

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

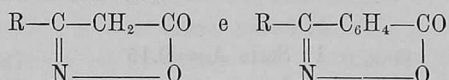
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

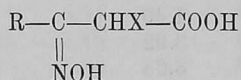
1894

Chimica. — *Sulla stabilità delle immidi succiniche sostituite nell'azoto* (1). Nota di A. MIOLATI e E. LONGO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

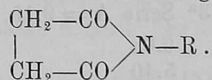
« Nelle loro ricerche sulla stabilità e sulle condizioni di esistenza delle anidridi interne di acidi ossimmidici A. Hantzsch ed A. Miolati (2) hanno dimostrato che mentre le anidridi



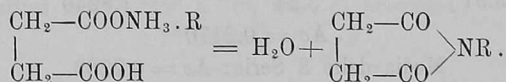
a seconda del radicale R sono più o meno stabili, le anidridi che dovrebbero derivare dagli acidi



non esistono almeno nei casi finora noti. L'azione dei radicali alcoolici sulla stabilità dell'anello risultava quindi dipendere non solo dalla loro natura, ma anche dalla posizione che avevano nella molecola. In quella della succinimide si possono pure introdurre i gruppi alcoolici in due posizioni differenti sostituendo, cioè, con essi o l'idrogeno dell'azoto o quello di un carbonio. Si volle vedere se anche in questo caso la diversa posizione dei gruppi sostituenti avesse una influenza diversa sulla stabilità del nucleo, e si determinò, perciò, col metodo descritto in una Nota precedente, la velocità di decomposizione di una serie di immide della formola generale



« I metodi di preparazione di queste immidi potevano essere diversi: o si introduceva il gruppo alcoolico nella succinimide, per l'azione del ioduro alchilico sul sale sodico della succinimide stessa, o si distillava il succinato acido dell'ammina

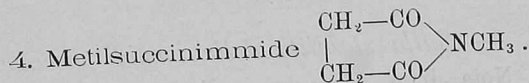


A seconda della maggiore o minore opportunità venne adottato o l'uno o l'altro metodo.

« Qui sotto sono riferiti i dati finora ottenuti.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Università di Roma. 2ª comunicazione di A. Miolati, *Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici*. Vedi questi Rendiconti. Vol. III, 1º sem., pag. 515.

(2) Gazz. chim. Ital. XXIII, 8, 79. Berl. Berichte XXVI, 1689.



« Preparata da Menshutkin (1) per distillazione del succinato di metilammina, e da Brendt e Boeddingshous (2) destillando l'acido metilsuccinammico. Venne preparata da noi per azione del joduro di metile sul sale sodico della succinimide. I cristalli bianchissimi, purificati per precipitazione frazionata della soluzione in cloroformio con ligroina, fondevano esattamente a 66-66,5°.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> : A - <i>x</i>	Ac
2	3.15	6.00	0.5249	0.2624
3	3.70	5.45	0.6789	0.2263
5	4.75	4.40	1.0790	0.2158
6	5.23	3.92	1.3350	0.2225
7	5.47	3.68	1.4870	0.2124
8	5.75	3.40	1.6910	0.2114

Ac = 0.2251

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

2	3.18	5.97	0.5326	0.2663
3	3.80	5.35	0.7003	0.2334
4	4.35	4.80	0.9063	0.2288
5	4.80	4.35	1.1040	0.2208
6	5.06	4.09	1.2620	0.2103
7	5.45	3.70	1.7440	0.2491

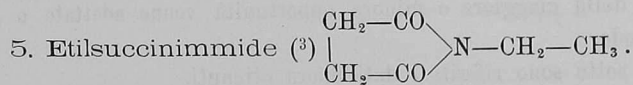
Ac = 0.2366

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

2	3.07	6.08	0.5049	0.2525
3	3.75	5.40	0.6944	0.2315
4	4.28	4.87	0.8682	0.2170
5	4.73	4.42	1.0700	0.2140
6	5.15	4.00	1.2870	0.2145
7	5.34	3.81	1.4020	0.2003
8	5.67	3.48	1.6290	0.2036
9	5.91	3.24	1.8240	0.2070

Ac = 0.2170

Media delle 3 Serie: Ac = 0.2263.



« Preparata come il composto metilico. Bolliva esattamente a 236° e fondeva a 25-26°.

(1) Liebig's Annalen 182. 92. — (2) Idem. 251. 320.

(3) Landsberg, Liebig's Annalen, 215. 212.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A- <i>x</i>	<i>x</i> :A- <i>x</i>	Ac
2	1.36	7.77	0.1750	0.08750
3	1.86	7.29	0.2552	0.08506
4	2.28	6.87	0.3318	0.08370
5	2.70	6.45	0.4186	0.08352
6	3.05	6.10	0.5000	0.08333
7	3.30	5.85	0.5640	0.08057
8	3.64	5.51	0.6607	0.08260

Ac = 0.08376

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

3	1.87	7.28	0.2568	0.08560
4	2.30	6.85	0.3368	0.08420
5	2.70	6.45	0.4186	0.08352
6	3.05	6.10	0.5000	0.08333
7	3.38	5.77	0.5857	0.08367
8	3.67	5.48	0.6698	0.08372
9	3.90	5.25	0.7602	0.08447

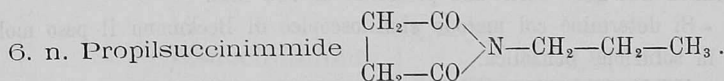
Ac = 0.08407

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

2	1.37	7.78	0.1761	0.08805
3	1.86	7.29	0.2552	0.08506
4	2.30	6.85	0.3357	0.08643
5	2.70	6.45	0.4186	0.08352
6	3.05	6.10	0.5000	0.08333
7	3.45	5.70	0.6052	0.08645
8	3.65	5.50	0.6577	0.08221
9	3.90	5.25	0.7602	0.08447

Ac = 0.08494

Media delle 3 Serie: Ac = 0,8426.



\* Ottenuta da Comstock e Wheeler (1) per distillazione del succinato acido di propilammina Venne preparata da noi come la metil e l'etilsuccinimide. Bolliva a 244-245° a 760 mm. di pressione.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A- <i>x</i>	<i>x</i> :A- <i>x</i>	Ac
2	0.98	8.17	0.1199	0.05995
4	1.70	7.45	0.2281	0.05702
6	2.30	6.85	0.3357	0.05595
8	2.86	6.29	0.4546	0.05682
10	3.35	5.80	0.5776	0.05776
12	3.58	5.57	0.6427	0.05356
14	3.86	5.29	0.7297	0.05212
16	4.10	5.05	0.8119	0.05074
18	4.45	4.70	0.9469	0.05260

Ac = 0.05517

(1) American chemical Journal XIII. 524.



2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

3	1.25	7.90	0.1582	0.05273
5	2.11	7.04	0.2997	0.05994
7	2.67	6.48	0.4120	0.05885
9	3.10	6.05	0.5124	0.05693
11	3.45	5.70	0.6052	0.05501
13	3.80	5.35	0.7103	0.05463
15	4.05	5.10	0.7941	0.05294
17	4.30	4.85	0.8867	0.05215

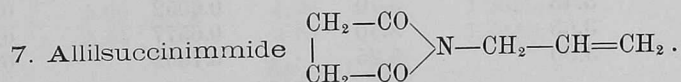
$$Ac = 0.05540$$

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

2	0.95	8.20	0.1158	0.05790
4	1.73	7.42	0.2331	0.05827
6	2.30	6.85	0.3357	0.05595
7	2.65	6.50	0.4077	0.05824
8	2.95	6.20	0.4757	0.05946
9	3.10	6.05	0.5124	0.05693
11	3.15	5.70	0.6052	0.05501
12	3.70	5.45	0.6789	0.05657
14	3.85	5.30	0.7264	0.05188
16	4.20	4.95	0.8484	0.05302
18	4.43	4.72	0.9387	0.05215

$$Ac = 0.05594$$

Media delle 3 Serie:  $Ac = 0.05550$ .



« Venne preparata per distillazione del succinato acido di allilamina. Distillava 249-250° sotto una pressione di 760 mm.

« Si determinò col metodo ebullioscopico di Beckmann il peso molecolare in soluzione benzolica.

Peso del benzolo	Sostanza	Innalzamento	Peso molecolare
21.99	0.4692	0.402	142.8
"	0.6892	0.574	145.8

« Peso molecolare calcolato = 139.1.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

$t$	$x$	$A-x$	$x:A-x$	$Ac$
5	5.52	3.63	1.521	0.3042
6	5.85	3.30	1.773	0.2955
7	6.14	3.01	2.040	0.2914
8	6.30	2.85	2.211	0.2764
9	6.59	2.56	2.585	0.2872
10	6.75	2.40	2.813	0.2813

11	6.92	2.23	3.103	0.2821
12	6.98	2.17	3.217	0.2681
13	7.09	2.06	3.442	0.2647
14	7.20	1.95	3.693	0.2638
15	7.39	1.76	4.199	0.2800
17	7.49	1.66	4.512	0.2654

Ac = 0.2800

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

6	5.93	3.22	1.842	0.3070
8	6.35	2.80	2.302	0.2900
9	6.65	2.50	2.661	0.2956
10	6.75	2.40	2.813	0.2813
11	6.85	2.30	2.979	0.2708
12	7.00	2.15	3.256	0.2880
13	7.10	2.05	3.466	0.2666
14	7.20	1.95	3.693	0.2638

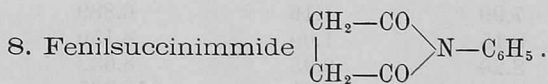
Ac = 0.2829

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

5	5.55	3.60	1.542	0.3084
7	6.10	3.05	2.000	0.2857
9	6.63	2.52	2.631	0.2923
10	6.77	2.38	2.844	0.2844
11	6.90	2.25	3.066	0.2787
13	7.15	2.00	3.575	0.2750
14	7.20	1.95	3.693	0.2638
17	7.50	1.65	4.545	0.2674
19	7.63	1.52	5.020	0.2642

Ac = 0.2822

Media delle 3 Serie: Ac = 0.2817.



« Venne preparata secondo il metodo dato da Menshutkin (1).

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

t	x	A-x	x:A-x	Ac
3	8.11	1.04	7.798	2.5993
4	8.35	0.80	10.430	2.6075
5	8.36	0.79	10.580	2.1160
6	8.55	0.60	14.170	2.3617
7	8.53	0.62	13.760	1.9657
8	8.58	0.57	15.090	1.8863
9	8.68	0.47	18.470	2.0522

Ac = 2.1841

(1) Liebig's Annalen, CLXII, 166.

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

3	8.10	1.05	7.714	2.5713
4	8.23	0.92	9.845	2.4612
5	8.35	0.80	10.430	2.0860
6	8.45	0.70	12.070	2.0116
7	8.57	0.58	14.776	2.1109
8	8.64	0.51	16.930	2.1163
9	8.73	0.42	20.895	2.3216
10	8.77	0.38	23.078	2.3078
11	8.80	0.35	25.140	2.2855

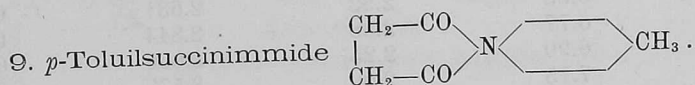
Ac = 2.2525

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

5	8.35	0.80	10.430	2.0860
6	8.45	0.70	12.070	2.0116
7	8.50	0.65	13.080	1.8686
8	8.60	0.55	15.630	1.9538
10	8.75	0.40	21.870	2.1870
12	8.83	0.32	27.600	2.3000

Ac = 2.0678

Media delle 3 Serie: Ac = 2.2681.



« Venne preparata seguendo le indicazioni di Bechi (1) e purificata con ripetute cristallizzazioni dall'acqua.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A-x	<i>x</i> :A-x	Ac
4	7.53	1.62	4.648	1.1620
5	7.80	1.35	5.779	1.1558
6	7.99	1.16	6.889	1.1481
7	8.15	1.00	8.150	1.1643
8	8.20	0.95	8.632	1.0790
9	8.34	0.81	10.295	1.1439
10	8.38	0.77	10.880	1.0880
11	8.43	0.72	11.700	1.0636

Ac = 1.1256

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

4	7.55	1.60	4.719	1.1797
5	7.75	1.40	5.537	1.1074
6	7.93	1.22	6.500	1.0833
7	8.13	1.02	7.971	1.1387
8	8.20	0.95	8.632	1.0790
9	8.32	0.83	10.020	1.1133
10	8.38	0.77	10.880	1.0880
11	8.43	0.72	11.700	1.0636

Ac = 1.1066

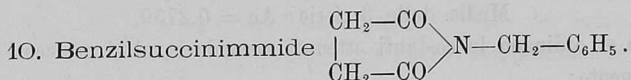
(1) Berl. Ber. XII, 320.

3<sup>a</sup> Serie A = 9.15

4	7.55	1.60	4.719	1.1798
5	7.80	1.35	5.779	1.1558
6	7.95	1.20	6.625	1.1042
7	8.13	1.02	7.971	1.1387
8	8.22	0.93	8.839	1.1048
9	8.32	0.83	10.020	1.1133
10	8.40	0.75	11.200	1.1200

$$Ac = 1.1309$$

Media delle 3 Serie:  $Ac = 1.1210$ .



« Non era stata fino ad ora preparata. Fu ottenuta per l'azione del cloruro di benzile sul sale sodico della succinimide. Fonde a 103°. La sua preparazione e le sue proprietà verranno descritte in un'altra occasione.

« Le determinazioni del peso molecolare col metodo ebullioscopico, in soluzione di benzolo, diedero i seguenti risultati:

Peso del benzolo	Sostanza	Innalzamento	Peso molecolare
21.667	0.2820	0.190	182.8
»	0.5431	0.379	180.3
»	0.7575	0.502	186.0
18.81	0.6014	0.439	194.5

« Il peso molecolare calcolato è 189.

1<sup>a</sup> Serie A = 9.15

t	x	A-x	x:A-x	Ac
2	3.30	5.85	0.5640	0.2820
3	4.15	5.00	0.8299	0.2766
4	4.85	4.30	1.1280	0.2820
5	5.25	3.90	1.3460	0.2692
6	5.65	3.50	1.6140	0.2690
7	6.00	3.15	1.9050	0.2721
8	6.20	2.95	2.1020	0.2628

$$Ac = 0.2734$$

2<sup>a</sup> Serie A = 9.15

2	3.30	5.85	0.5640	0.2820
3	4.17	4.98	0.8569	0.2856
4	4.83	4.32	1.1180	0.2795
5	5.27	3.88	1.3580	0.2716
6	5.66	3.49	1.6220	0.2703
7	6.01	3.14	1.9140	0.2734
8	6.25	2.90	2.1550	0.2694
10	6.83	2.32	2.9440	0.2944

$$Ac = 0.2783$$



		3 <sup>a</sup> Serie A = 9.15			
			0.8410	0.2803	
3	4.18	4.97	1.1480	0.2870	
4	4.89	4.26	1.4370	0.2874	
5	5.39	3.76	1.6600	0.2766	
6	5.71	3.44	1.8960	0.2709	
7	5.99	3.16	2.2800	0.2850	
8	6.36	2.79	2.3390	0.2655	
9	6.45	2.70	2.6020	0.2602	
10	6.61	2.54			

Ac = 0.2761

Media delle 3 Serie: Ac = 0.2759.

« Se si ordinano le costanti ottenute secondo i valori crescenti si ha la serie seguente:

<i>n</i> -Propil-succinimide	Ac = 0.055
Etil- "	0.085
Metil- "	0.217
Benzil- "	0.276
Allil- "	0.282
<i>p</i> -Toluil- "	1.12
Fenil- "	2.27

« Il primo fatto degno di nota è la diminuzione della stabilità della succinimide prodotta dai residui alchilici e benzenici attaccati all'azoto nella medesima. Avviene dunque anche in questo caso un fatto analogo a quello osservato negli ossazoloni, e accennato in principio di questa Nota. Solamente nel caso presente la stabilità del nucleo diminuisce fortemente, mentre nel caso degli ossazoloni l'anello non si può più nemmeno formare. L'introduzione quindi dei residui alcoolici nella succinimide, può a seconda della posizione aumentarne o diminuirne la stabilità. Una volta però introdotti nella molecola, anche nella posizione meno favorevole per la stabilità della medesima, e confrontati tra di loro i corpi corrispondenti che ne risultano si osserva anche in questa nuova serie lo stesso fatto che risultò tanto dallo studio delle anidridi interne degli acidi ossimmidici (1), come pure dalle ricerche di E. Hjelt sulla formazione dei lattoni (2) e delle anidridi della serie succinica (3); e cioè la profonda differenza tra il comportamento dei radicali alcoolici  $C_n H_{2n+1}$  ed i residui benzenici, agevolando questi ultimi meno la formazione, ed offrendo minor resistenza alla rottura dei complessi ciclici. È un fatto strano questo, perchè dato che fossero esatte le vedute speculative a cui si è accennato in un'altra Nota, si dovrebbe concludere che il residuo fenico occupi minor spazio dello stesso metile. Si potrebbe ammettere che i residui alcoolici occupassero uno spazio maggiore a cagione di una maggiore mobilità degli atomi che li compongono; ma per ora qualsiasi

(1) Loco citato.

(2) Acta Soc. scient. fenn., XVIII e XIX.

(3) Särtryck ur Finska Vet. Soc. Oefversigt, fascicolo XXXV.

ipotesi in un senso o in un altro è certamente prematura. La differenza nel comportamento tra il gruppo fenico e metilico risulta anche dalla stabilità molto inferiore della benzilsuccinimide in confronto a quella della etilsuccinimide. L'introduzione di un gruppo metilico nel nucleo fenico in posizione para all'azoto, rende l'imide circa due volte più stabile.

« Dal confronto dei residui alcoolici fra di loro, risulta che anche in questa serie essi aumentano la stabilità dell'anello in ragione del loro peso molecolare. Interessante è il comportamento dell'allilsuccinimide: la presenza del doppio legame nella catena laterale risulta diminuire la stabilità del nucleo rispetto al composto propilico di circa 50 volte. Potrebbe darsi che questo fatto stesse in qualche rapporto col comportamento dei gruppi benzenici sopra accennato.

« Sono in corso molte altre esperienze per completare le serie delle imidi succiniche sostituite nell'atomo d'azoto, su cui sarà presto riferito ».

*Chimica. — Nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati.*

Nota di GUIDO PELLIZZARI, presentata dal Socio PATERNÒ.

*Chimica. — Sui punti di congelamento di miscugli isomorfi.*

Nota di F. GARELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Queste Note saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

*Geologia. — Ancora sulla origine e sulla età dei tufi vulcanici al nord di Roma.* Nota dell'ing. E. CLERICI, presentata dal Socio CAPELLINI.

« Dopo avere dettagliatamente esaminato la giacitura dei tufi ed i fossili contenuti in essi e nelle rocce sopra e sottostanti ed averne dato succinto ragguaglio <sup>(1)</sup>, impresi la discussione dei fatti osservati per dedurne l'origine e l'età dei detti tufi. In una precedente Nota <sup>(2)</sup>, di cui la presente non è che il complemento, mostrai su quali basi fosse fondata la teoria sottomarina che per tre quarti di secolo si è cercato d'imporre, più per la

<sup>(1)</sup> *Notizie intorno ai tufi vulcanici della via Flaminia dalla valle del Vescovo a Prima Porta*, Rend. R. Acc. dei Lincei vol. III. 1894, fasc. 2°; *Considerazioni sui tufi vulcanici a nord di Roma fra il fosso della Crescenza e quello della Torraccia*, Id., fasc. 7°.

<sup>(2)</sup> *Sulla origine dei tufi vulcanici al nord di Roma*, Rend. d. R. Acc. dei Lincei, vol. III, 1894, fasc. 8°.