

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



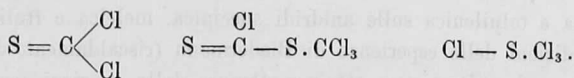
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

accorda nè con ciò che da molto tempo aveva osservato il Brühl, cioè che i polimeri hanno sempre un potere rifrangente maggiore di quello della combinazione più semplice, nè con ciò che aveva osservato il Nasini che l'accumularsi dello zolfo nella molecola produce una esaltazione nel potere rifrangente e dispersivo. E nemmeno si può spiegare questa diminuzione basandosi sulle formule di struttura, giacchè nel polimero del tiofosgene o etere metilico dell'acido percloroditioformico uno degli atomi di zolfo si trova nelle stesse condizioni che nel tiofosgene ($C = S$), e l'altro in quelle in cui si trova nel percloro metilmercaptano:



« Sarebbe quindi da aspettarsi che ciascun atomo di zolfo conservasse il suo valore. Il potere rifrangente del tiofosgene polimero dovrebbe risultare dalla somma dei poteri rifrangenti del tiofosgene e del perclorometilmercaptano con eliminazione del valore che spetta a due atomi di cloro: invece si ha un valore assai diverso: infatti per la formula n si calcolerebbe 79.53 invece di 76.62: per la formula n^2 45.52 invece di 43.94. Tutto considerato la formula proposta dal Rathke non sembra andare molto d'accordo coi dati ottici; ma d'altra parte dato che il composto è senza dubbio bimolecolare, non si può immaginare nessuna formula che si accordi con le esperienze ottiche, a meno che non si ricorra ad una formula a catena chiusa, giacchè, come è noto nel tiofene lo zolfo ha un potere rifrangente assai minore che nei solfuri ».

Chimica. — *Sopra l'azione delle ortodiammine aromatiche su alcune anidridi di acidi bibasici* ⁽¹⁾. Nota di F. ANDERLINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Fino dal 1876 il Biedermann pubblicò in una breve Nota ⁽²⁾ *Sull'azione dell'acido succinico, del cloruro di succinile*, e fa cenno anche dell'anidride succinica, sopra la metafenilendiammina (p. f. 140°) e descrive un prodotto di condensazione formatosi per eliminazione di due molecole di acqua.

« Lo stesso autore nel 1877 espose ⁽³⁾ il risultato delle sue ricerche *Sull'azione dell'anidride ftalica sopra alcune diammine aromatiche*, dimostrando che possono originarsi vari prodotti di condensazione a seconda che entrano in reazione una o più molecole dell'anidride con eliminazione di una o più molecole d'acqua.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Padova.

⁽²⁾ Ber. d. d. chem. G. IX, 1168.

⁽³⁾ Ber. d. d. chem. G. X, 1160.

« In uno studio sulla cantaridina (ritenuta come l'anidride di un acido bibasico, benchè probabilmente a torto) riferii sull'azione di questa sostanza colle diammine (1).

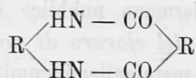
« Siccome il risultato delle mie esperienze di allora non mi permise di veder chiaro in modo da poterne ricavare utili illazioni per mancanza di confronti, mi proposi di studiare con qualche dettaglio le reazioni che intervengono fra le anidridi d'acidi bibasici, ed estenderle a quelle di natura lattonica, colle diammine.

« In questa prima Nota riferisco intorno all'azione delle due orto-diammine fenilenica e toluilenica sulle anidridi succinica, meleica e ftalica.

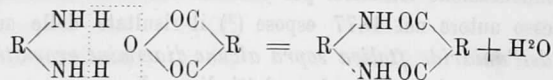
« Le condizioni delle esperienze di Biedermann (riscaldamento delle sostanze secche) sembrandomi poco atte per ottenere delle reazioni semplici e di poterne seguire l'andamento, ne cercai altre più rispondenti. A tale scopo determinai di far intervenire un menstruo inerte ed anidro per mettere le sostanze reagenti a contatto ed evitare, per quanto era possibile, il sussidio dell'azione violenta di una temperatura elevata. Trovai che il benzolo puro si prestava bene a ciò anche per la sua azione solvente sulle anidridi (2) e sulle basi diamminiche.

« Allorquando si mescolano le soluzioni benzoliche fredde di quantità equimolecolari delle due basi e delle anidridi sopraccennate si formano dei precipitati, immediatamente o dopo qualche istante, costituiti dai prodotti di addizione. Tali corpi per l'azione degli acidi e delle basi vengono scissi con separazione dell'acido corrispondente all'anidride o della base che vi è contenuta. Sono insolubili o quasi nel benzolo freddo, solubili nell'alcole di comune concentrazione e nell'acqua, anzi qualcuno è deliquescente. Abbandonate a sè le soluzioni si alterano con formazione di prodotti incristallizzabili colorati in bruno o giallo.

« Scaldati talora anche sotto i 100°, nel benzolo stesso, perdono una molecola di acqua e si formano dei prodotti di condensazione i quali si possono rappresentare schematicamente colla formola



giusta la equazione seguente:



(1) Acc. dei Lincei, vol. I, 2° sem. 1892, p. 223. — Gazz. chim., XXIII, 128.

(2) Non mi fu dato di trovare cenno intorno alla solubilità nel benzolo delle anidridi succinica, maleica, ftalica ed altre. La maleica è solubilissima anche a freddo e ciò permette di ottenerla affatto esente dal corrispondente acido, cosa non facile con altri mezzi. Le altre sono meno solubili a freddo, in ogni modo molto più degli acidi, per cui trovai molto vantaggiosa questa via per la loro depurazione.

Quelli finora da me preparati sono cristallizzabili, inalterabili all'aria, quando sono secchi, non così le loro soluzioni, presentano dei punti di fusione con decomposizione per eliminazione di prodotti gassosi ed il residuo per lo più assume struttura cristallina con punto di fusione diverso. Sono solubili nei carbonati alcalini, precipitano col nitrato d'argento in soluzione ammoniacale e reagiscono coll'anidride acetica dando dei composti cristallizzabili.

Azione della o-fenilendiammina sull'anidride succinica.

Prodotto d'addizione.

« Dal miscuglio delle soluzioni benziniche fredde della o-fenilendiammina coll'anidride succinica si separò un precipitato bianco, fioccoso, amorfo che venne raccolto su di un filtro, lavato con benzina tiepida e rapidamente fatto seccare nel vuoto. Essendo eccessivamente solubile negli alcoli metilico ed etilico e nell'acqua ho dovuto rinunciare ad una ulteriore depurazione essendo d'altra parte facilmente decomponibile pel calore. Benchè impiegassi materie prime molto pure, tuttavia all'analisi diede un numero, rappresentante il carbonio, superiore a quello richiesto dalla teoria. Ciò è probabile che dipenda dalla difficoltà di eliminare completamente il benzolo anche per un prolungato soggiorno nel vuoto accanto all'acido solforico e alla paraffina. Dopo dieci giorni di tale soggiorno diede all'analisi i numeri seguenti:

gr. 0,2894 di sostanza fornirono gr. 0,6184 di CO² e gr. 0,1548 di H²O.

« In 100 parti:

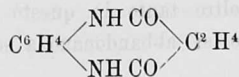
	trovato	calcolato per C ⁶ H ⁴ (NH ²) ² .C ² H ⁴ O ²
C	58,27	57,69
H	5,94	5,76

« In tubo capillare a circa 50° si rammollisce a 80°, incomincia a gonfiarsi, e più oltre svolge bolle gassose. Abbandonato all'aria ne attira rapidamente l'umidità e si converte in una massa gommosa traslucida.

Prodotto di condensazione.

« Bollendo la sostanza precedente con alcoole assoluto o più semplicemente nel benzolo in cui si produsse, e poi distillando fino a secco, si ottiene un residuo che fatto cristallizzare dall'alcoole prima e poi dall'acqua si separa da questa in squame madreperlacee, col punto di fusione costante a 237° con rapida decomposizione per svolgimento di bolle gasose.

« Questo composto è la o-fenilensuccinildiimide colla cui formola



concordano i risultati numerici dell'analisi seguente:

I gr. 0,1361 di sostanza diedero gr. 0,3150 di CO² e gr. 0,0670 di H²O.

II gr. 0,1215 di sostanza diedero c. c. 15,3 di N misurato a 15° e 765^{mm} pressione.

	trovato		calcolato per C ¹⁰ H ¹⁰ O ² N ²
	I	II	
C	63,12	—	63,15
H	5,48	—	5,26
N	—	14,76	14,73

* Solubile nell'acqua calda, poco nella fredda, solubile negli alcoli metilico ed etilico, insolubile nell'etere e benzolo.

o-Fenilendiammina con anidride maleica.

Prodotto di addizione.

* Il miscuglio fatto colle soluzioni fredde di o-fenilendiammina coll'anidride maleica si conserva limpido per qualche istante, solo assume una tinta gialla, e dopo poco si separa ad un tratto un precipitato giallo, amorfo, fiocoso, il quale abbandonato in seno al liquido assume dopo qualche ora a freddo, più rapidamente a dolce calore, una bella tinta rosso ranciata diventando cristallino. Raccolto su di un filtro e liberato dal benzolo venne sciolto in una piccola quantità di alcole caldo dal quale si depositò pel raffreddamento in cristallini brillanti di un bel giallo vivo, col punto di fusione 124°-125° con viva decomposizione.

I gr. 0,2229 di sostanza hanno dato gr. 0,4754 di CO² e gr. 0,0988 di H²O.

II gr. 0,1088 di sostanza hanno dato c. c. 12,3 di N misurati a 16° e 760^{mm}.

* In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ¹⁰ H ¹⁰ O ² N ²
	I	II	
C	58,16	—	58,25
H	4,92	—	4,15
N	—	13,65	13,59

* In confronto degli altri questo corpo è relativamente più stabile perchè scaldato fino all'ebullizione nel benzolo, nel quale è quasi insolubile, e nell'alcole non si modifica sensibilmente. È solubile nell'acqua dalla quale non si può ottenere cristallizzato ed inoltre tanto in questo veicolo che nell'alcole si altera resinificandosi quando si abbandonano a se stesse le soluzioni per qualche giorno.

Prodotto di condensazione.

« La eliminazione di acqua dal corpo precedente fu effettuata scaldandolo nell'alcole assoluto. Una parte della sostanza entrò in soluzione formando un liquido giallo: pel raffreddamento si depositano dei fiocchi gialli formati da cristallini microscopici che, raccolti su di un filtro e seccati, furono aggiunti alla massa rimasta aderente alle pareti del recipiente in cui fu effettuato il riscaldamento, ed il tutto portato in soluzione nell'alcole metilico formando una soluzione colorata in giallo, che per l'azione del carbone animale sbiadì molto e pel raffreddamento lasciò deporre dei cristallini giallo-pallidi, il cui punto di fusione è a 240° con decomposizione. Una determinazione di nitrogeno mi diede numeri che sembrano accennare ad un prodotto di condensazione complicato.

« Del liquido giallo separato dal precedente corpo riuscii ad isolarne un altro cristallino che fondeva intorno a 168°, ma che non ho potuto analizzare finora perchè ottenuto in troppo esigua quantità.

o-Fenilendiammina con anidride ftalica.

Prodotto di addizione.

« Il prodotto di addizione che fu preparato, come i precedenti, venne fatto cristallizzare dall'alcole caldo. Dopo qualche ricristallizzazione si ottiene sotto forma di una massa cristallina leggera voluminosa con una tinta gialla pallida. Fonde a 144°-145° con viva decomposizione ed abbrunamento.

« L'analisi diede numeri concordanti colla formola $C^6H^4(NH^2)^2 \cdot C^8H^4O^3$ gr. 0,1839 di sostanza diedero gr. 0,4416 di CO^2 . gr. 0,0816 di H^2O .

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{12}O^3N^2$
C	65,48	65,62
H	4,93	4,68

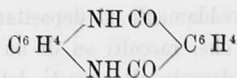
« Questa sostanza è la meno solubile delle congeneri nell'acqua, in essa si scioglie a caldo e si separa a freddo cristallizzata in squame gialle che presentano un punto diverso di fusione. La soluzione acquosa inoltre si altera facilmente e in poche ore. Cristallizzata dall'alcole si ottiene in aghetti microscopici di un giallo assai pallido.

Prodotto di condensazione.

« La o-fenilnftalildiamide, che è il prodotto di condensazione corrispondente al corpo ora descritto, si ottiene bollendo questo nell'alcole assoluto in apparato a ricadere. Dopo circa un'ora e mezza di bollitura si separano degli aghi bianchi, dal liquido ingiallito ancor bollente, che aumentano rapida-

mente ed allora in pochi minuti la trasformazione è completa. Procedendo in tal modo si ottiene ad un tratto la sostanza pura, o tutto al più è necessaria una nuova cristallizzazione dall'alcole.

* La formola



che spetta a questo corpo è appoggiata sull'analisi seguente:

I gr. 0,1608 di sostanza diedero gr. 0,4158 di CO^2 e gr. 0,0640 di H^2O .
 II gr. 0,1640 di sostanza diedero c. c. 16 di N misurato a 14° e 760^{mm} press.

* In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$
	I	II	
C	70,52	—	70,59
H	4,42	—	4,20
N	—	11,39	11,34

* La o-fenilentalildiamide è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole bollente nel quale non si scioglie che dopo prolungata ebullizione specialmente quando i cristalli hanno un certo sviluppo. Il punto di fusione è a 278° con decomposizione.

Azione della o-toluilendiammina sull'anidride succinica.

Prodotto di addizione.

* Le soluzioni fredde di o-toluilendiammina e di anidride succinica nel benzolo danno luogo alla separazione di un precipitato bianco che, raccolto su di un filtro lavato con benzolo tiepido e poi rapidamente seccato nel vuoto, forma una massa leggera molto igroscopica e che attirando l'umidità si converte in una massa amorfa trasparente. In tubo capillare si decompone intorno a 90° . Riesce difficile eliminare tutto il benzolo nel vuoto accanto alla paraffina e all'acido solforico e perciò il numero che rappresenta il carbonio è superiore al richiesto dalla teoria come lo dimostra l'analisi seguente:

gr. 0,1315 di sostanza diedero gr. 0,2948 di CO^2 e gr. 0,0740 di H^2O .

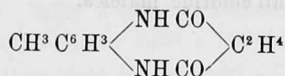
* In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)^2.\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$
C	61,14	59,45
H	6,25	6,30

* Non riescii a far cristallizzare questo corpo per la sua eccessiva solubilità negli alcoli, metilico, etilico e nell'acqua, mentre è insolubile nel benzolo ed eteri del petrolio.

Prodotto di condensazione.

« Distillando fino a secco il benzolo, nel cui seno si è formato il corpo precedente, e mantenendolo per qualche minuto nell'acqua bollente si ottiene un residuo che ripreso con poco alcole bollente, da questo si separano dei cristalli, che, dopo una o due ricristallizzazioni, si presentano aggruppati in squame bianche di una bella lucentezza madreperlacea con punto di fusione costante a 185°-186° con decomposizione per svolgimento di gas. L'analisi fornì numeri che concordano colla formola



quali la ortotoluilensuccinildiamide richiede:

I gr. 0,1351 di sostanza diedero gr. 0,3186 di CO² e gr. 0,0748 di H²O.

II gr. 0,1049 di sostanza diedero c. c. 12,6 di N misurato a 16° e 759^{mm} di press.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ¹¹ H ¹² O ² N ²
	I	II	
C	64,31		64,70
H	6,15		5,88
N	—	13,87	13,72

• La o-toluilensuccinildiamide è solubile nell'acqua calda, poco nella fredda molto solubile nell'alcole caldo, insolubile quasi nel benzolo.

o-Toluilendiammina con anidride maleica.

Prodotto di addizione.

« Procedendo come ho descritto nel caso dell'anidride succinica, dal miscuglio delle soluzioni di anidride maleica e o-toluilendiammina ottenni un precipitato di un bel colore giallo vivo. Anche questo ho dovuto rinunciare a farlo cristallizzare per le stesse ragioni addotte per l'analogo corpo ottenuto coll'anidride succinica. Così pure il numero fornito da una prima analisi (I) dopo 11 giorni che fu abbandonato nel vuoto accanto alla paraffina ad acido solforico e ripetutamente verificata la costanza del peso, fu trovato troppo alto. La II analisi venne eseguita dopo una nuova triturazione ed un soggiorno nel vuoto mantenuto costantemente per circa un mese.

I gr. 0,1024 di sostanza diedero gr. 0,2316 di CO² e gr. 0,0520 di H²O.

II gr. 0,1049 di sostanza diedero gr. 0,2324 di CO² e gr. 0,0526 di H²O.

* In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)^2\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2$
	I	II	
C	61,68	60,42	60,00
H	5,64	5,56	5,45

* Non mi riuscì di isolare il prodotto di condensazione semplice in causa delle stesse difficoltà incontrate a separarlo dalle sostanze amorfe e colorate che l'accompagnano come venne già segnalato a proposito dell'azione della fenilendiammina sull'anidride maleica.

o-Toluilendiammina con anidride ftalica.

Prodotto di addizione.

* Ottenuto secondo il noto metodo il prodotto di addizione della o-toluilendiammina coll'anidride ftalica si presenta sotto forma di una polvere cristallina bianca, solubile nell'acqua e nell'alcole, dal quale venne fatto cristallizzare. Seccato nel vuoto sull'acido solforico fornì all'analisi dei numeri sufficientemente concordanti colla formola $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)^2\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{O}$. gr. 0,1377 di sostanza diedero gr. 0,3348 di CO^2 e gr. 0,0690 di H^2O .

* In 100 parti:

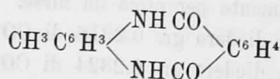
	trovato		calcolato per $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{N}^2$
	C	H	
C	66,31		66,66
H	5,56		5,18

* Dall'alcole questo corpo cristallizza in aghi microscopici bianchi che si decompongono intorno a 90° con sviluppo di gas. È solubile nell'acqua, insolubile nel benzolo. Da questo si ottiene il

Prodotto di condensazione

facendolo bollire nel benzolo fin che assume una tinta gialla. Distillando tutto il benzolo ed il residuo ripreso con poco alcole caldo da questo si separano pel raffreddamento dei cristalli aghiformi, lunghi e sottilissimi. Ricristallizzato dall'alcole si ottiene sotto forma di una massa cristallina assai voluminosa di un bel giallo di solfo, molto leggiera.

* I numeri risultanti dell'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola



che è quella della o-toluilenftalidiamide.

I gr. 0,1342 di sostanza diedero gs. 0,3502 di CO² e gr. 0,0618 di H²O.

II gr. 0,0836 di sostanza diedero c. c. 8 di N misurato a 14° e 759^{mm} di press.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ¹⁵ H ¹² O ² N ²
	I	II	
C	71,16	—	71,42
H	5,19	—	4,76
N	—	11,10	11,11

« Il punto di fusione della o-toluilenftalidiamide, non si presenta netto, essa incomincia a rammollirsi a 140°, a 170° si gonfia svolgendo gas e sulle pareti del tubo capillare resta una sostanza solida che fonde intorno a 230° in un liquido giallo ».

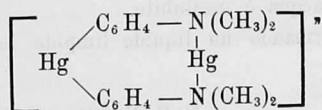
Chimica. — *Sopra alcuni sali della fenilidrazina e dell'α-metilfenilidrazina.* Nota di SIRO GRIMALDI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Basi mercuriammoniche derivate dalla dimetilnilina.* Nota di L. PESCI, presentata a nome del Corrispondente G. CIAMICIAN.

I.

« Facendo reagire l'ossido di mercurio sopra l'acetato di dimetilnilina, oppure trattando l'acetato mercurico con dimetilnilina, si ottiene un prodotto cristallino il quale rappresenta l'acetato di un diammonio complesso corrispondente alla formola



« Le esperienze che verrò man mano esponendo dimostrano difatti che in questo radicale vi hanno due atomi di mercurio, i quali occupano posti ben distinti in quanto l'uno di essi trovasi legato ai due atomi di azoto e funziona come il mercurio de' composti mercuriammonici, mentre l'altro atomo