

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

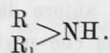
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

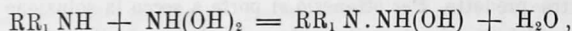
1905

Chimica. — *Sopra una reazione delle ammine secondarie* (1).
Nota del Corrispondente ANGELO ANGELI e del dott. VINCENZO CASTELLANA.

Come è stato recentemente dimostrato (2) il nitrossile, che con tutta probabilità è da considerarsi come una anidride della biossiammoniaca, reagisce facilmente sopra le ammine secondarie, tanto che in alcuni casi la nuova reazione si potrà utilmente impiegare per caratterizzare questa serie di sostanze ed anche per riconoscere la natura dei radicali R ed R₁ uniti all'atomo di azoto:

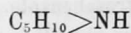


Sopra questi particolari ritorneremo quando le nostre esperienze saranno complete; per oggi ci basti solamente ricordare che quando R ed R₁ sono residui alifatici, si formano di preferenza i tetrazoni di Emilio Fischer; quando invece R rappresenta un residuo aromatico ed R₁ l'ossidrile, allora si ottengono composti diazoici. La reazione si spiega in tutti i casi nel modo migliore, ammettendo che in una prima fase proceda secondo l'eguaglianza:

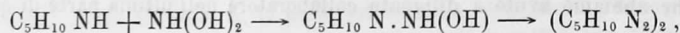


vale a dire che si formi una ossidrazina, la quale perdendo una molecola di acqua darebbe a sua volta origine ai tetrazoni od ai diazocomposti.

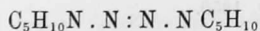
Allo scopo di approfondire lo studio di questa interessante trasformazione ed anche per vedere se fosse possibile isolare il termine intermedio, l'ossidrazina, abbiamo riprese le ricerche sopra la piperidina



che lasciammo interrotte alcuni anni addietro. Allora ci limitammo a preparare il tetrazone:



che si dimostrò identico con quello preparato da Knorr (3):

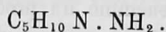


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio farmaceutico dell'Università di Palermo.

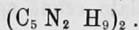
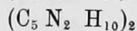
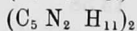
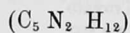
(2) Angeli A. Questi Rendiconti, vol. IX, 2° sem., pag. 180; Angeli A. e Angelico F. Questi Rendiconti, vol. X, 1° sem., pag. 164.

(3) Liebig's Annalen, 221, 311.

per ossidazione della piperilidrazina con ossido di mercurio:



Il tetrazone si forma con grande rapidità ed il liquido acquoso da cui si separa, riduce fortemente il nitrato d'argento ammoniacale ed il liquore di Fehling. Ma non ci fu possibile, malgrado i numerosi tentativi fatti, isolare il derivato dell'idrossilammina, il quale perciò deve essere instabilissimo; invece riuscimmo ad ottenere, dopo avere superate grandi difficoltà, una serie di sostanze che fra di loro stanno in rapporto molto semplice e che si possono rappresentare per mezzo delle formole:



La terza è identica col tetrazone sopra accennato; la prima corrisponde senza dubbio alla piperilidrazina, ottenuta pure da Knorr, riducendo la nitrosammina corrispondente (1).

Si riscalda una soluzione acquosa e concentrata di quantità equimolecolari di cloridrato di piperidina e di sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. Dopo qualche istante il liquido, dapprima limpido, si intorbida e va separandosi un olio denso che per raffreddamento solidifica. È identico col piperiltetrazone di Knorr.

La sua grandezza molecolare corrisponde realmente alla formula raddoppiata, come risulta dalla seguente determinazione che dobbiamo alla cortesia del prof. Giuseppe Bruni, dell'Università di Bologna.

Solvente: Benzolo (K = 51).

Solvente	Sostanza	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
7,87	0,0568	0,721	0°,185	199
7,62	0,0698	0,916	0,23	203
"	0,2292	3,008	0,73	210

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_{20}N_4 = 196$.

La soluzione da cui venne separata la precedente sostanza si sottopone a distillazione in corrente di vapore; passa un liquido di reazione alcalina che a caldo riduce il liquore di Fehling; evaporando il distillato, reso neutro con acido cloridrico, si ottiene un cloridrato cristallino, costituito da un miscuglio che non ci fu possibile purificare. Ci giovammo quindi di un artificio allo scopo di caratterizzare la sostanza basica che viene trasportata dal va-

(1) Liebig's Annalen, 221, 299.

pore d'acqua: una porzione, resa alcalina con soda caustica, la trattammo con cloruro di benzoile ed ottenemmo un prodotto che, purificato dall'alcool bollente, si presenta in cristalli incolori che fondono a 198°.

Senza dubbio è identico con la benzoilpiperilidrazina



descritta per la prima volta da Knorr, sebbene questo autore assegni un punto di fusione di qualche grado più basso.

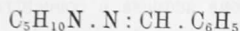
Gr. 0,1001 diedero c. c. 11,4 di azoto a 14° e 761 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	13,38	13,72

Un'altra porzione del distillato venne agitata con aldeide benzoica, che dapprima si emulsiona; dopo qualche tempo si separano squamme incolori che ricristallizzate dall'alcool fondono a 68°.

I caratteri del prodotto così ottenuto corrispondono a quelli della benzilidenpiperilidrazina di Knorr



sebbene anche in questo caso vi sia una lieve divergenza nel punto di fusione riferito dalla letteratura (62-63°).

Gr. 0,1553 di sostanza diedero c. c. 19,8 di azoto a 16° e 768 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	14,9	14,9

Non ci fu possibile isolare l'idrazina da cui derivano: si forma in piccola quantità, è volatile e solubilissima nell'acqua.

Quando l'alcalinità del liquido che distilla accenna a scomparire, si interrompe l'operazione e la soluzione rimasta viene sovrasaturata con carbonato potassico secco e si estrae con cloroformio a freddo. Ripetuto alcune volte questo trattamento, si ottiene un olio denso, che dopo breve tempo in gran parte cristallizza; si riprende più volte questo residuo con ligroina bollente, e per concentrazione e successivo raffreddamento si separano grandi aghi incolori. La parte insolubile nella ligroina contiene altre sostanze basiche che finora non ci fu possibile definire.

Quando si cerca di purificare il prodotto così ottenuto, sempre dalla ligroina, ci si accorge che la sostanza, dapprima di aspetto omogeneo, è costituita a sua volta da altri due prodotti, l'uno più solubile e l'altro meno, che verrà descritto più avanti. Ripetuto un grande numero di volte lo stesso trattamento, si perviene ad un composto che si presenta in grandi aghi incolori

e che vennero alla fine purificati da pochissima acqua, nella quale sono molto solubili anche a freddo. Si ottengono così magnifici cristalli incolori, che nel vuoto, sopra cloruro di calcio, perdono ben presto il loro splendore per divenire alla fine completamente opachi. Fonde a 98°. Sopra la sostanza venne eseguita una determinazione di azoto; invece per l'analisi completa preferimmo trasformarla nel picrato. A tale scopo si tratta la soluzione alcoolica della sostanza con una soluzione pure alcoolica di acido picrico; si separa immediatamente il sale che venne purificato ricristallizzandolo più volte dall'alcool bollente, nel quale è pochissimo solubile. In tal modo si ottengono aghettini gialli che fondono con decomposizione a 175°.

Gr. 0,0760 di sostanza diedero c. c. 18,3 di azoto a 16° e 768 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_5H_{11}N_2)_2$
N	28,25	28,28

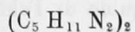
Gr. 0,1474 del picrato diedero gr. 0,2172 di CO_2 e gr. 0,0592 di H_2O .

Gr. 0,1452 del picrato diedero c. c. 26,2 di azoto a 14° e 768 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_5H_{11}N_2)_2, 2C_5H_9N_2O$
C	40,18	40,24
H	4,46	4,27
N	21,20	21,30

Evidentemente la sostanza corrisponde alla formula



e la sua struttura più probabile è quella di una dipiperilidrazina



Come tale, a caldo riduce fortemente il liquido di Fehling; reagisce con cloruro di benzoile, cianato di potassio e benzaldeide per dare prodotti che non ci fu possibile studiare in causa della scarsa quantità di materiale che avevamo a nostra disposizione.

La sua formazione si può naturalmente spiegare in più modi; noi però incliniamo a ritenere che la sostanza debba la sua origine all'azione della pepirilidrazina, che più sopra abbiamo riscontrata, sopra l'ossipiperilidrazina che senza dubbio si forma in una prima fase:



L'altra sostanza che contemporaneamente si forma ed alla quale abbiamo prima accennato, è assai meno solubile nella ligroina e da questo solvente si separa anche quando la soluzione è molto diluita. È costituita da grandi cri-

stalli incolori, splendenti che fondono verso 154°. Allo stato di maggiore purezza si ottiene trattando il miscuglio primitivo, estratto con cloroformio, e cristallizzato un paio di volte dalla ligroina bollente, con poco ossido di mercurio in soluzione eterea e diluita. Dopo circa una mezz'ora di ebollizione, l'ossido è stato in gran parte ridotto e per concentrazione del solvente si ottengono cristalli che sono identici a quelli prima descritti. Venne purificato per successive cristallizzazioni dall'etere, nel quale a freddo è pochissimo solubile.

Gr. 0,1500 di sostanza diedero gr. 0,3400 di CO₂ e gr. 0,1288 di H₂O.

Gr. 0,1030 di sostanza diedero c. c. 25 di azoto a 13° e 767 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per (C ₅ H ₉ N ₂) ₂
C	61,80	61,85
H	9,54	9,28
N	28,70	28,86

Per trattamento con acido picrico, in soluzione alcoolica, fornisce un picrato che fonde verso 174°.

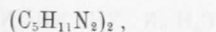
Gr. 0,1568 di sostanza diedero c. c. 29 di azoto a 13° e 764 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per (C ₅ H ₉ N ₂) ₂ , 2C ₅ H ₉ N ₂ O ₇
N	21,80	21,48

Per azione del cloruro di benzoile, in presenza di alcali, dà un derivato benzoilico. Riduce a caldo il liquido di Fehling.

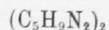
Resta ancora da chiarirsi se una parte di questa sostanza si formi per azione dell'ossido di mercurio sopra l'idrazina prima descritta:



ovvero se l'ossido di mercurio si limiti a decomporre quest'ultima, lasciando l'altra che l'accompagna in uno stato di maggiore purezza.

Per ossidazione dell'idrazina dovrebbe probabilmente formarsi anche il tetrazone di Knorr; si ottiene infatti una sostanza che per trattamento con acidi concentrati si decompone con sviluppo di azoto; ma la quantità troppo piccola e la grandissima solubilità in tutti i solventi, ancora non ci permisero di identificarlo in modo sicuro.

Comunque però si voglia interpretare questa reazione, resta sempre il fatto che nella formazione del prodotto



ha dovuto necessariamente concorrere un atomo d'idrogeno dell'anello piperidinico; le possibilità sono naturalmente numerose, ma la maggiore probabi-

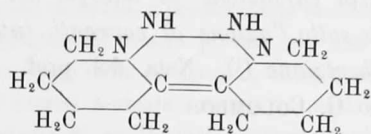
lità di reagire spetta senza dubbio ad un metilene unito direttamente all'atomo di azoto.

Tenendo conto poi del fatto che la sostanza riduce il liquido di Fehling e che fornisce un derivato benzoilico, è necessario ammettere che nella sua molecola sia contenuta la catena:

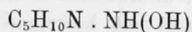


e che perciò si sia stabilito un doppio legame fra carbonio e carbonio.

Non crediamo di andare lontani dal vero attribuendo alla sostanza la seguente struttura:



Da quanto abbiamo esposto risulta che la biossiammoniaca reagisce sopra la piperidina (e sopra le ammine secondarie in generale) per dare origine a numerose sostanze fra le quali esiste una parentela molto intima. Il prodotto primo dovrebbe essere costituito dall'ossiderivato:



che ancora non ci fu possibile isolare perchè, perdendo acqua, subito si trasforma nel tetrazone di Knorr.

La comparsa degli altri prodotti, alcuni dei quali contengono più idrogeno del tetrazone ed altri meno, dimostra chiaramente che la reazione principale è accompagnata da processi correlativi di riduzione e di ossidazione, che noi ci riserbiamo di studiare appena ce lo consentiranno i mezzi di cui possiamo disporre.

Chimica. — *I concetti del Berthollet e del Guldberg sulla stechiometria delle combinazioni chimiche, esaminati dal punto di vista della loro verifica sperimentale.* Nota del Corrisp. R. NASINI.

Meccanica. — *Sull'equilibrio elastico di un corpo limitato da un cono di rotazione.* Nota di ORAZIO TEDONE, presentata dal Socio V. VOLTERRA

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.