorre qualche tempo perchè si manifesti il color giallo.

Analisi:

I. Gr. 0,2152 di sostanza dettero gr. 0,5314 di CO² e gr. 0,1174 di H²O.

II. Gr. 0,2154 di sostanza, trattati col metodo Kjeldahl, diedero tanta ammoniaca da saturare c.c. 16,9 di H²SO⁴ $\frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 16,9 di azoto.

	Trovato		Calcolato per C ¹⁰ H ¹² N ² O ⁴
	I	II	
C	67,35	—	67,74
H	6,10	—	6,27
N	—	7,67	7,93

b) *Forma gialla.*

La diammido gialla si ha ogni qualvolta si cristallizza la bianca sopra descritta dall'acido acetico o dai suoi omologhi. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce soltanto per il colore e per l'aspetto, presentandosi in tavolette gialle a contorno irregolare e seghettato con vivo pleocroismo dall'incolore al giallo-canarino.

Il cloruro di fumarile agisce sulla p-fenetidina in modo perfettamente analogo a quello già indicato per la p-anisidina.