

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati*⁽¹⁾. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel ridotto sulla piridina e sulla piperidina. — In una Nota precedente⁽²⁾, dimostrata la trasformazione della chinolina in melchetolo per mezzo del nickel finamente suddiviso ed in presenza di idrogeno, si manifestava il proposito di tentare con lo stesso metodo analoghe trasformazioni di nuclei eterociclici azotati esatomici in nuclei pentatomici.

E per proseguire le ricerche in questo senso, cominciai a sperimentare anzitutto con la piridina. Senonchè questa sostanza si è mostrata assai resistente alla idrogenazione; operando nel solito modo non si riesce ad ottenere che delle tracce di basi secondarie (piperidina?) e piccole quantità di prodotto non basico che ha i caratteri dei pirroli, ma che per l'esigua quantità non potei finora identificare. Nè occorre dire che, più che l'idrogenazione della piridina a piperidina, interessava constatarne la trasformazione in un pirrolo.

Pensando che la piperidina presentasse una maggiore attitudine alle trasformazioni molecolari, la assoggettai in vario modo all'azione del nickel suddiviso, e ne ottenni vari prodotti, e cioè: 1) piridina, 2) prodotti di carattere pirrolico in maggiore quantità che nel caso della piridina, ma pur tuttavia ancora insufficienti per poterli identificare, 3) due basi complesse rispondenti alle formule $C_{10}H_{21}N$ e $C_{14}H_{28}N_2$.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze con piridina⁽³⁾. — La piridina impiegata proveniva da Kahlbaum e bolliva tutta a 115-116°; venne fatta passare lentamente insieme a idrogeno sul nickel ridotto, a varie temperature (fra 180 e 250°). In tutte le esperienze eseguite si condensò un liquido costituito per la più gran parte da piridina inalterata. Da una porzione del liquido, riscaldata preventiva-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Padoa e Carughi, questi Rendiconti, 1906, II, 113.

(3) Mentre stavo correggendo le bozze di questa Nota, giunse a mia conoscenza il resoconto della seduta del 15 aprile u. s. dell'Accademia delle Scienze di Francia, dal quale risulta che Sabatier e Mailhe eseguirono esperienze di idrogenazione sulla piridina; poichè i risultati di questi autori si completano coi miei, io credo opportuno di dar corso integralmente alla mia Nota.

mente con un eccesso di acido cloridrico concentrato, per togliere di mezzo i prodotti pirrolici, si ottenne un cloridrato che dava le reazioni delle basi secondarie; si era dunque formata probabilmente della piperidina, ma certo in quantità così esigua da rendere impossibile ogni ulteriore ricerca. Il resto del liquido venne distillato frazionatamente; ne risultò così un piccolo residuo bollente fra 130-140° che conteneva ancora molta piridina. Da questo residuo, trattato con acqua, si separarono goccioline oleose; con gli acidi si ebbe la formazione di prodotti resinosi e col fuscello d'abete, la nota reazione cromatica dei pirroli.

Non vi ha dubbio perciò che la formazione dei prodotti pirrolici abbia luogo; ma in queste condizioni la quantità di essi è così esigua che non fu possibile ancora ricavarne dei prodotti analizzabili. Del resto, una volta constatato che il processo ha luogo, sia pure in lieve misura, non è improbabile che variando le condizioni d'esperienza o il catalizzatore, si possano ottenere risultati più soddisfacenti.

Esperienze con piperidina. — Impiegai della piperidina pura di Kahlbaum che bolliva a 106°. Seguii dapprima il metodo solito, facendola passare sul nickel a temperature varianti da 180 a 250°, insieme con poco idrogeno, destinato, come si è visto in altri casi, a mantenere desta l'attività del catalizzatore. Il prodotto ottenuto venne neutralizzato esattamente con acido cloridrico: si separarono in tal modo poche gocce oleose che vennero estratte con etere. L'estratto etereo conteneva piccole quantità di un prodotto di natura pirrolica analogo a quello ottenuto dalla piridina; ma anche qui la quantità ne era assai esigua e insufficiente per caratterizzarlo con precisione. La soluzione dei cloridrati venne trattata con nitrito sodico; si separò un nitrosoderivato che venne scomposto con zinco e acido cloridrico. Il prodotto basico così riottenuto era per la più gran parte piperidina rimasta inalterata.

Dalla soluzione acquosa, trattata con molta potassa, si separò un liquido di odore piridico: dopo averlo completamente disidratato, lo distillai frazionatamente. Ne risultò un prodotto bollente da 115 a 120° che fu caratterizzato per piridina a mezzo del picrato e del cloroaurato.

La piperidina viene dunque disidrogenata; tale trasformazione era stata già ottenuta con altri mezzi ⁽¹⁾.

Piccole frazioni bollivano più alto e forse contenevano omologhi della piridina: si vedrà in seguito come si possa ammettere e spiegare la loro presenza.

Riflettendo che la piperidina contiene già da sè l'idrogeno necessario alle trasformazioni cercate, e nella persuasione che la pressione dovesse avere una influenza sulla qualità e sulla quantità dei prodotti, cercai di assogget-

(¹) Ad esempio, per azione dell'acetato d'argento (Tafel, Berichte XXV, 1620).

tare quella sostanza all'azione del nickel a temperature elevate ed in ambiente chiuso. A tal uopo adottai la disposizione indicata dalla figura; un grosso tubo veniva affilato ad una estremità, poi vi si introduceva dall'altro lato una provetta *a* piena a metà di piperidina (circa 5 gr.), chiusa alle estremità e con un foro nel mezzo, per evitare la fuoruscita del liquido nelle operazioni seguenti.



Sopra la provetta *a* se ne poneva un'altra *b* contenente 2-3 gr. di nickel ridotto; dopo ciò si affilava l'estremità ancora aperta del tubo. Finalmente si chiudevano le due affilature alla lampada, dopo aver riempito il tubo con idrogeno, per evitare la presenza d'aria e conseguente ossidazione del nickel. I tubi così preparati venivano riscaldati a 270-280° per 16 ore circa, avendo cura di tenere leggermente inclinata la stufa verso l'estremità in cui si trovava la piperidina; in tal modo, durante il raffreddamento, il liquido si condensava lungo le pareti del tubo e andava ad accumularsi tutto nel fondo, senza mescolarsi affatto col nickel della provetta *b*.

Nei tubi, aperti dopo il riscaldamento, si riscontrò una forte pressione gassosa dovuta a grande quantità di *ammoniaca* e ad una miscela di gas combustibili a basso contenuto di carbonio (probabilmente idrogeno e metano). Il contenuto dei tubi era costituito da un olio basico in gran parte insolubile in acqua; esso venne appunto trattato con acqua per allontanare la piperidina che anche in questo caso si era formata, poi seccato su potassa e senz'altro distillato frazionatamente.

Ottenni tre porzioni di cui la prima era ancora della piperidina che non era stata estratta completamente dall'acqua. La seconda frazione, bollente da 170 a 220°, venne ulteriormente distillata e passò da 170 a 190°; era un olio incolore, basico, non miscibile coll'acqua, di odore piperidinico. Ne ottenni un picrato cristallizzato (dall'alcool) in bei prismi gialli, che fondeva a 125°. L'analisi diede il seguente risultato:

Calcolato per		Trovato
$C_{10}H_{21}N.O_2(NO_2)_2OH$		
C	49.90	49.35
H	6.30	6.35
N	14.61	15.27

La base, riottenuta dal picrato, dà nitrosoderivato e la reazione di Liebermann; è dunque secondaria.

La sua composizione ed il fatto che nella reazione si svolge ammoniaca, fa pensare che si tratti di una piperidina sostituita ad un carbonio del nucleo con una catena laterale normale di 5 termini: $C_5H_9NH \cdot C_5H_{11}$.

La sua formazione si spiegherebbe nel modo più plausibile ammettendo che due molecole di piperidina si condensino, con eliminazione di una molecola di ammoniaca e conseguente apertura di uno dei nuclei; è verosimile che il residuo C_5H_{11} si unisca dapprima all'azoto per passare poi al carbonio. L'idrogeno occorrente per questa trasformazione della piperidina proviene dalla disidrogenazione di una parte di essa.

La terza frazione proveniente dalla distillazione frazionata passò quasi tutta poco sotto i 300° ; ma quest'ultimo prodotto bolliva scomponendosi, a pressione ordinaria, e però in una preparazione successiva lo distillai a pressione ridotta: a 28 mm. bolliva a $175-180^\circ$. Questo prodotto è un olio denso insolubile in acqua, di odore analogo a quello della coniina; da esso ottenni un picrato che cristallizza da acqua e alcool in squamette lucenti, assai poco solubile a freddo in questi solventi e discretamente a caldo; il picrato fonde a $192-193^\circ$. L'analisi mi fece credere dapprima che si trattasse di una base $C_7H_{15}N$, che poteva essere una etilpiperidina. Senonchè il punto d'ebullizione assai elevato, ed il fatto che il mio prodotto non corrispondeva ad alcuna delle etilpiperidine (tutte note e caratterizzate), mi condussero ad ammettere la formula $C_{14}H_{28}N_2$. La differenza fra le composizioni corrispondenti alle due formule, derivante dalla quantità diversa d'idrogeno, non era tale da potersi apprezzare all'analisi:

Calcolato per	Trovato
$C_{14}H_{28}N_2 \cdot [C_6H_5(NO_2)_2OH]_2$	
C 45.72	45.89
H 5.03	5.25
N 16.43	16.92

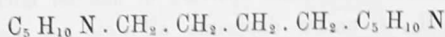
A maggiore conferma determinai il peso molecolare della base libera, sciogliendola in benzolo:

Concentrazioni	Abbassamento	Peso molecolare (K=51)
0.843	0°.21	205
2.230	0.53	215
	Calcolato per $C_{14}H_{28}N_2 = 224$.	

Della stessa base ho anche preparato il cloroaurato che cristallizza dall'alcool in cristalli foggianti a penna e fonde a $176-177^\circ$ indecomposto; ed il cloroplatinato che annerisce sopra 200° e fonde scomponendosi a 230° .

La base, riottenuta dal picrato dà la reazione di Liebermann, ed è quindi almeno monosecondaria; non contiene poi alcun azoto primario.

Sulla costituzione di questa base sarebbe naturalmente azzardato fare delle ipotesi. Tuttavia, per le stesse ragioni dette a proposito dell'altra, si può pensare che sia costituita nel modo seguente:



cioè da due nuclei piperidinici attaccati all'estremità di una catena normale di 4 atomi di carbonio, in modo da lasciar libero almeno un azoto secondario.

È nota finora una sola base di analoga costituzione, che è però biterziaria, e cioè la tetrametilendipiperidina⁽¹⁾; questa base presenta caratteri non dissimili da quelli del prodotto da me ottenuto.

Le esperienze che ora ho esposto, dimostrano che l'azione del catalizzatore in ambiente chiuso può condurre a risultati assai diversi da quelli ottenuti in tubo aperto⁽²⁾; questo mi preme soprattutto di far notare, intendendo di valermi della disposizione descritta per sperimentare l'azione dei metalli suddivisi su varie sostanze, e specialmente su quelle azotate che presentano le maggiori attitudini alle trasformazioni molecolari.

(¹) Töhl, Berichte, XXVIII, 2218.

(²) Esperienze, anche assai recenti, di Ipatiew (vedi ad es. Berichte XL, 1270, 1281) vennero pure eseguite in tubi chiusi in presenza di idrogeno fortemente compresso, impiegando come catalizzatori vari metalli, e ultimamente anche ossido di nickel. Con tutto ciò, io credo e spero di poter continuare indisturbato le mie ricerche sui composti azotati, che vado facendo da oltre un anno, tanto più che il campo di studio sulle azioni catalitiche dei metalli, è assai vasto e permette una divisione di lavoro.