

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



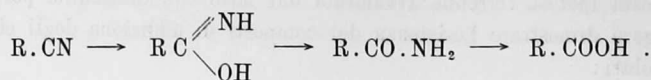
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

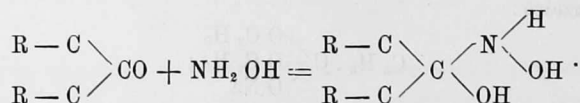
Anche la saponificazione di queste sostanze è preceduta dall'aggiunzione di una molecola di acqua, con formazione dell'ammide:



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

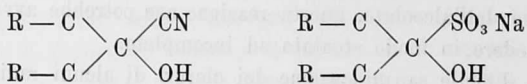
Accennerò infine che anche il fatto che alcuni chetoni non reagiscono con l'idrossilammina per dare le ossime corrispondenti, probabilmente si deve intendere nello stesso modo.

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).

ultimi tempi, in un rilievo speciale. Fu precisamente quando i lavori di V. Meyer ebbero dimostrato che la presenza di gruppi sostituenti l'idrogeno vicino al carbossile d'un acido aromatico, rendeva più difficile la sua eterificazione, che si ricordarono e coordinarono moltissimi fatti analoghi già da lungo tempo osservati e che se ne ricercarono di nuovi.

È naturale che un gruppo, il quale si trovi vicino alla posizione in cui una molecola chimica viene modificata da un agente qualsiasi, eserciti una influenza sulla facilità con cui avviene questa modificazione, ed è altresì ovvio che questa influenza dipenderà dalla natura di quel gruppo, e cambierà col cambiare di esso. Quale sia la causa di questa azione non si può stabilire a priori, soltanto pare che più della natura chimica del gruppo influisca lo spazio da esso occupato. Certamente le osservazioni sperimentali non si possono ancora considerare sufficienti a decidere la questione, la quale forse soltanto in base ad uno studio esteso ed accurato si potrà fino ad un certo punto chiarire. È certo però che in questa tanto delicata questione di meccanica molecolare, più che in qualsiasi altro problema chimico, le osservazioni debbono essere quantitative; ciò che dall'altra parte non è difficile di fare, poichè la determinazione della velocità d'una reazione o quella dell'equilibrio di due reazioni inverse, ci offre un criterio esatto e comparabile dell'andamento di un processo chimico.

In precedenti pubblicazioni uno di noi ebbe occasione di mostrare che la velocità con cui le immidi succiniche sostituite nell'azoto si trasformano per mezzo dell'idrato sodico negli ammidoacidi corrispondenti, era diversa a seconda del gruppo unito all'azoto stesso. Nel caso che il gruppo fosse alifatico, la velocità di decomposizione diminuiva coll'aumentare del suo peso. La fenilsuccinimide invece si mostrava, in confronto alle immidi contenenti gruppi alcoolici, molto meno stabile, indicando così che la massa del gruppo sostituyente non è da considerarsi il solo fattore modificante la velocità della decomposizione.

Si presentava allora interessante di ricercare quale influenza avrebbero esercitato sulla velocità di decomposizione gruppi che si fossero introdotti nel residuo fenico della fenilsuccinimide. Lo studio delle tre toluilsuccinimidi diede per risultato che il metile aumentava sempre la stabilità e particolarmente quando esso si trovava in posizione orto all'azoto, cioè nella posizione più vicina al punto in cui la molecola viene intaccata dall'idrato sodico.

I valori delle costanti allora ottenuti sono i seguenti:

Fenilsuccinimide	Ac. = 2,27
o Toluil " "	" 0,8558
m " " "	" 1,098
p " " "	" 1,12

La ortotoluilsuccinimide è dunque più stabile degli altri suoi due isomeri di posizione.

Con questo risultato concordano perfettamente le ultime osservazioni di E. Goldschmidt sulla eterificazione di alcuni acidi aromatici (1). Diamo qui i valori delle costanti di eterificazione di alcuni acidi:

Acido benzoico	K = 0,0428
" o toluico	" 0,0111
" m "	" 0,0470
" p "	" 0,0241
" o bromobenzoico	" 0,0203
" m "	" 0,0553
" p "	" 0,0450 (?)
" o nitrobenzoico	" 0,0028
" m "	" 0,0296
" p "	" 0,0261

Il confronto delle tre serie di acidi isomeri, mostra che gli acidi orto hanno sempre la minore velocità di eterificazione, vale a dire che anche in questo caso il gruppo carbossilico viene modificato più lentamente quando ha sostituito l'idrogeno vicino con un altro gruppo.

Nella Nota presente noi studiamo la decomposizione delle sei xililsuccinimmidi isomere, per stabilire l'influenza dei due gruppi metilici posti in differenti posizioni reciproche.

I metodi di ricerca seguiti furono quelli esposti nelle Note precedenti sopraccitate, le lettere nelle tabelle hanno il medesimo significato che in tutte le altre. Le sei xililsuccinimmidi non erano finora conosciute, e furono preparate appositamente per questa ricerca.



Fu ottenuta, insieme coll'isomera susseguente, seguendo il processo generale indicato dal Menschutkin per le succinimmidi della serie aromatica (2). Il miscuglio delle due ortoxilidine isomere si è ottenuto dall'ortoxilolo seguendo il metodo indicato da Nölting (3). Le xilidine distillate con acido succinico dettero le due immidi, le quali furono cristallizzate frazionatamente dall'acqua alcoolica, dove la vicinale è molto più solubile dell'altra.

Dopo una prima separazione con questo metodo, l'imide vicinale si è depurata sciogliendola ripetutamente in cloroformio e precipitandola con lignoia, finchè non mostrò un punto di fusione costante a 105°. L'imide bolle

(1) Berichte, XXVIII, 3218 (1895).

(2) Menschutkin. Liebigs Annalen CLXII-166.

(3) Nölting u. Forel, Berichte, XVIII, 2674.

al di sopra di 300° e cristallizza dal cloroformio e ligroina in piccoli prismi.

Una determinazione d'azoto dette i risultati seguenti:

gr. 0,2356 di sostanza dettero 14,5 cm³ d'azoto misurati a 25° e 760^{mm} e corrispondenti a 0,01648 di azoto.

Per cento:

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N
N =	6,99	6,91

I valori trovati nella determinazione della velocità di decomposizione sono i seguenti:

A = 9,15				
t	x	A-x	x: A-x	Ac
4	7,00	2,15	3,256	0,8140
5	7,39	1,76	4,199	0,8398
6	7,65	1,50	5,100	0,8500
7	7,79	1,36	5,728	0,8182
8	7,93	1,22	6,500	0,8125
9	8,06	1,09	7,394	0,8215
10	8,13	1,02	7,971	0,7971
11	8,22	0,93	8,839	0,8035
12	8,30	0,85	9,766	0,8138
13	8,35	0,80	10,43	0,8023
14	8,40	0,75	11,20	0,8000
15	8,45	0,70	12,07	0,8046

Media 0,8147.



Fu ottenuta, come si è detto insieme colla precedente, e fu preparata inoltre servendosi della xilidina solida, ottenuta col metodo di Jacobsen ⁽¹⁾, cioè gettando l'ortoxilolo nell'acido nitrico fumante e riducendo il nitroxilolo formatosi, con Fe ed CH₃COOH. L'immide distilla sopra 300°, cristallizza dall'alcool e dall'acqua alcoolica in sottili laminette splendenti che hanno il punto di fusione a 150°.

Le analisi dettero i risultati seguenti:

gr. 0,1965 di sostanza dettero gr. 0,5102 di CO₂ e gr. 0,1176 di H₂O corrispondenti a gr. 0,1391 di C e gr. 0,01306 di H.

⁽¹⁾ Jacobsen, Berichte XVII, 160.

gr. 0,2120 di sostanza dettero gr. 13,3 cm.³ di azoto misurati a 20° e 758 mm.
e corrispondenti a gr. 0,01514 di azoto.

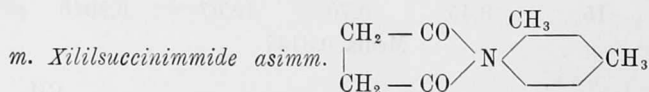
Per cento :

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N
C =	70,81	C = 70,89
H =	6,65	H = 6,45
N =	7,14	N = 6,91

Diamo qui le determinazioni di velocità di decomposizione :

A = 9,15				
t	x	A-x	x : A-x	Ac
4	7,78	1,37	5,679	1,419
5	7,98	1,17	6,821	1,364
6	8,14	1,01	8,060	1,343
7	8,25	0,90	9,168	1,309
8	8,31	0,84	9,893	1,236
9	8,39	0,76	11,04	1,226
10	8,45	0,70	12,07	1,200
11	8,52	0,63	13,52	1,229
12	8,57	0,58	14,78	1,231
13	8,62	0,53	16,27	1,251
14	8,64	0,51	16,93	1,209
15	8,68	0,47	18,47	1,231

Media 1,270.



È stata pure preparata, seguendo sempre il metodo generale, e partendo dalla *m. xilidina* pura del commercio. Distilla anch'essa sopra 300°, si solidifica solo dopo un certo tempo e cristallizza dall'acqua alcoolica in minuti aghetti riuniti a cespuglio, che fondono a 118°.

All'analisi dette i seguenti risultati :

0,1983 gr. di sostanza dettero gr. 0,5130 di CO₂ e gr. 0,1219 di H₂O corrispondenti a gr. 0,1399 di C e gr. 0,01354 di H.

0,2243 gr. di sostanza dettero 13,8 cm.³ d'azoto misurati a 20° e 756 mm e corrispondenti a gr. 0,01567 di azoto.

Per cento :

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N
C =	70,56	70,89
H =	6,82	6,45
N =	6,98	6,91

Le determinazioni di velocità di decomposizione hanno dato i risultati seguenti :

A = 9,15				
t	x	A-x	x : A-x	Ac
4	7,15	2,00	3,575	0,8937
6	7,64	1,51	5,059	0,8431
7	7,90	1,25	6,320	0,9028
8	8,02	1,13	7,098	0,8872
9	8,13	1,02	7,971	0,8856
10	8,20	0,95	8,632	0,8632
11	8,27	0,88	9,397	0,8542
12	8,33	0,82	10,16	0,8466
13	8,38	0,77	10,88	0,8369
14	8,44	0,71	11,89	0,8492
15	8,49	0,66	12,86	0,8566

Media 0,8653



Si partì dalla *m. xilidina simmetrica* ottenuta col processo di Wroblewsky (1), cioè acetilando la *xilidina asimmetrica*, nitrando il composto acetilato, saponificandolo e diazotandolo poi ed infine riducendo il nitroxilolo ottenuto. Si ebbe in tal modo la *xilidina 1. 3. 5.*, colla quale si preparò l'imide che distilla sopra 300° e si condensa subito in massa cristallina. Da acqua alcoolica cristallizza in begli aghi bianchi che fondono a 168°.

L'analisi dette i risultati seguenti :

0,2043 gr. di sostanza dettero gr. 0,5300 di CO₂ e gr. 0,1234 di H₂O corrispondenti a gr. 0,1445 di C e gr. 0,01371 di H.

0,2184 gr. di sostanza dettero 13,1 cm.³ d'azoto misurati a 19° e 762 mm. e corrispondenti a gr. 0,01496 d'azoto.

Per cento :

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N
C =	70,73	70,89
H =	6,69	6,45
N =	6,93	6,91

(1) Wroblewsky, Ann. CCVII, 91.

A = 9,15

t	x	A-x	x : A-x	Ac
4	7,60	1,55	4,904	1,226
5	7,86	1,29	6,092	1,218
6	7,94	1,21	6,561	1,093
7	8,14	1,01	8,060	1,151
8	8,26	0,89	9,281	1,160
9	8,32	0,83	10,02	1,113
10	8,40	0,75	11,20	1,120
11	8,44	0,71	11,89	1,080
12	8,52	0,63	13,52	1,126
13	8,56	0,59	14,51	1,116
14	8,62	0,53	16,27	1,162
15	8,66	0,49	17,67	1,178

Media 1,145



Fu preparata col solito metodo, partendo dalla base, ottenuta solo in piccolissima quantità col processo di Nölting e Forel ⁽¹⁾ ed in quantità maggiore con un metodo speciale, del quale verrà fatta da noi in altra Memoria speciale menzione. L'imide preparata colla xilidina ottenuta col primo processo fonde a 184°-186°, ma non deve essere completamente pura, perchè partendo dalla Xilidina simmetrica vicinale ottenuta col nuovo metodo si ha un'imide che fonde a 187°.

L'imide cristallizza dall'alcool in cristalli appiattiti, bianchi, terminati a punta, che sono pochissimo solubili in alcool a freddo, molto a caldo.

Una determinazione d'azoto dette :

0,2025 gr. di sostanza dettero 12,7 cm.³ d'azoto misurati a 22° e 754^{mm} e corrispondenti a gr. 0,01414 d'azoto.

Per cento.

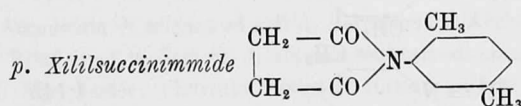
	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N
N =	6,98	6,91

⁽¹⁾ Nölting u. Forel Ber. XVIII, 2674.

A = 9,15

t	x	A-x	x : A-x	Ac
4	3,61	5,54	0,6516	0,1629
5	4,11	5,04	0,8155	0,1631
6	4,50	4,65	0,9677	0,1612
7	4,93	4,22	1,168	0,1668
8	5,13	4,02	1,277	0,1596
9	5,49	3,66	1,500	0,1666
10	5,58	3,57	1,584	0,1584
11	5,80	3,35	1,722	0,1574
12	5,87	3,28	1,789	0,1490
13	6,10	3,05	2,000	0,1538
14	6,25	2,90	2,155	0,1540
15	6,44	2,71	2,376	0,1584
16	6,47	2,68	2,414	0,1508
17	6,64	2,51	2,645	0,1555
18	6,70	2,45	2,735	0,1515
19	6,84	2,31	2,961	0,1558
20	6,90	2,25	3,066	0,1538
21	6,97	2,18	3,224	0,1522

Media = 0,1571



Si ottenne, impiegando la *p. xilidina* preparata col metodo di Jannasch ⁽¹⁾, per nitrizzazione del *p. xilolo* e successiva riduzione del nitroderivato formatosi. L'imide ottenuta distilla essa pure sopra 300° e cristallizza dall'alcool in lamine splendenti che fondono a 120°.

Una determinazione d'azoto dette il risultato seguente:

gr. 0,2511 di sostanza dettero 15,3 cm.³ d'azoto misurati a 19° e 760 mm e corrispondenti a gr. 0,01756 di azoto.

Per cento :

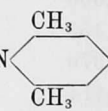
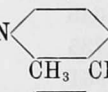
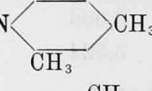
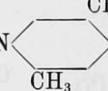
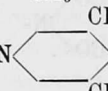
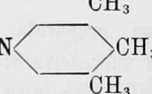
	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N
N =	6,99	6,91

⁽¹⁾ Jannasch, Ann. CLXXVI, 55.

A = 9,15

t	x	A-x	x : A-x	Ac
4	7,14	2,01	3,552	0,8880
5	7,47	1,68	4,446	0,8892
6	7,65	1,50	5,100	0,8500
7	7,89	1,26	6,262	0,8945
8	7,98	1,17	6,821	0,8526
9	8,12	1,03	7,884	0,8760
10	8,21	0,94	8,734	0,8734
11	8,30	0,85	9,766	0,8887
12	8,35	0,80	10,43	0,8691
13	8,42	0,73	11,53	0,8868
14	8,44	0,71	11,89	0,8592
15	8,50	0,65	13,08	0,8720
Media				0,8757

Le medie dei valori ottenuti sono qui ordinate in serie crescente :

$C_4H_4O_2N$ 	Ac = 0,1571
$R'' = N$ 	0,8147
$R'' = N$ 	0,8653
$R'' = N$ 	0,8757
$R'' = N$ 	1,145
$R'' = N$ 	1,270

I valori si possono dividere rispetto alla grandezza in 3 gruppi. Al primo appartiene la sola m-xililsuccinimide vicinale. Essa ha i due metili in posizione orto all'azoto, e risulta perciò la più stabile. Al secondo gruppo appartengono le tre xililsuccinimidi aventi un solo gruppo metilico in posizione orto. Esse si decompongono in confronto all'isomero meta-vicinale molto più velocemente, sono però alla loro volta più stabili delle altre due formanti il terzo gruppo, le quali non hanno nessun metile in posizione orto.

Questi risultati concordano come si vede con quelli ottenuti precedentemente e di cui si fece cenno in principio di questa nota. Vedremo se saranno confermati dalle ulteriori ricerche, che abbiamo intrapreso su questo argomento.