

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

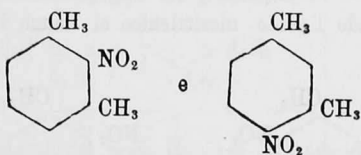
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Sulla preparazione della metaxilidina vicinale* (1).

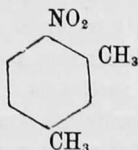
Nota di A. MIOLATI e A. LOTTI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Facendo agire a temperatura inferiore ad 8° sul metaxilolo puro, un determinato miscuglio di acido nitrico e solforico si ottiene, secondo Nölting e Forel (2), oltre a quantità rilevanti di binitroxilolo, una miscela dei due nitroxiloli

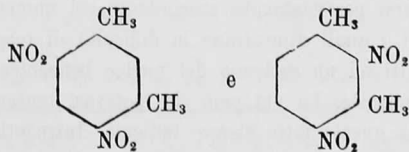


il primo dei quali fu separato dal secondo per distillazione frazionata. Questo metodo di preparazione però, non si raccomanda nè per il rendimento, nè per la purezza del prodotto. Lo stesso può dirsi dei metodi seguiti prima dal Grewingk (3) e dallo Schmitz (4) sebbene però si arrivi a prodotti i quali offrono una maggiore garanzia di purezza.

Grewingk partiva dal nitrometaxilolo ordinario



e da esso otteneva e separava poi, per cristallizzazione frazionata, i due binitrometaxiloli



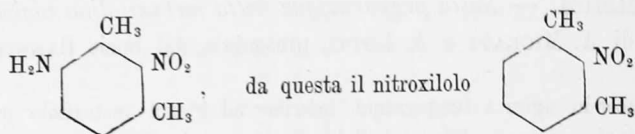
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Ber. XVIII, 2674 (1885).

(3) Ber. XVII, 2422 (1884).

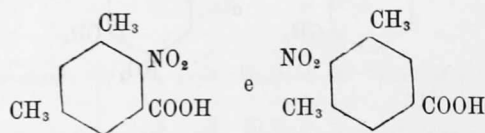
(4) Liebig's Ann. 193, 179.

Riducendo convenientemente il secondo, che in confronto al primo si forma in quantità esigue, otteneva dapprima la nitroxilidina



e per riduzione ulteriore la corrispondente base.

Lo Schmitz cercò invece di arrivare alla metaxilidina vicinale per una via indiretta. Nitrando l'acido mesitilenico si hanno i due acidi nitromesitilenici



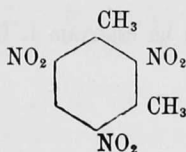
il primo dei quali però quasi esclusivamente. Si separano per cristallizzazione frazionata, si riducono a acidi amidomesitilenici e si elimina il gruppo carbossilico distillando sulla calce. Lo Schmitz però ottenne con questo metodo una così minima quantità di metaxilidina vicinale, da non averne neppure a sufficienza per fare l'acetilderivato e caratterizzarlo col punto di fusione.

Siccome a noi, per i nostri studi *Sulla velocità di composizione delle sei xililsuccinimidi isomere* (1), occorre avere una certa quantità di metaxilidina vicinale, cercammo di arrivare a questa base per un'altra via, la quale, senza render necessario partire da forti quantità di sostanza, non ci conducesse, come i metodi sopracitati, a grandi quantità di prodotti secondari, e ci fornisse una base perfettamente pura dagli altri isomeri. Da quanto si è sopra riferito risulta chiaramente una cosa, che la difficoltà maggiore è quella di introdurre un gruppo nitro tra i due metili, senza che le altre posizioni vengano sostituite. Questa difficoltà non solo non deve sembrar strana, ma è da considerarsi perfettamente concordante coi numerosi fatti ricordati negli ultimi tempi, i quali dimostrano la difficoltà di reagire degli atomi o gruppi atomici uniti ad un carbonio del nucleo benzenico le cui due posizioni orto sono sostituite. La via però che potevasi tentare per raggiungere lo scopo, ci era da questo fatto stesso indicata. Introdotto il gruppo nitro una volta tanto tra i due metili, pur anche sostituendo altri idrogeni del nucleo benzenico, esso si sarebbe dovuto eliminare più difficilmente degli altri gruppi e rimanere infine solo.

(1) Rend. d. R. Acc. dei Lincei, vol. V (1), serie V*, 88 (1896).

L'esperienza ha infatti corrisposto perfettamente alle previsioni. Il metodo che più sotto indichiamo ci ha permesso d'arrivare alla metaxilidina pura dagli altri suoi isomeri, con un soddisfacente rendimento pur partendo da quantità modeste di prodotto primitivo.

I lavori di Luhmann⁽¹⁾, di Bussenius e Eisenstuck⁽²⁾ hanno fatto conoscere l'esistenza di un trinitrometaxilolo, al quale in base a tutte le analogie deve attribuirsi come probabile la costituzione



Esso si ottiene facilmente dal metaxilolo per un trattamento energico e prolungato con acido nitrico fumante.

Facendo agire l'idrogeno solforato sulla soluzione alcoolica ammoniacale di questo composto, esso viene ridotto più o meno completamente, e i citati autori hanno ottenuto una mescolanza in proporzioni variabili di una monoammina e di una diammina.

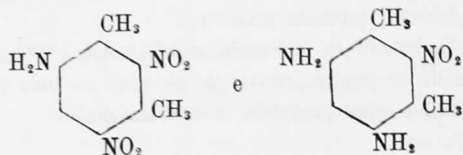
Queste due basi possono venire completamente separate trattandole con acido cloridrico diluito, il quale scioglie completamente la diammina e solo parzialmente la monoammina. Noi abbiamo proceduto poi così. La soluzione cloridrica separata dalla monoammina e dallo zolfo, veniva precipitata frazionatamente con lisciva alcalina. La prima parte che precipita è costituita da monoammina, e colorata in giallo citrino, in seguito poi precipita la diammina di color giallo aranciato e che si depura lavandola con acqua e cristallizzandola dall'alcool. La monoammina rimasta indisciolta nell'acido cloridrico si secca, si libera dallo zolfo per ripetute estrazioni con solfuro di carbonio e viene unita poi alla prima parte precipitata dall'acido cloridrico. Essa può venire trasformata completamente e con molta facilità in diammina se si riscalda a 100° in tubi chiusi assieme a solfuro ammonico alcoolico. Il riscaldamento si protrae un paio d'ore, e il rendimento in diammina è quasi il teoretico.

Abbiamo tentato di ridurre in questo modo direttamente il trinitrometaxilolo, ma la riduzione non ha dato risultati molto soddisfacenti; il rendimento in diammina è del 50-60 %, e questa trovasi mescolata con una sostanza bruna di aspetto carbonioso.

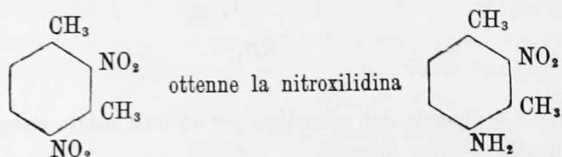
(1) Liebig's Ann. 144, 274.

(2) Ibidem, 113, 156.

La costituzione delle due ammine si può prevedere molto facilmente; essa è probabilmente rappresentata dalle formule di struttura seguenti:



in armonia anche con quanto ha osservato il Grewingk⁽¹⁾, il quale dal bi-nitrometaxilolo



L'eliminazione dei due gruppi amidici non si poteva ottenere col metodo ordinario di diazotizzazione in soluzione acquosa, perchè, come è noto, la diazotizzazione delle metadiammine conduce a speciali sostanze coloranti brune. Si cercò nullameno di fare avvenire direttamente la sostituzione dei due gruppi amidici coll'idrogeno, operando in condizioni nelle quali il diazoderivato si decomponesse subito e non avesse così il tempo di combinarsi colla parte di diammina non ancora trasformata. È noto che Sandmeyer⁽²⁾, operando in condizioni tali, ha potuto sostituire nella metafenilendiammina i due gruppi amidici con due atomi di cloro e arrivare così alla metabi-clorobenzina.

Noi abbiamo perciò fatto passare una corrente di vapori nitrosi (dall'anidride arseniosa e acido nitrico) in una soluzione alcoolica della diammina mantenuta all'ebullizione. Si è osservato che il rendimento migliore si ottiene quando si faccia passare nella soluzione la corrente di vapori nitrosi per breve tempo, e precisamente soltanto finchè si nota lo sviluppo d'azoto in piccole bollicine. Così ad esempio trattando 5 gr. di diammina rispettivamente per $\frac{3}{4}$ d'ora, per $1\frac{1}{2}$ e per 2 ore si sono ottenuti 2 gr., 1 gr. e 0,70 gr. di nitroxilolo. Dopo aver distillato la maggior parte dell'alcool, il residuo viene trattato con acqua e distillato in corrente di vapore. Passa allora il nitroxilolo come un olio giallo più pesante dell'acqua, il quale ripreso con etere viene lavato con idrato sodico, per esportare gli xilenoli che possono essere formati, e poi distillato.

(1) Loc. cit.

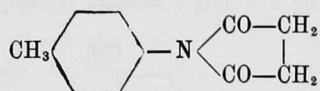
(2) Ber. XVII, 2652 (1884).

Si può anche far gocciolare la soluzione idroalcolica concentratissima del solfato di diammina, nel nitrito d'etile raffreddato con ghiaccio, portare poi la miscela all'ebullizione, e mantenervela fino allo sviluppo completo dell'azoto, procedendo poi come sopra.

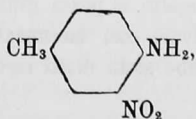
Il nitroxilolo, ridotto con ferro ed acido acetico, dette una base, il cui punto d'ebullizione 210°-212°, come pure il punto di fusione del derivato acetilico concordavano rispettivamente col punto d'ebullizione della base di Nölting e col punto di fusione del suo acetilderivato. Il fatto poi che la succinimide da noi preparata con questa base, risultò più stabile dei suoi altri cinque isomeri, concorda perfettamente colla costituzione della base stessa.

Infine vogliamo accennare ad un'altra via che potrebbe condurre forse alla preparazione della stessa base, sebbene non ci sia stato possibile, per il passaggio di uno di noi nell'industria, completare le ricerche a tale scopo iniziate.

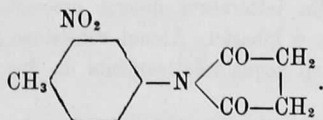
Nitrando la paratoluilsuccinimide



con acido nitrico fumante, si ottenne una sostanza, la quale cristallizza benissimo dall'alcool in laminette tendenti leggermente al giallo aranciato e che fondono a 137°. Come è noto, nitrando l'acetoparatoluidina (1) o la benzoparatoluidina (2) si ottengono derivati della base



quindi noi prevedevamo che il composto fondente a 137° fosse pure un derivato di questa stessa base. La scomposizione con idrato potassico però, ci ha dimostrato che il composto da noi ottenuto era

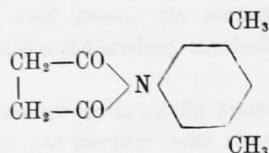


(1) Beilstein et Kuhlberg, Liebig's, Ann., 155, 23.

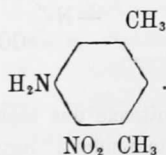
(2) Hübner, ibidem, 208, 313.

La differenza di comportamento nella nitratura tra il derivato acetilico e benzoilico da una parte e quello succinilico dall'altra non può dipendere da una diversità di funzione chimica tra i gruppi, ma bensì deve esservi una ragione sterica. Noi sappiamo che nitrando un derivato parabisostituito, quando ambedue i sostituenti sono della medesima classe, il gruppo nitro va vicino (in posizione orto) al gruppo più piccolo (1).

In seguito a questo risultato noi abbiamo tentato di nitrare la succinimide



nella speranza che il gruppo nitro entrasse a preferenza tra i due metili. L'esperienza ha dimostrato la formazione di due nitroderivati, di cui uno dava una nitroxilidina non conosciuta. Nitrando la metaxilidina simmetrica, si forma secondo Nölting e Forel (2) soltanto il composto



Se l'esperienza non ha completamente corrisposto allo scopo, pure essa rende probabile che nella nitratura di un derivato acido della metaxilidina simmetrica, opportunamente scelto, si possa giungere ad introdurre il gruppo nitro tra i due metili e arrivare così facilmente alla metaxilidina vicinale il cui studio dettagliato sarebbe sotto molti riguardi veramente interessante.

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi* (3). Memoria di G. ODDO e C. MANUELLI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sono descritti nella letteratura diversi processi per preparare le anidridi degli acidi mono e bibasici. Alcuni consistono nella eliminazione diretta di una molecola di acqua relativamente da due o da una molecola di

(1) Lellmann, *Principien der organischen Synthese*, Introduzione; Kehrman, Ber. XXIII, 130 (1890).

(2) Loc. cit., pag. 2679.

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico dell'Università di Roma.