

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

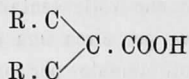
1896

tico a quello che trovai nella Caverna ossifera di Cassana nel 1858, e che fu pure scoperto or sono pochi anni nella breccia ossifera della famosa *Grotta di Gargas* nei Pirenei, illustrato maestrevolmente dal prof. Gaudry. Anche dell'*Ursus priscus* Goldf., credo di avere qualche indizio; ma poichè mi mancano ancora parti dello scheletro caratteristiche di questa specie, così mi riservo a dirne in altra circostanza.

Chimica. — *Sopra la legge dell'eterificazione di V. Meyer.*
Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In questi ultimi anni V. Meyer ha pubblicati i risultati delle sue ricerche sopra l'andamento dell'eterificazione di un grande numero di acidi aromatici, e dall'esame di una serie di fatti è giunto a conclusioni molto interessanti.

V. Meyer ha trovato che nel mentre l'acido benzoico e molti suoi derivati si possono facilmente eterificare per mezzo dell'alcool metilico ed acido cloridrico, gli acidi benzoici ortobisostituiti



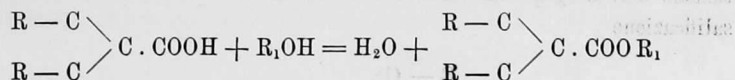
non vengono eterificati punto, oppure solamente a stento ed in piccolissima parte. Gli eteri di tutti questi acidi si possono invece agevolmente ottenere per azione del joduro di metile sopra i loro sali argentici.

V. Meyer spiega il comportamento anormale di questi acidi, ricorrendo a concetti stereochimici, ed ammette che i due gruppi R impediscano la sostituzione dell'idrogeno basico col residuo alcoolico.

Accettando la spiegazione ingegnosa di V. Meyer, non si comprende però perchè sia impedita l'eterificazione con alcool ed acido cloridrico, mentre avviene senza difficoltà la salificazione dell'acido e la eterificazione del sale argentico con un joduro alcoolico. V. Meyer fa invero notare che la salificazione ha luogo immediatamente, mentre l'eterificazione è più lenta; ciò però non è sufficiente per fare intendere il diverso comportamento dello stesso acido nelle due reazioni.

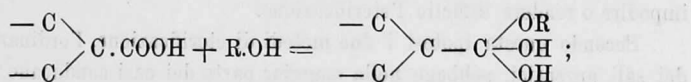
Io credo invece che dando al processo dell'eterificazione una interpretazione un poco diversa dall'ordinaria, ma che sta in accordo con tutti i fatti noti finora in proposito, si possa arrivare a spiegare meglio le eccezioni osservate da V. Meyer, e si possa dallo stesso punto di vista intendere anche le altre reazioni anomale, le quali a priori non sembrano avere nessuna analogia coll'ordinaria eterificazione.

V. Meyer ammette che nella formazione degli eteri, per mezzo dell'alcool metilico ed acido cloridrico, avvenga semplicemente eliminazione di acqua fra l'alcool e l'idrogeno carbossilico:

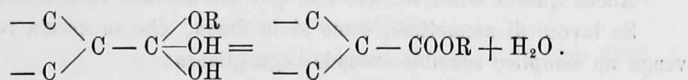


Secondo questo modo di vedere, e che oggi è generalmente ammesso, in questa reazione prenderebbe parte l'atomo d'idrogeno o tutt'al più il residuo ossidrile del carbossile.

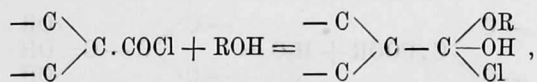
Io ritengo invece che la reazione, molto probabilmente, non sia così semplice come a prima vista si sarebbe indotti a credere, e che l'eguaglianza accennata non esprima che l'andamento finale della reazione; secondo me, nel processo di eterificazione, oltre all'ossidrile prende parte attiva anche il carbossile del residuo carbossilico. Nell'eterificazione, a me sembra si possa ammettere, che in una prima fase avvenga addizione dell'alcool al gruppo carbossilico secondo lo schema:



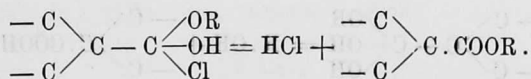
da questo composto intermedio, per eliminazione di una molecola di acqua, si formerebbe il corrispondente etere:



È evidente che la reazione potrebbe essere più complicata ancora, quando si ammetta che l'acido minerale che si impiega non faccia l'ufficio di semplice disidratante. Così p. es. nel caso dell'acido cloridrico ed alcool metilico si può supporre che in una prima fase si formi il cloruro dell'acido, il quale per addizione all'alcool darebbe il composto:

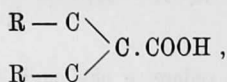


che per successiva eliminazione di acido cloridrico originerebbe l'etere:

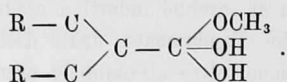


Secondo questo modo di vedere, il problema che riguarda l'eterificazione prende da un aspetto differente.

Nella formazione degli eteri non si tratterebbe di una semplice sostituzione dell'idrogeno carbossilico col residuo alcoolico, come avviene nella salificazione



ma invece, nei casi studiati da V. Meyer, i radicali R impedirebbero che si formi il primo prodotto intermedio della reazione:



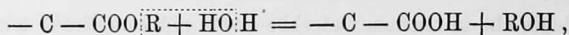
Si vede subito come nella formazione di questi composti di addizione, i radicali R possano avere, anche secondo la ipotesi stereo-chimica, una influenza notevole, e si comprende assai meglio in qual modo la loro presenza possa impedire o rendere difficile l'eterificazione.

Secondo questa ipotesi i due metodi di eterificazione, l'ordinario e quello dei sali argentici, sebbene nella maggior parte dei casi conducano agli stessi prodotti finali, rappresenterebbero due processi essenzialmente diversi.

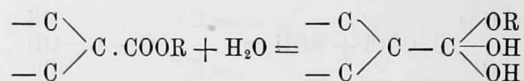
È del pari noto, e V. Meyer lo mette in evidenza, che gli eteri che difficilmente si formano anche difficilmente si lasciano saponificare.

Anche questo fatto, secondo me, può trovare una spiegazione analoga.

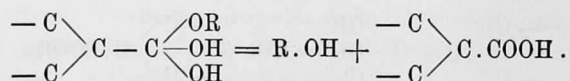
Se invece di ammettere, come si fa finora, che in questa reazione avvenga un semplice scambio secondo l'eguaglianza:



si può supporre che in una prima fase avvenga addizione di una molecola di acqua (o dell'alcali oppure dell'acido, secondo i mezzi che si impiegano) nel senso rappresentato dallo schema:

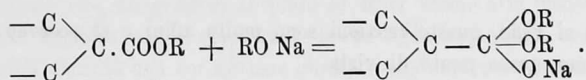


e che poi si elimini alcool:

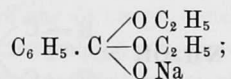


Si comprende subito come, a questo modo, anche la saponificazione, l'inversa dell'eterificazione, rientri nello stesso ordine di reazioni.

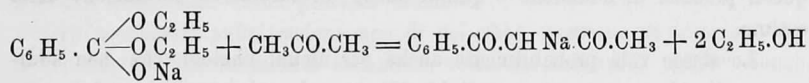
Questa ipotesi verrebbe avvalorata dal fatto che Claisen ha potuto con tutto rigore dimostrare l'esistenza dei composti di addizione degli eteri con gli alcoolati:



Basandosi sulla mia ipotesi si può prevedere una serie di altri fatti. Così p. e. è noto che l'etere benzoico, in presenza di etilato sodico, può condensarsi con l'acetone per dare il benzoinacetone. Secondo le interessanti ricerche di Claisen in questa reazione dapprima l'alcoolato si addiziona all'etere benzoico:



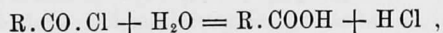
da questo composto, in una fase successiva, si eliminano due molecole di alcool:



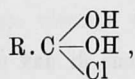
Ne risulta quindi che con gli *eteri* benzoici ortobisostituiti, essendo impedita l'addizione dell'alcoolato, questa reazione non potrebbe avvenire, oppure dovrebbe procedere in modo stentato ed incompleto.

Anche la difficile saponificazione dei cloruri di alcuni radicali acidi e di taluni nitrili si potrebbe spiegare nello stesso modo.

Infatti è molto probabile che anche nel processo di trasformazione dei cloruri negli acidi corrispondenti:



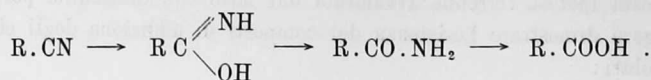
in una prima fase si formino prodotti di addizione:



che per successiva eliminazione di acido cloridrico danno origine ai rispettivi acidi. Naturalmente, lo stesso vale per i nitrili:



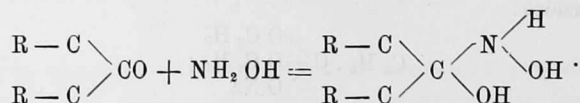
Anche la saponificazione di queste sostanze è preceduta dall'aggiunzione di una molecola di acqua, con formazione dell'ammide:



Come si vede, queste reazioni sono molto affini e si possono riguardare tutte da uno stesso punto di vista.

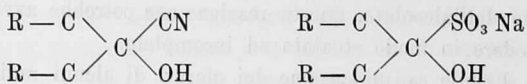
Accennerò infine che anche il fatto che alcuni chetoni non reagiscono con l'idrossilammina per dare le ossime corrispondenti, probabilmente si deve intendere nello stesso modo.

Tutti infatti sono oramai d'accordo nell'ammettere che la formazione delle ossime sia preceduta da un'aggiunzione dell'idrossilammina:



Anche in questo caso, sarebbero appunto i residui R che impediscono questi processi di addizione e quindi anche la successiva formazione delle ossime.

Lo stesso vale probabilmente anche per alcuni chetoni che non addizionano l'acido prussico oppure il bisolfito per dare le cianidrine ed i composti bisolfitici:



Io comunico naturalmente queste mie vedute col massimo riserbo, fiducioso che ulteriori esperienze abbiano ad apportare loro nuove conferme.

Chimica. — *Sulla stabilità delle sei Xililsuccinimmidi isomere* (1). Nota di A. MIOLATI e di A. LOTTI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

L'importanza della costituzione di una molecola sull'andamento di una reazione che ne modifica una sua parte venne posta, particolarmente in questi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma. — 4^a Comunicazione di A. Miolati, *Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici*. Vedi questi Rendiconti, vol. III, 1^o sem., pag. 515 e 597 (1894); vol. IV, 1^o sem., pag. 351 (1895).