

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

Waddell (1) riscontrarono inattivo l'estratto acquoso solforico di *Cannabis indica*, come anche noi alcune volte potemmo osservare, ciò può dipendere da diverse cause come ad es. una possibile fermentazione subita dalla droga, per cui la Muscarina si è potuta trasformare o in Colina o in Betaina, basi entrambe relativamente innocue. Noi difatti potemmo sempre osservare che quando la droga è di bell'aspetto e ben conservata, il suo estratto acquoso è sempre energicamente attivo, risultato il quale è pienamente concordante con quello ottenuto da diversi autori. Se noi ora dai dati ottenuti vogliamo ritrarre qualche considerazione, allo scopo di spiegare quale sia l'influenza che le condizioni climatologiche esercitano sopra questa pianta, per cui in determinate regioni essa produce soltanto delle sostanze innocue, mentre in altre elabora prodotti tossici, noi troviamo nei dati chimici osservati una facile spiegazione.

« In condizioni normali esiste nelle canape la Colina, la quale può, per parziale ossidazione, cambiare il suo gruppo alcoolico in un gruppo aldeidico e trasformarsi così da una base innocua in un'altra potentemente tossica. E le condizioni del terreno e del clima facilitano questa trasformazione. E il fatto constatato da Warden e Waddell, e anche da noi, che cioè spesse volte la droga può essere innocua, può spiegarsi sia con una possibile fermentazione della droga stessa, ovvero meglio con la possibilità che la droga abbia vegetato in siti in cui la trasformazione della Colina in Muscarina non sia punto avvenuta. Ciò ha una conferma nel fatto che comunemente si osserva nelle regioni, ove su vasta scala si coltiva questa pianta: in mezzo alle piante di *Cannabis indica*, di forte azione tossica, si trovano sempre alcune le quali oltre a presentare una leggera modificazione nel loro abito esterno, sono ancora fisiologicamente poco attive.

« Così pure possiamo spiegare qualche caso di avvelenamento acuto per canapa nostrana, segnalatoci da alcuni autori, col supporre che condizioni speciali contribuiscono in questo raro caso a trasformare la Colina preesistente in detta pianta in Muscarina.

« Questo studio degli alcaloidi delle canape ci dà un bell'esempio dell'influenza delle condizioni climatologiche nella fisiologia vegetale ».

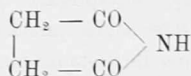
**Chimica.** — *Sulla stabilità delle immidi succiniche sostituite nell'azoto* (2). Nota di A. MIOLATI e di E. LONGO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Come uno di noi aveva accennato in una sua prima Nota su questo argomento, la velocità della decomposizione delle immidi d'acidi bibasici per

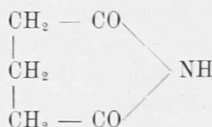
(1) Pharm. Journal and Transactions. (3) 15. 574 e Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1885.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma. 3<sup>a</sup> Comunicazione di A. Miolati, *Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici*. Vedi questi Rendiconti, vol. III, 1<sup>o</sup> sem., pag. 515 e 597 (1894).

mezzo dell'idrato sodico, può considerarsi come indice della stabilità della catena chiusa esistente in questi composti. Comparando tra di loro le diverse velocità di decomposizione che si ottengono nello studio dei diversi composti, si può ottenere un'idea dell'influenza che esercitano sulla stabilità della catena, tanto il numero degli atomi che la compongono, quanto i gruppi che ne sostituiscono il suo idrogeno. Dalle misure finora fatte è risultato: che aumentando il numero degli atomi concatenati fra loro, diminuisce la stabilità, poichè la succinimide



è più stabile della glutarimide



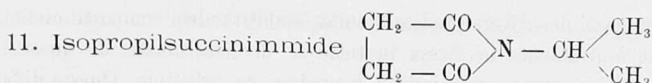
venendo la prima scomposta dall'idrato sodico più lentamente della seconda.

• L'influenza poi che i diversi gruppi sostituenti l'idrogeno esercitano sulla stabilità del nucleo è risultata, almeno per la succinimide, diversa a seconda che era sostituito o l'idrogeno di un gruppo metilenico o quello del gruppo immidico: nel primo caso si aveva un aumento di stabilità, nel secondo una diminuzione; vale a dire, nell'un caso una decomposizione più lenta che nella succinimide, nell'altro una più rapida.

• In un'altra Nota noi abbiamo comunicato i risultati delle misure fino allora fatte sulla stabilità di diverse succinimidi sostituite nell'azoto. Da quelle misure risultava, che la diminuzione della stabilità della succinimide prodotta dalla sostituzione dell'idrogeno immidico con un radicale, è maggiore o minore, a seconda che quel radicale è aromatico o alcolico. I gruppi alcolici saturi influiscono a seconda del loro peso molecolare: la stabilità è tanto maggiore, quanto più grande è il gruppo sostituyente; e ciò concorda con quanto hanno osservato altri autori, che studiarono la stabilità di altri composti ciclici.

• In questa Nota noi diamo ulteriori misure, fatte su derivati della medesima serie, e le andiamo coordinando, man mano, con quelle già pubblicate.

• Il metodo di ricerca seguito è quello già altra volta descritto; le lettere hanno il medesimo significato che avevano le altre volte; il numero che precede il nome delle immidi, indica il numero progressivo dei corpi studiati. Questa volta non diamo le singole serie di determinazioni, ma le riasumiamo in un'unica serie.



« Non era stata ottenuta fino ad ora. Venne da noi preparata per azione dell'isopropilammina sull'anidride succinica. Il prodotto greggio ottenuto venne ripetutamente distillato. L'imide pura bolle a 230° sotto una pressione di 755 mm.; alla temperatura ordinaria è solida e, cristallizzata dal cloroformio, fonde a 61°.

« Le analisi diedero i risultati seguenti:

- I 0,1811 gr. di sostanza diedero 0,3952 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1286 gr. H<sub>2</sub>O corrispondenti a 0,1077 gr. di carbonio e 0,0143 d'idrogeno.  
 II 0,2955 gr. di sostanza diedero 25,4 cc. d'azoto misurati a 11° e a 748 mm. e corrispondenti a 0,0298 gr. d'azoto.

« Per cento

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N
C	59,51	59,54
H	7,89	7,82
N	10,08	9,95

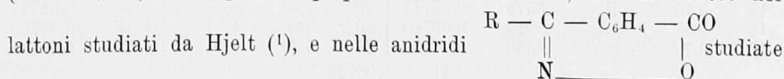
« La media delle determinazioni fatte è la seguente:

A = 9,13

t	x	A - x	x:A - x	Ac	t	x	A - x	x:A - x	Ac
2	1,08	8,05	0,1341	0,06705	11	3,92	5,21	0,7525	0,06840
3	1,57	7,56	0,2077	0,06923	12	4,13	5,00	8,8260	0,06883
4	1,95	7,18	0,2717	0,06792	13	4,28	4,85	0,8824	0,06787
5	2,33	6,80	0,3429	0,06858	14	4,43	4,70	0,9426	0,06732
6	2,64	6,49	0,4068	0,06780	15	4,63	4,50	1,0290	0,06860
7	2,93	6,20	0,4726	0,06751	16	4,73	4,40	1,0750	0,06718
8	3,20	5,93	0,5395	0,06743	17	4,88	4,25	1,1148	0,06753
9	3,46	5,67	0,6102	0,06780	18	5,03	4,10	1,2280	0,06822
10	3,61	5,52	0,6540	0,06540	19	5,14	3,99	1,2880	0,06778

Ac = 0,06781

« È degno di nota, che in confronto colla n-propilsuccinimide (Ac = 0,055) il composto isopropilico è meno stabile; mentre invece nei



da Hantzsch e Miolati (2), risultò concordemente che il gruppo isopropilico aumentava la stabilità della catena più del propilico normale. Qui, invece, si osserva il caso contrario, che potrebbe forse avere analogia con quello osservato ultimamente da Hjelt (3), il quale trovò che l'isopropilcumarina si forma più difficilmente della metilcumarina, ossia che quest'ultima è più stabile della prima.

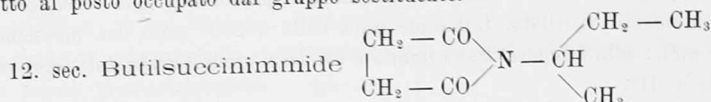
« Quest'osservazione di Hjelt e quella fatta da noi parrebbero indicare:

(1) Acta Societatis scientiarum fennicae, tom. XVIII e XIX.

(2) Gazz. chim. Ital. XXIII (2), pag. 79.

(3) Acta Soc. scient. fenn., tom. XX, N. 14.

che l'influenza dei diversi radicali sulla stabilità dei composti ciclici, non è sempre esattamente la stessa in tutte le diverse classi di questi composti, come si poteva esser indotti a credere da principio. Queste differenze potrebbero dipendere dal posto dove avviene la scissione della catena, rispetto al posto occupato dal gruppo sostituente.



• Fu da noi preparata per la prima volta, in modo analogo al composto isopropilico, cioè per azione della Butilammina secondaria sull'anidride succinica. Il composto purificato per ripetute distillazioni bolle a 339-340° sotto una pressione di 758 mm.

• Una determinazione d'azoto diede il risultato seguente:  
0,2587 gr. di sostanza diedero 20,2 cc. d'azoto misurati a 14° e a 758 mm. e corrispondenti a 0,02359 gr. d'azoto.

• Per cento

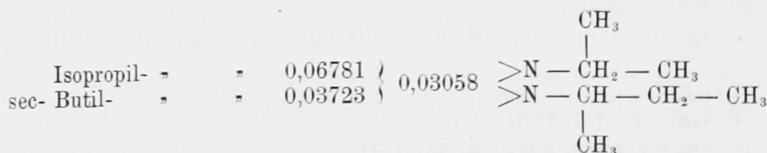
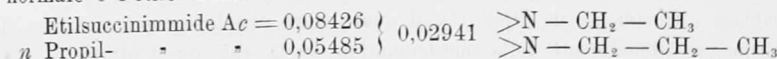
trovato	calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
N = 9,12	9,05

• La media delle determinazioni della velocità di decomposizione è raccolta nella seguente tabella:

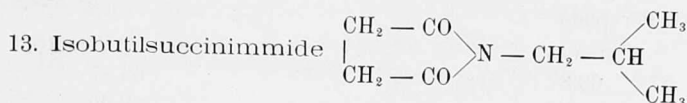
A = 9,50									
t	x	A - x	x:A - x	Ac	t	x	A - x	x:A - x	Ac
4	1,23	8,27	0,1487	0,03717	18	3,80	5,70	0,6667	0,03704
5	1,50	8,00	0,1875	0,03750	19	3,94	5,56	0,7120	0,03732
6	1,75	7,75	0,2258	0,03763	20	4,05	5,45	0,7432	0,03715
7	1,93	7,57	0,2609	0,03727	21	4,16	5,34	0,7800	0,03714
8	2,23	7,27	0,3068	0,03833	22	4,25	5,25	0,8095	0,03679
9	2,40	7,10	0,3380	0,03755	23	4,35	5,15	0,8447	0,03672
10	2,59	6,91	0,3748	0,03748	24	4,45	5,05	0,8812	0,03671
11	2,76	6,74	0,4092	0,03720	25	4,55	4,95	0,9191	0,03676
12	2,95	6,55	0,4504	0,03753	26	4,67	4,83	0,9670	0,03719
13	3,09	6,41	0,4821	0,03707	27	4,72	4,78	0,9874	0,03657
14	3,25	6,25	0,5200	0,03714	28	4,85	4,65	1,0420	0,03721
15	3,40	6,10	0,5575	0,03717	29	4,93	4,57	1,0780	0,03717
16	3,57	5,93	0,6019	0,03760	30	5,00	4,50	1,1110	0,03703
17	3,70	5,80	0,6380	0,03753	31	5,10	4,40	1,1590	0,03761

Ac = 0,03723

• La sec-butilsuccinimide è notevolmente più stabile della isopropile e precisamente, tra le due passa la medesima differenza che tra la propile normale e l'etile. Difatti:



« L'analogia tra queste due coppie d'immidi risulta evidente anche dalle formole di struttura.



« Non era conosciuta e fu da noi preparata come le precedenti. Fonde a 28° e bolle a 247-248° ad una pressione di 758 mm.

« Un'analisi elementare diede i risultati seguenti:  
0,2051 gr. di sostanza diedero 0,4664 gr. d'anidride carbonica e 0,1563 gr. d'acqua, equivalenti a 0,1272 gr. di carbonio e 0,01736 d'idrogeno.

	Per cento	
	trovato	calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
C	62,01	61,90
H	8,41	8,41

« Le determinazioni fatte sono riunite in due serie aventi A differenti.

A = 9,13										
<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac		<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac
4	1,25	7,88	0,2004	0,03965		12	2,88	6,25	0,4608	0,03840
6	1,73	7,40	0,2337	0,03895		14	3,18	5,95	0,5344	0,03817
8	2,18	6,95	0,3137	0,03921		16	3,53	5,60	0,6304	0,03940
10	2,55	6,58	0,3876	0,03876		18	3,73	5,40	0,6907	0,03837

Ac = 0,03885

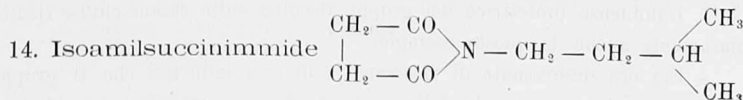
Ac = 9,50

<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac		<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac
4	1,30	8,20	0,1585	0,03962		13	3,23	6,27	0,5151	0,03962
5	1,55	7,95	0,1949	0,03898		14	3,33	6,17	0,5396	0,03854
6	1,80	7,70	0,2338	0,03897		15	3,45	6,05	0,5702	0,03801
7	2,03	7,47	0,2718	0,03883		16	3,64	5,86	0,6212	0,03882
8	2,29	7,21	0,3176	0,03970		17	3,75	5,75	0,6521	0,03836
9	2,48	7,02	0,3528	0,03920		18	3,82	5,68	0,6726	0,03737
10	2,70	6,80	0,3971	0,03971		19	4,03	5,47	0,7367	0,03877
11	2,83	6,67	0,4243	0,03857		20	4,21	5,29	0,7964	0,03882

Ac = 0,03886

« Da questi numeri risulta che tra l'azione dei gruppi isomeri butile secondario e isobutile non esiste quasi nessuna differenza.

« Aumentando ancora la grandezza del gruppo alcoolico, la stabilità aumenta di poco; come risulta dalle determinazioni fatte sulla Isoamilsuccinimide.



« Questa pure non era conosciuta, fu preparata come le precedenti. È liquida e bolle a 261-262°. L'analisi ci diede i risultati seguenti:

I 0,2148 gr. di sostanza diedero 0,5033 gr. di CO<sub>2</sub> e 0,1767 gr. di H<sub>2</sub>O corrispondenti a 0,1372 gr. di carbonio e 0,0196 d'idrogeno.

II 0,2429 gr. di sostanza diedero 18,4 cc. d'azoto misurati a 26° e a 758 mm. corrispondenti a 0,02033 gr. d'azoto.

\* Per cento

	trovato	calcolato per $C_9H_{15}NO_2$
C	63,87	63,87
H	9,12	8,90
N	8,37	8,30

\* Le determinazioni sono riunite in due serie aventi A differenti:

A = 9,15

t	x	A - x	x:A - x	Ac	t	x	A - x	x:A - x	Ac
3	0,90	8,25	0,1091	0,03636	14	3,03	6,12	0,4950	0,03535
6	1,57	7,58	0,2071	0,03451	15	3,10	6,05	0,5124	0,03660
7	1,85	7,30	0,2534	0,03620	16	3,33	5,82	0,5722	0,03596
8	1,88	7,27	0,2586	0,03232	18	3,40	5,75	0,5913	0,03285
9	2,25	6,90	0,3261	0,03623	19	3,62	5,53	0,6546	0,03442
10	2,43	6,72	0,3616	0,03616	20	3,65	5,50	0,6656	0,03328
11	2,50	6,65	0,3759	0,03417	21	3,80	5,35	0,7103	0,03382
12	2,55	6,60	0,3864	0,03220	25	3,98	5,17	0,7698	0,03079
13	2,95	6,20	0,4757	0,03659	30	4,40	4,75	0,9264	0,03088

Ac = 0,03437

A = 9,50

t	x	A - x	x:A - x	Ac	t	x	A - x	x:A - x	Ac
3	0,85	8,65	0,0982	0,03275	10	2,35	7,15	0,3287	0,03287
4	1,12	8,38	0,1337	0,03317	11	2,55	6,95	0,3668	0,03335
5	1,32	8,18	0,1614	0,03228	12	2,63	6,87	0,3828	0,04183
6	1,55	7,95	0,1949	0,03248	13	2,84	6,66	0,4264	0,03280
7	1,78	7,72	0,2305	0,03292	14	2,98	6,52	0,4571	0,03265
8	1,98	7,52	0,2633	0,03281	15	3,10	6,40	0,4844	0,03229
9	2,20	7,30	0,3014	0,03349	17	3,40	6,10	0,5575	0,03279

Ac = 0,03275

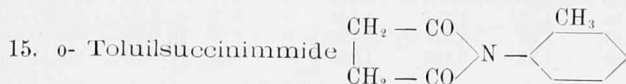
\* Nell'altra nostra Nota abbiamo comunicato anche le misure fatte sulla p-toluilsuccinimide, dalle quali risultava che l'introduzione del gruppo metilico nel fenile della fenilsuccinimide abbassava la costante di velocità di circa la metà, ciò che significava che rendeva la catena più stabile.

Fenil- succinimide	Ac = 2,27
p- Toluil- "	" 1,12

\* L'influenza protettrice dei gruppi alcoolici sulle catene chiuse risulta chiaramente anche da questo esempio.

\* Era ora interessante di ricercare la diversa influenza che il gruppo metilico esercitava a seconda della posizione da esso occupata nel residuo fenico. Questo confronto acquistava tanto più importanza, inquantochè è risultato, dagli studi V. Meyer e dei suoi scolari: *Sulla eterificazione degli acidi aromatici*, che i gruppi sostituenti il nucleo benzenico esercitano una evidente influenza sulla eterificazione del carbossile; tanto che l'introduzione di

gruppi nel residuo fenico in determinate posizioni rispetto al carbossile, può impedire che avvenga la reazione a cui quest'ultimo gruppo poteva prima partecipare.



« Era stata preparata da Bechi (1) e descritta come un corpo fondente a 75°. Noi l'abbiamo preparata partendo da *o*-Toluidina purissima, priva assolutamente di para. Il corpo ottenuto destillato ripetutamente bolliva a 339-340° sotto una pressione di 756 mm., e fondeva a 101-102°. Una determinazione d'azoto confermò che il corpo da noi ottenuto era proprio una toluilsuccinimide.

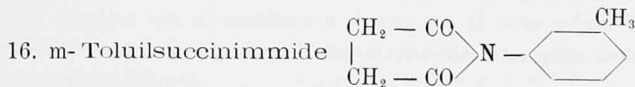
0,02656 gr. di sostanza diedero 17,4 cc. d'azoto misurati a 14° e a 756 mm. corrispondenti a 0,02032 gr. d'azoto.

« Per cento

	trovato	calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N
N	7,65	7,42

« Le misure fatte diedero i risultati seguenti:

A = 9,13										
<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac		<i>t</i>	<i>x</i>	A - <i>x</i>	<i>x</i> :A - <i>x</i>	Ac
4	7,08	2,05	3,453	0,8642		9	8,10	1,03	7,865	0,8739
6	7,65	1,47	5,205	0,8675		10	8,18	0,95	8,612	0,8612
7	7,85	1,27	6,180	0,8828		11	8,21	0,92	8,923	0,8111
8	7,93	1,20	6,609	0,8261						
Ac = 0,8558										



« Non era conosciuta. Fu preparata secondo il metodo generale dato da Menschutkin (2) per le succinimidi aromatiche. L'immide distilla tra 340-344° cristallizza dall'alcool metilico in prismi bianchi appiattiti che fondono a 111-112°.

« Da una determinazione d'azoto risultò:

0,3945 gr. di sostanza diedero 25,1 cc. d'azoto misurati a 16° e a 758 mm. equivalenti a 0,02914 gr. d'azoto.

« In 100 parti

	trovato	calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N
N =	7,39	7,42

(1) Berichte, XII, 25, 321.

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



• Le determinazioni fatte sono riassunte in questa serie :

t	x	A - x	x:A - x	Ac	t	x	A - x	x:A - x	Ac
3	7,23	1,90	3,805	1,268	7	8,03	1,10	7,244	1,035
4	7,55	1,58	4,777	1,194	8	8,12	1,01	8,041	1,005
5	7,81	1,32	5,917	1,183	9	8,22	0,91	9,035	1,004
6	7,91	1,22	6,483	1,081	10	8,31	0,82	10,14	1,014

Ac = 1,098

• Da queste determinazioni risulta adunque che l'influenza del gruppo metilico, nelle diverse toluilsuccinimidi varia a seconda della posizione del gruppo metilico rispetto al punto dove è unito il residuo della succinimide; e precisamente, il composto orto è più stabile degli altri, ciò che del resto per analogia si doveva prevedere :

orto toluilsuccinimide	Ac 0,8558
meta	- 1,098
para	- 1,12

• L'influenza che esercitano i gruppi alcoolici sostituenti l'idrogeno del fenile della fenilsuccinimide in rapporto colla loro posizione, risulterà più ancora evidente quando questi gruppi saranno più d'uno. Per dimostrarlo, uno di noi è ora occupato, insieme al Signor A. Lotti, a studiare la stabilità delle sei xililsuccinimidi isomere.

• Diremo ancora che da ricerche preliminari fatte da uno di noi, risulta che la posizione dei gruppi sostituenti nel nucleo benzenico esercita una notevole influenza anche su di altre reazioni; come ad esempio sul processo di acetilazione delle basi aromatiche e sulla velocità di decomposizione dei loro derivati acetilici. Su di queste ricerche verrà riferito quanto prima a questa Accademia.

**Chimica.** — *Sopra l'Ipnoacetina* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. G. VIGNOLO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Il metodo più semplice per la preparazione degli eteri del paramidofenolo, consiste nel fare agire il paranitrofenolo allo stato di composto alcalino con gli ioduri o bromuri dei radicali alcoolici che si desiderano eterificare. Ottenuto un etere del paranitrofenolo si passa facilmente, per riduzione, all'etere corrispondente del paramidofenolo, e, da questo, mediante azione dell'anidride o dell'a. acetico, al relativo composto acetilico.

Partendo dal fatto che l'acetofenone bromurato o bromacetilbenzina  $C^6H^5.CO.CH^2.Br$  può in certe condizioni comportarsi come un bromuro

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università di Genova.