

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

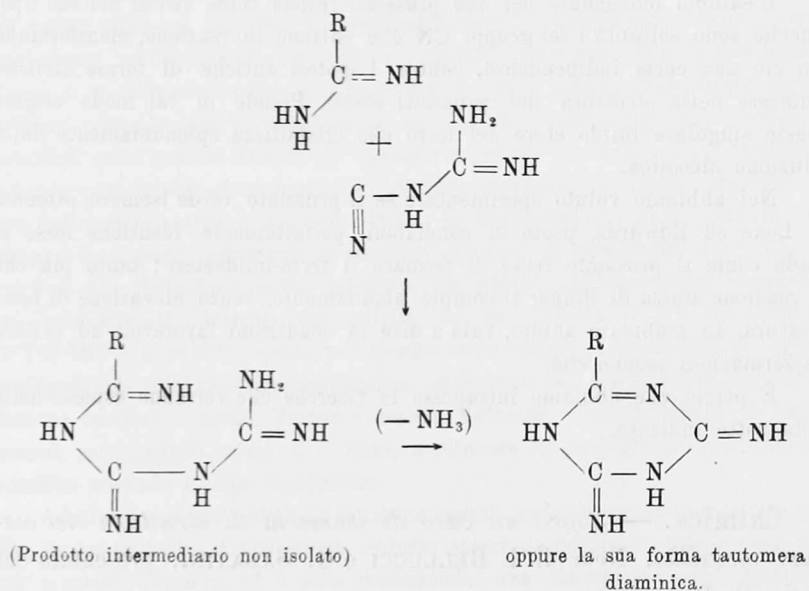
1911

Chimica. — *Azione delle amidine sulla cianguanidina* ⁽¹⁾. Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che la cianguanidina addiziona facilmente l'ammoniaca e le amine, dando origine alla biguanide o alle biguanidi sostituite; d'altra parte condensando la cianguanidina coll'urea ⁽²⁾ o la guanidina ⁽³⁾, si ha nello stesso tempo eliminazione di una molecola d'ammoniaca, producendosi così la chiusura di un nucleo triazinico, con formazione, rispettivamente, di ammelina o di melamina.

Partendo da questi dati, ho fatto reagire la cianguanidina coll'acetamidina e la benzamidina, sperando appunto, di avere in primo luogo l'addizione e quindi l'eliminazione d'ammoniaca, con produzione di acetoguanamina e di benzoguanamina (metil-, e fenil-diamino-triazina).

L'esperienza mi ha pienamente confermato queste previsioni e la reazione si può rappresentare, in modo generale, coi seguenti schemi:



⁽¹⁾ Questo lavoro e l'altro che segue erano pronti fino dall'aprile dello scorso anno, ma per diverse disgraziate circostanze, mi è stato impossibile di redigerli.

⁽²⁾ Smolka e Friedreich, *Monatsh. f. Ch.* IX, 701 (1888).

⁽³⁾ Id. *ibid.*, X, 93 (1889).

Spero, invero, che questo nuovo metodo di sintesi potrà divenire generale, non solo per le alchil-diamino-triazine, ma anche per quelle ariliche e soprattutto per queste ultime esso ha una grande importanza. È noto infatti che le alchil-guanamine (alchil-diamino-triazine), scoperte e studiate soprattutto dal Nencki (¹), si possono preparare anche in altri modi (²) e che, più o meno, esse si ottengono con un rendimento abbastanza rilevante. Per contro le aril-diamino-triazine rimasero sconosciute fino a che l'Elzanowski, applicando, dietro consiglio del prof. Ernst von Meyer, il metodo Nencki a qualche sale della guanidina con acidi monobasici arilici, riuscì ad ottenere la benzoguanamina (fenil-diamino-triazina), la saliciloguanamina (p. ossifenil-diamino-triazina) e la fenilacetoguanamina (benzil-diamino-triazina). Lo studio di queste basi e di alcuni loro derivati formò una parte della sua tesi di laurea, sostenuta nel 1898 all'Università di Friburgo in Svizzera (³). Dal lavoro dell'Elzanowsky risulta che questo metodo, applicato ai sali della guanidina cogli acidi arilici, dà un rendimento assai scarso in guanamine, tantochè, partendo sempre da circa 90 gr. di benzoato di guanidina, non ha potuto ottenere che 6 a 9 gr. di benzoguanamina, vale a dire il 13-20 % del teorico; ancora peggiori risultati ha ottenuto dal fenilacetato di guanidina e cioè appena l'8 % del teorico.

Per contro il metodo, che descrivo in questa Nota, dà, almeno nei due casi sperimentati, dei rendimenti molto superiori e che giungono fino al 60-70 % del teorico.

METIL-DIAMINO-TRIAZINA.

Condensazione della cianguanidina coll'acetamidina.

Un miscuglio ben secco di 2 grammi di cianguanidina e di grammi 2,5 di cloridrato di acetamidina (calcolato gr. 2,16) si scalda a bagno di acido solforico. Verso 100° la massa comincia a rammollire, e a 130° tutto è fuso in un liquido incolore e trasparente. Si innalza allora la temperatura, agitando sempre col termometro, ma non si osserva alcun cambiamento nel liquido fino a che, verso i 210°, cominciano a svolgersi delle bollicine di

(¹) M. Nencki, Ber. VII, 776 e 1584 (1874); Idem, IX, 228 (1876); vedi anche i suoi allievi E. Bandrowski, Ber. IX, 240 e soprattutto C. Haaf, J. f. pr. Ch. [2] 43, pag. 75 (1891).

(²) E. Bamberger e W. Dieckmann, Ber. XXV, 534 (1892); vedi anche Otto Diels, Ber. XXXII, 694 e 1219 (1899).

(³) Debbo alla squisita gentilezza del prof. A. Bistrzycki, dell'Università di Friburgo, un esemplare della tesi dell'Elzanowski, che non si trova in commercio; colgo quindi con piacere quest'occasione per rinnovargli i miei più sentiti ringraziamenti. È da notare che le aril-diamino-triazine, ottenute dall'Elzanowski, non sono passate nella letteratura chimica perchè, come mi ha gentilmente comunicato il prof. Ernst von Meyer, questo lavoro dell'Elzanowski non è stato pubblicato ulteriormente.

ammoniacca. A 220° lo sviluppo è assai forte, e dopo poco si precipita un composto in cristallini bianchi (probabilmente il cloridrato di metil-diamino-triazina).

Si aumenta ancora, gradatamente, la temperatura fino a circa 230°, e si mantiene così 8 o 10 minuti; l'ammoniacca continua a svolgersi, e una parte del precipitato si discioglie. A questo punto si sospende il riscaldamento, si toglie la provetta dal bagno e si lascia freddare. L'operazione dura al massimo una mezz'ora.

Il prodotto freddato si scioglie facilmente e completamente in acqua calda, e per raffreddamento si rapprende in una massa gelatinosa bianca, caratteristica per i sali basici dalla metil-diamino-triazina. Siccome questi sali basici non cristallizzano che dopo un lungo riposo in seno al liquido e sono di più difficile purificazione, è preferibile di trasformare tutto il prodotto della reazione in sale neutro, sciogliendolo in acqua acidulata con acido cloridrico. Concentrando, se è necessario, questa soluzione cloridrica, dopo averla decolorata in caso di bisogno con un po' di carbone animale, cristallizza il cloridrato neutro di metil-diamino-triazina (2 grammi) sotto forma di aghi appiattiti, perfettamente incolori e riuniti in parte concentricamente. Dalle acque madri si può separare ancora una parte di questo cloridrato (circa gr. 0,6), peraltro in aghetti più piccoli e leggermente impuro per cloruro d'ammonio.

Il rendimento totale è del 65 al 70 % del teorico.

La metil-diamino-triazina è stata identificata con sicurezza non solo per la proprietà che ha di cristallizzare dall'acqua in laminette rombiche (¹), incolori, contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione, la quale si elimina spontaneamente all'aria; ma anche per mezzo del suo picrato, fusibile con decomposizione a 275° (²) e infine per mezzo della reazione colorata caratteristica che essa dà coll'iodio (³), reazione che ho scoperto sei anni or sono in seguito ad altre mie ricerche su questa base. Non ho quindi creduto necessario di farne l'analisi e mi sono limitato soltanto a dosare l'acido cloridrico nel suo cloridrato, col metodo del Volhard, ottenendo risultati perfettamente concordanti col calcolato.

FENIL-DIAMINO-TRIAZINA.

Condensazione della cianguanidina colla benzamidina.

Per questa condensazione si può adoperare tanto il cloridrato di benzamidina con 2 molecole d'acqua di cristallizzazione, quanto il sale anidro,

(¹) Vedi Haaf, loc. cit. pag. 84.

(²) A. Ostrogovich, *Contribuțiune la studiul Metil-diamino-triazinei*. Bul. Soc. Sc. Bucarest, vol. XIV, pag. 54 (1905); Ref. in Chem. Centralbl. 1905, II, pag. 1358.

(³) A. Ostrogovich, *Sur une réaction colorée caractéristique pour la Méthyl-diamino-triazine*. Bull. Soc. Sc. Bucarest, XIV, pag. 317; Ref. in Chem. Centralbl. 1905, II, pag. 1360.

che si ottiene da quello idrato, mantenendolo, per un certo tempo, nel vuoto sopra acido solforico, come ha indicato il Pinner (1). Se si adopera il sale idrato, è molto conveniente di asciugare, di tanto in tanto, con un rotolino di carta da filtro, le pareti della provetta in cui si fa la reazione, e ciò per impedire che l'acqua condensata ricada sulla massa fusa. In questo modo si impedisce quasi totalmente la formazione di benzonitrile che altrimenti si produce in quantità abbastanza rilevante, come si può riconoscere dall'odore pronunziato di mandorle amare, che si svolge durante il riscaldamento.

Grammi 2 di cianguanidina, mescolati intimamente con grammi 3,8 (calc. gr. 3,7) di cloridrato di benzamidina $+ 2 \text{H}_2\text{O}$, si scaldano a bagno d'acido solforico. A 50° la massa comincia a fondere; a 110° tutto è fuso e per innalzamento graduato della temperatura si elimina dapprima l'acqua di cristallizzazione contenuta nel cloridrato di benzamidina. Perciò si deve avere la precauzione anzidetta di asciugare di tanto in tanto le pareti della provetta, finchè l'acqua si sia completamente eliminata. A 180° la massa ingiallisce leggermente e comincia a svolgersi l'ammoniaca, che va aumentando col crescere della temperatura. Si continua ad innalzare la temperatura finchè il termometro, che serve anche da agitatore, arriva a 220° - 230° , mantenendola così circa cinque minuti, vale a dire finchè il liquido principia a intorbidarsi leggermente. Allora si toglie la provetta dal bagno e si continua ad agitare finchè tutto si sia rappreso in una massa cristallina.

L'operazione dura al massimo una mezz'ora.

Il prodotto così ottenuto si scioglie in acido cloridrico diluito caldo, evitando di aggiungerne un eccesso troppo grande; quindi si filtra e si alcalinizza leggermente con una soluzione concentrata di carbonato sodico o potassico, perlochè si precipita la base sotto forma di fiocchi cristallini bianchi. Nel caso che il liquido si sia riscaldato alquanto durante la neutralizzazione, si lascia anzitutto raffreddare completamente e poi si filtra alla pompa, lavando la sostanza con acqua fredda. Si ottengono così circa 3 grammi di base, vale a dire un rendimento di circa il 70 % del teorico.

La base così ottenuta si dimostra identica, per molte proprietà, alla benzoguanamina descritta dall'Elzanowski (2).

È infatti solubile in etere ed in alcool; dà un cloroplatinato in lunghi aghi poco solubili, di color giallo pallido, come pure un bicromato in aghi rosso arancione e, una volta ricristallizzata, fonde a 225° come ha trovato l'Elzanowski. La sola differenza che ho trovato in confronto con la descrizione che ne dà l'Elzanowski si è che la base da me ottenuta è alquanto solubile in acqua bollente, da cui per raffreddamento si depone sotto forma di aghettini sottili, mentre l'Elzanowski la descrive come sostanza amorfa.

(1) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

(2) Vedi tesi di laurea pagg. 15-16.

Una determinazione di solubilità in acqua, tanto all'ebullizione quanto a freddo, mi ha dato i seguenti risultati:

Solubilità a caldo	0,6 ‰
" a freddo (22°)	0,06 ‰

Per maggiore sicurezza ho voluto preparare una certa quantità di questa sostanza seguendo il metodo dell'Elzanowski e cioè per distillazione del benzoato di guanidina ⁽¹⁾, ed ho potuto constatare infatti che anche in questo caso la base è solubile in acqua bollente e cristallizza in aghettini bianchi, perfettamente identici a quelli ottenuti precedentemente. L'identità delle due sostanze mi è stata infine confermata dal fatto che miscugli a proporzione diversa delle basi, ottenute coi due metodi, hanno sempre il punto di fusione di 225°.

Sciogliendo a caldo la fenildiaminotriazina in acido cloridrico diluito e lasciando freddare lentamente questa soluzione, si ottiene il cloridrato corrispondente, cristallizzato in aghi prismatici lucenti e perfettamente incolori. Esso è parecchio solubile in acqua calda, ma lo è molto meno a freddo e corrisponde alla formola $C_9H_9N_5 \cdot HCl + H_2O$.

D'altra parte sciogliendo la base in soluzione acquosa calda di acido picrico, si ottiene il picrato in aghetti sottili, di color giallo, fusibili a 255°-256° e corrispondenti alla formola $C_9H_9N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Anche questo sale è discretamente solubile in acqua bollente; ma lo è assai poco in acqua fredda.

Questi due sali non sono stati ottenuti dall'Elzanowski. Le analisi di questi composti, come pure la descrizione di alcuni nuovi derivati di questa base saranno pubblicate, in una Memoria più estesa, nel bollettino della Società di Scienze di Bucarest.

Petrografia. — Fase hawaiana dell'attività dell'Etna. Nota del dott. G. PONTE, presentata dal Socio STRUEVER.

Batteriologia agraria. — Sopra i metodi di misura delle attività microbiche del terreno agrario. Nota di R. PEROTTI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Non posso che confermare ciò che dice l'Elzanowski riguardo al benzoato di guanidina (Tesi di laurea pag. 15). Solo aggiungerò che questo sale è anche solubilissimo nell'alcool, ma è pochissimo solubile nell'etere acetico e nell'etilico.