

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

e infine

$\alpha_D = 1,51977$	(1,520278 della Sanidina dell' Eifel secondo Offret (1))		
$\beta_D = 1,52488$	(1,524853	id.	id.)
$\gamma_D = 1,52553$	(1,524972	id.	id.)

Chimica. — *Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi.* Nota II, di G. BRUNI e F. GORNI⁽²⁾, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Nella nota precedente⁽³⁾ noi abbiamo esposto i risultati delle nostre ricerche intorno alle relazioni che sussistono tra la configurazione dei composti che differiscono fra di loro per la presenza o meno di un doppio legame in una catena aperta, quali esse possono dedursi dalla loro attitudine a formare soluzioni solide e miscele isomorfe. Abbiamo così stabilito che, dei due composti non saturi isomeri nello spazio, è quello che ha la configurazione fumaroide che forma soluzione solida ed ha quindi somiglianza di configurazione col rispettivo composto saturo. Nella prima parte di questo lavoro esponiamo il seguito delle ricerche eseguite su tale argomento.

I.

Fra i composti di cui interessava conoscere le relazioni erano l'acido stearico ed i corrispondenti acidi della serie non satura. Come venne già detto nella nota precedente, Garelli e Montanari avevano trovato che soluzioni di acido oleico in stearico si comportano nel congelamento in modo affatto normale. In seguito ai fatti da noi scoperti si rendeva ora necessario l'esaminare le soluzioni dell'isomero nello spazio.

Come è noto, dei tre acidi esistenti della formola $C_{18}H_{34}O_2$ si ammette generalmente che l'acido oleico e l'elaidinico siano stereoisomeri, e l'acido isooleico sia isomero di struttura coi primi due⁽⁴⁾. Su questo però, e tanto meno poi sulla configurazione nello spazio da attribuirsi a questi acidi non si hanno ancora nozioni sufficientemente esatte. Anche i recenti studi di A. Albitzky⁽⁵⁾ non hanno ancora condotto ad un risultato definitivo.

Lo studio crioscopico delle soluzioni di acido elaidinico in stearico diede i seguenti risultati:

(1) Bull. Soc. min. franç. Paris 1890, 13, 635.

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Rendiconti di questa Accademia 1899, 1° sem., pag. 454.

(4) Richter (Anschütz) Organische Chemie, VIII aufl., pag. 304.

(5) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. XXXI. 76.

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Peso molecolare (K = 44) C ₁₈ H ₃₄ O ₂ = 282.
0,8611	0°,125	303
2,0184	0,29	306
2,0864	0,305	301
3,5608	0,505	310
3,6565	0,51	315

Come si vede il comportamento di tali soluzioni è decisamente anormale. L'anomalia non è molto forte; però essa è sufficientemente spiccata, e riuscirebbe invero assai difficile lo spiegarla altrimenti che colla formazione di soluzione solida. Però una causa doveva qui rendere meno visibile l'anomalia, il fatto cioè che l'acido elaidinico fonde più basso dello stearico.

Pensammo quindi di eseguire determinazioni impiegando come solvente l'acido elaidinico. Non essendo esso stato prima impiegato dovemmo determinare almeno approssimativamente la depressione molecolare. Come sostanze presumibilmente normali vi sciogliemmo il dibenzile e l'acido salicilico, ed avemmo come media delle misure così eseguite il valore $K = 39$. Le soluzioni di acido stearico ci diedero ora i seguenti risultati:

Concentrazione.	Abbassamento termometrico.	Depressione molecolare.	Peso molecolare (K = 39) C ₁₈ H ₃₆ O ₂ = 284.
0,6875	0°,075	31,0	358
0,8539	0,09	30,0	370
1,7015	0,185	30,9	358
3,2141	0,36	31,8	348

L'anomalia è, come noi avevamo previsto, spiccatissima e non può evidentemente attribuirsi ad altro che a formazione di soluzione solida.

Dalle nostre esperienze risulta dunque che all'acido elaidinico deve attribuirsi una configurazione fumaroida, mentre dalle precedenti osservazioni di Garelli e Montanari (l. c.) deve dedursi che all'acido oleico è da ascriversi una configurazione maleinoide. Queste conclusioni stanno bene in accordo colle proprietà fisiche e chimiche di questi corpi. L'acido elaidinico fonde infatti a temperatura notevolmente più elevata dell'isomero; esso è altresì più stabile dell'oleico dal quale si ottiene per azione di vari reagenti. È evidente però che non può dalle nostre esperienze trarsi alcuna conclusione definitiva sulla questione se l'acido oleico e l'elaidinico siano realmente fra di loro isomeri nello spazio, ovvero siano isomeri di struttura; però la prima ipotesi è resa probabile dal fatto che ai due acidi risulta spettare due configurazioni opposte.

Sarebbe stato interessante di esaminare anche altri gruppi di composti delle stesse serie come i seguenti: acidi valerianico, angelico e tiglico; acidi

arachico, erucico e brassidinico. Però la troppo bassa temperatura di congelamento dell'acido valerianico che impedisce di usarlo come solvente, la poca accessibilità ed il prezzo elevatissimo degli altri, non ci permise di compiere ricerche sistematiche intorno ad essi. Questo campo di esperienze deve però ritenersi dalle esperienze fin qui esposte, come sufficientemente chiarito.

II.

In questa seconda parte verranno studiate le relazioni di configurazione e di forma cristallina che possono esistere fra sostanze le quali differiscono fra loro per la sostituzione in una catena aperta dei gruppi —NH— ed —N= ai gruppi $\text{—CH}_2\text{—}$ e —CH= .

Fra composti a catena chiusa relazioni di tal genere erano note da vario tempo. È noto infatti che se in un composto aromatico si sostituiscono ad uno od a due gruppi metinici rispettivamente i gruppi —N= oppure —HN— , si ottengono composti che conservano col primo spiccate analogie di configurazione, talchè sciolti in esso danno nel congelare soluzioni solide. Come esempio di ciò possono citarsi le relazioni ben note esistenti fra le seguenti serie di composti: benzolo, piridina e pirrolo; naftalina, chinolina ed indolo; fenantrene, acridina e carbazolo; nonchè fra numerosi loro derivati.

Inoltre è noto che composti i quali differiscono fra loro per contenere nella catena chiusa l'uno un gruppo $\text{—CH}_2\text{—}$ e l'altro un gruppo —NH— hanno lo stesso comportamento crioscopico anormale rispetto all'idrocarburo fondamentale. Esempi: ciclopentadiene e pirrolo in benzolo; indene ed indolo in naftalina; fluorene e carbazolo in fenantrene.

Tutto ciò risulta da numerose osservazioni eseguite da una serie di ricercatori⁽¹⁾ specialmente in questo laboratorio.

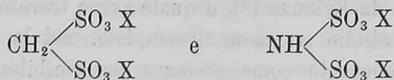
Non erano però fino a poco tempo fa state eseguite ricerche intorno alle relazioni esistenti fra composti che presentano le differenze sopraindicate in una catena aperta. Solo recentemente W. Muthmann⁽²⁾ fece l'importante osservazione che i sali potassico ed ammonico dell'acido metandisolfonico da lui ottenuti e misurati cristallograficamente da H. Zirngiebl, sono perfettamente isomorfi coi sali corrispondenti dell'acido imidodisolfonico misurati da Münzing⁽³⁾. La sostituzione di un gruppo —NH— ad un gruppo $\text{—CH}_2\text{—}$

(1) Paternò, Gazz. chim. ital. 1889. 640. — Magnanini, Ibid., 1889. 141. — Ferratini e Garelli, Ibid. 1892. II. 245; 1893. I. 442. — Garelli, Ibid. 1894 II, 263; 1896 II, 380. — Garelli e Montanari, Ibid. 1894. II. 229. — Bruni, Ibid. 1898. I. 259.

(2) Berichte, XXXI. 1884.

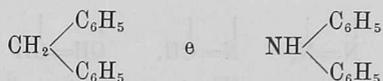
(3) Zeitschr. f. Kryst. XIV. 62.

lascia quindi in questo caso sussistere una così perfetta analogia di configurazione, che i composti delle formole:



sono perfettamente isomorfi.

Questa osservazione attrasse la nostra attenzione e ci spinse a ricercare se tali analogie fossero di indole generale, e se esse si trovassero altresì nel comportamento crioscopico. Come esempio di due corpi che stessero fra loro nello stesso rapporto dei sali studiati da Muthmann, scegliemmo il difenilmetano e la difenilammina:

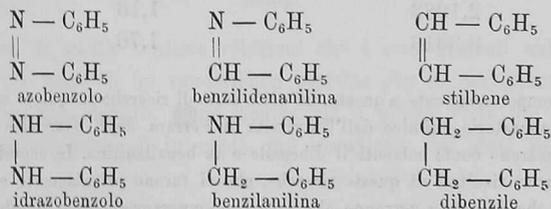


Il difenilmetano venne impiegato come solvente usando la costante $K = 66$ che risulta dalle misure di Eykman (1). L'eventuale comportamento anormale avrebbe dovuto in questo caso rivelarsi in modo assai spiccato poichè la difenilammina fonde a temperatura più elevata del difenilmetano. Invece il comportamento crioscopico delle sue soluzioni si rivelò perfettamente normale:

Concentrazioni.	Abbassamento. termometrico.	Peso molecolare ($K = 66$) $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{N} = 169$.
0,4788	0°,19	166
1,3397	0,52	170
2,9238	1,14	169
4,4231	1,70	172

Fra questi due composti la sostituzione di un gruppo — NH — ad un — CH₂ — distrugge quindi ogni analogia di configurazione. Sulle cause di questo comportamento opposto a quello osservato da Muthmann, sarebbe ora prematuro il trarre conclusioni occorrendo perciò nuove ricerche. Nessuna conclusione può trarsi da dati cristallografici, esistendo solo poche ed incomplete misure circa la difenilammina.

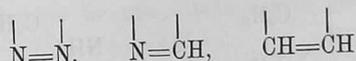
Dopo il risultato negativo di queste esperienze, ci rivolgemmo allo studio delle relazioni esistenti fra le sostanze costituenti il seguente gruppo:



(1) Zeitschr. f. physik. Ch. IV. 497.

Lo studio venne eseguito seguendo i due metodi cristallografico e crioscopico, usando come solvente l'azobenzolo (1). Questa sostanza era stata studiata come solvente da Eykman (2), il quale aveva trovata la costante $K=83,5$. Siccome però tale studio era assai incompleto, noi lo abbiamo completato sciogliendo nell'azobenzolo come sostanze presumibilmente normali, le seguenti: naftalina, difenile, p. bibromobenzolo ed etere dimetilico dell'idrochinone. Come media di queste misure e di quelle di Eykman, adottammo il valore $K=82,5$.

Anzitutto sperimentammo sciogliendo in azobenzolo la benzilidenanilina e lo stilbene. L'analogia di questi composti appare infatti come la più stretta, contenendo essi rispettivamente gli aggruppamenti:



nei quali tutti è contenuto un doppio legame in una catena aperta. Il comportamento crioscopico delle soluzioni di benzilidenanilina si mostrò infatti fortemente anormale, come risulta dai seguenti risultati:]

Concentrazione	Abbass. termometrico	Peso molec. ($K=82,5$)
0,3685	0,095	320
0,5694	0,15	313
1,1344	0,295	317
1,3442	0,35	317
2,5344	0,65	322
3,6889	0,93	327

$\text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{N} = 181$

Più rimarchevole ancora si rivelò il comportamento dello stilbene, il quale fino dalle più basse concentrazioni innalza il punto di congelamento del solvente, come risulta dalle seguenti tabelle:

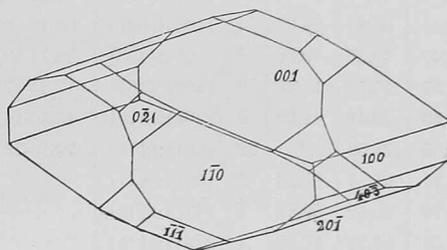
Concentrazione	Innalzam. termometrico
0,3306	0,18
0,6334	0,33
1,2266	0,68
2,1983	1,16
3,3316	1,76

(1) Contemporaneamente a questa, un'altra serie di ricerche su queste sostanze venne eseguita nel laboratorio chimico dell'Università di Ferrara da F. Garelli e F. Calzolari, i quali però usarono come solventi il dibenzile e la benzilanilina. In seguito noi ci riferiremo talvolta ai risultati di queste ricerche, che ci furono privatamente e gentilmente comunicati, e che del resto verranno alla luce contemporaneamente a questo lavoro.

(2) Zeitschr. f. physik., Ch. IV, 497

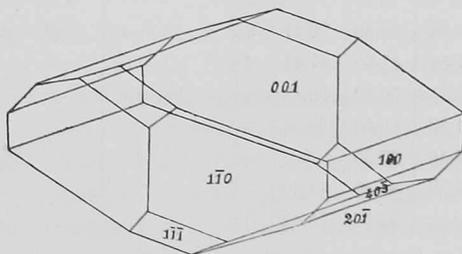
Il comportamento delle miscele di azobenzolo e stilbene è quindi quello proprio delle miscele isomorfe. Era perciò interessante l'esaminare le relazioni esistenti fra la forma cristallina di questi composti. Per l'azobenzolo e lo stilbene esistevano misure di Calderon (1) e di vom Rath (2), però alquanto incomplete; per la benzilidenanilina invece non esistevano dati. Lo studio cristallografico di queste sostanze fu da noi affidato al dott. G. Boeris del Museo Civico di Milano, il quale ci comunicò gentilmente i risultati che ora esponiamo.

Anzitutto la benzilidenanilina si rivelò affatto inadatta alle misure cristallografiche, non riuscendo ad ottenersi da essa cristalli sufficientemente



Azobenzolo.

ben formati. Per l'azobenzolo e lo stilbene invece si giunse ad un risultato interessantissimo e completamente concorde con quello delle nostre esperienze crioscopiche. L'azobenzolo e lo stilbene sono cristallograficamente isomorfi.



Stilbene.

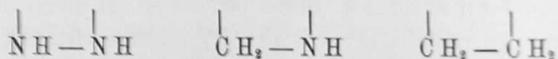
Non si tratta di quelle limitate relazioni che i cristallografi chiamano morfotropiche, ma bensì di un isomorfismo perfetto che si manifesta anche nell'abito esterno dei cristalli, come risulta già a prima vista dai disegni che qui sotto riproduciamo, ed in modo più completo, dai dati numerici che seguono.

(1) Zeitschr. f. Krist. IV, 232.

(2) Berichte V, 624.

Azobenzolo					Stilbene				
Sistema cristallino: monoclinico					Sistema cristallino: monoclinico				
a:b:c = 2,10756:1:1,33123 β = 65°,34'					a:b:c = 2,17015:1:1,40033 β = 65°,54'				
Forme osservate: {100} {001} {110} {021} (1) {111} {201} {403}					Forme osservate: {100} {001} {110} {403} {201} {111} (1)				
Angoli	Limiti	Medie	Calcolato	N	Angoli	Limiti	Medie	Calcolato	N
(110):(110)	55,00-55,6	55,3	*	10	(110):(110)	53,28-53,38	53,24	*	9
(100):(001)	65,21-65,41	65,35	65,34	4	(100):(001)	65,43-66,30	65,55	65,54	12
(001):(403)	49,28-49,49	49,36	49,38	4	(001):(403)	50,12-50,31	50,21	50,26	6
(403):(201)	17,43-17,57	17,50	17,49	8	(403):(201)	17,25-17,52	17,36	17,41	12
(201):(100)	46,43-46,53	46,48	46,59	6	(201):(100)	45,50-46,16	46,1	45,59	10
(001):(110)	78,52-79,5	78,59	*	22	(001):(110)	79,10-79,32	79,24	*	15
(001):(111)	61,4-61,11	61,7	61,10	3	(001):(111)		62,24	62,23	1
(111):(110)	39,42-40,10	39,52	39,51	4	(111):(110)		38,17	38,13	1
(201):(111)	57,52-57,58	57,56	57,52	4	(201):(111)		58,55	58,53	1
(111):(110)	50,22-50,35	50,29	50,30	3	(111):(110)		49,23	49,22	1
(110):(201)	71,30-71,37	71,34	71,37	8	(110):(201)	71,40-71,52	71,45	*	12
(111):(100)		81,39	81,49	1	(111):(100)		81,20	81,25	1
(111):(111)		75,24	75,22	1	(111):(111)		73,2	72,50	1
(111):(403)	53,8-53,14	53,11	53,14	5	(111):(403)	54,18-54,33	54,24	54,28	6
(403):(110)	78,33-78,45	78,41	78,39	7	(403):(110)	78,27-78,39	78,32	78,28	9
(021):(111)	23,36-24,4	23,49	23,43	3					
(021):(110)	26,46-26,50	26,48	26,47	3					
(021):(110)	41,32-41,54	41,40	41,41	4					
(021):(111)		56,50	56,48	1					
(021):(100)	80,46-81,10	80,53	80,56	3					
(021):(001)	67,26-67,46	67,35	*	16					
(021):(021)	44,42-44,59	44,48	44,50	3					
(021):(403)		75,54	75,42	1					

Passando ora a studiare le soluzioni delle sostanze corrispondenti a quelle ora esaminate, ma che non contengono doppi legami nella catena aperta, e che presentano invece gli aggruppamenti:



ottenemmo i risultati seguenti:

(1) Nuova per la sostanza.

(1) Nuova per la sostanza.

Idrazobenzolo. C₁₂ H₁₄ N₂=184.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Peso molecolare (K=82,5)
0,6408	0°,275	192
0,7310	0,31	195
1,4041	0,58	200
1,6837	0,71	196
2,3643	0,96	203

Benzilanilina. C₁₃ H₁₃ N=183

0,4993	0°,18	229
0,6871	0,255	222
1,5273	0,585	216
1,8563	0,71	216
3,1622	1,26	207
3,2477	1,27	211

Dibenzile. C₁₄ H₁₄=182

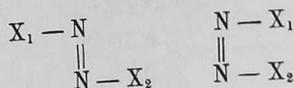
0,6299	0,225	231
0,8668	0,315	227
1,8077	0,665	224
2,3154	0,85	225
3,4106	1,255	224
3,9388	1,46	223

Il dibenzile è quindi spiccatamente anormale e l'anomalia deve indubbiamente esser attribuita a formazione di soluzione solida. Dalle ricerche di Garelli e Calzolari risulta, come ci fu privatamente comunicato, che anche nel caso inverso l'anomalia è assai spiccata. Il fatto è assai interessante per ciò che (come i suddetti autori ci hanno comunicato) il dibenzile è cristallograficamente completamente isomorfo coll'azobenzolo e lo stilbene. Inoltre lo stilbene innalza il punto di congelamento del dibenzile.

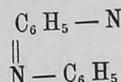
Da questo assieme di fatti possono trarsi le seguenti conclusioni: Lo stilbene essendo isomorfo col dibenzile deve avere (secondo le nostre precedenti ricerche) delle due forme possibili nello spazio, la fumaroide; ciò che è reso assai probabile dalle sue proprietà fisiche e dalla sintesi di essa fatta da Anschütz ⁽¹⁾ dall'etere difenilico dell'acido fumarico, e dall'etere fenilico

⁽¹⁾ Berichte XVIII, 1948.

dell'acido cinnamico. L'azobenzolo poi, essendo isomorfo coi due precedenti, deve avere una configurazione simile ad essi. Ora è lecito ritenere che siano possibili per l'azobenzolo due forme stereoisomere, come fu verificato per gli antidiazo — e sindiazo — derivati:



In tal caso all'azobenzolo noto deve spettare indubbiamente la forma anti:



Degli altri composti studiati anche la benzilanilina ha comportamento anormale. Non è però possibile in tal caso asserire con sicurezza che l'anomalia sia dovuta a formazione di soluzione solida, essendo in essa contenuto il gruppo imminico, che secondo le ricerche di Auwers, dà talora luogo ad anomalie per formazione di molecole complesse. Questo dubbio è avvalorato dal fatto, che Garelli e Calzolari trovarono che l'azobenzolo sciolto in benzilanilina dà valori completamente normali.

Si sarebbe potuto infine prevedere che le relazioni di isomorfismo esistenti fra dibenzile e stilbene, si sarebbero mantenute fra azo- ed idrozo-benzolo. Invece quest'ultimo, sciolto nel primo, ha un comportamento che può dirsi del tutto normale. Ciò sta d'accordo coll'osservazione di Garelli e Calzolari, che l'idrazobenzolo è affatto normale, tanto in soluzione di dibenzile, che di benzilanilina. Queste due ultime osservazioni sono in accordo colle nostre circa il comportamento della difenilammina in difenilmetano, ed assieme a queste in contraddizione con quelle suaccennate di Muthmann.

Sarebbe ora stato interessante compiere una serie di osservazioni usando come solvente la benzilidenanilina, e noi vi ci eravamo accinti. Questa sostanza però si dimostrò (soprattutto per i fenomeni di sopra fusione che presenta) del tutto inadatta a determinazioni crioscopiche, onde non ci fu possibile raggiungere lo scopo.

Concludendo, da queste ricerche può dedursi quanto segue:

1° Gli aggruppamenti $\begin{array}{c} | & | \\ CH & = & CH \end{array}$ (forma fumaroidi) e $\begin{array}{c} | & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{array}$ sono, secondo le espressioni di Groth, isomorfotropi coll'altro $\begin{array}{c} | & | \\ N & = & N \end{array}$. La loro reciproca sostituzione lascia intatta la configurazione molecolare e la forma cristallina del composto.

2° Anche la sostituzione dell'aggruppamento $\begin{array}{c} | & | \\ N & = & CH \end{array}$ ai precedenti, conserva relazioni morfotropiche ed i composti che per tal guisa si corrispondono, sono capaci di formare soluzioni solide.

3° La sostituzione invece dell'aggruppamento $\overset{|}{\text{N}}\text{H}-\overset{|}{\text{N}}\text{H}$, toglie invece ogni somiglianza di configurazione e conseguentemente ogni capacità a formare soluzioni solide.

4° Sull'effetto della sostituzione dell'aggruppamento $\overset{|}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{|}{\text{N}}\text{H}$, non si possono per le ragioni suesposte trarre conclusioni sicure.

Queste regole, per quanto ben verificate dal complesso delle esperienze ora descritte, debbono naturalmente essere intese con riserva, occorrendo nuove e più vaste ricerche per dimostrare la loro generale applicabilità.

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente* (1). Nota IV di F. GARELLI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le nuove ricerche eseguite da Bruni (2) sulle relazioni esistenti fra la configurazione molecolare dei corpi e la loro attitudine a formare tra di essi soluzioni solide, hanno avuto per risultato di confermare in massima le norme principali dedotte dalle esperienze fin qui eseguite su tale argomento. Bruni anzi ha dimostrato che non è difficile realizzare, anche fra corpi a catena aperta, quelle interessanti anomalie crioscopiche che, nella quasi totalità, eransi rinvenute fra composti a catena chiusa.

Il problema tuttavia presenta ancora molti punti oscuri. Dopo una serie di fatti che obbediscono alle regole indicate da numerose esperienze, non è raro trovare risultati impreveduti, eccezioni che sembrano e sono, per ora, non spiegabili. Queste consigliano certo a procedere con somma circospezione prima di enunciare leggi generali, ma non distruggono l'importanza che deve avere il ripetersi, con una certa regolarità, dei fatti più salienti. È certo che le anomalie crioscopiche osservate non sono casuali, ma dipendono dalla somiglianza di configurazione molecolare, dalla forma cristallina, dal punto di fusione e da altre proprietà fisiche secondo leggi non ancor ben chiare. La scoperta di queste ultime richiede, per necessità, una serie di numerose e ben dirette ricerche sperimentali.

Nella presente Nota si comunicano i risultati delle esperienze fatte sulle coppie di sostanze organiche seguenti:

1) Mentolo e timolo — 2) dibenzile e stilbene — 3) benzilanilina e benzilidenanilina — 4) dibenzile e benzilanilina — 5) dibenzile e benzil-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) Gazz. Chim. ital. 1898, pag. 277 e questi Rendiconti, 7 maggio 1899.