

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

All'analisi:

- 1) gr. 0,2115 di sostanza svilupparono cc. 14,3 di N a 14° e 754^{mm}.
- 2) gr. 0,1901 di sostanza fornirono nell'apparecchio di Zeisel gr. 0,2661 di AgI, corrispondenti a gr. 0,0351 di OCH₃.

Su 100 parti:

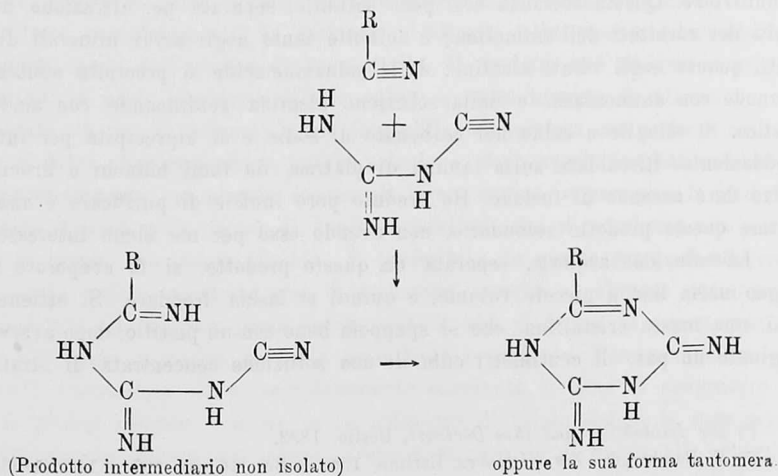
Calcolato per C ₁₀ H ₉ O ₂ N		Trovato	
		I	II
N	8,00	7,80	—
— OCH ₃	17,71	—	18,47

Chimica. — *Azione dei nitrili sulla cianguanidina.* Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel precedente lavoro ho dimostrato che l'acetamidina e la benzamidina si condensano colla cianguanidina dando origine rispettivamente alla metil- e alla fenil-diamino-triazina. Spero che questa reazione potrà applicarsi anche ad altre amidine, sia acicliche che ariliche, costituendo così un nuovo metodo generale di sintesi per le diamino-triazine.

Colla presente Nota desidero far noto che si può comodamente sostituire alle amidine suddette, i nitrili corrispondenti. È noto infatti che anche i veri nitrili hanno la proprietà di aggiungere sostanze contenenti il gruppo (—NH₂), dando origine alle amidine, amidossime, ecc.; e poichè la cianguanidina, oltre al gruppo nitrilico, possiede anche un gruppo aminico, si poteva prevedere che, facendo reagire la cianguanidina coi nitrili, si sarebbe avuta una doppia addizione, con formazione diretta della diamino-triazina.

Infatti, adoperando l'acetonnitrile ed il benzonitrile (corrispondenti alle amidine impiegate nella sintesi precedente), la reazione procede nel modo previsto e si può rappresentare cogli schemi seguenti:



Ho fondate speranze, come esporrò in seguito, che anche questa reazione potrà generalizzarsi e costituire perciò un altro nuovo metodo di sintesi per la diamino-triazine.

Con questo secondo metodo si avrebbe il vantaggio, in confronto dell'altro, di non aver bisogno di preparare precedentemente le amidine che, come si sa, richiedono un tempo abbastanza lungo, anche impiegando l'eccellente metodo del Pinner ⁽¹⁾.

Accennerò inoltre che questi due metodi di sintesi per la diamino triazine, mi sembrano costituire una prova di più per la formola cianguanidica della diciandamide, proposta e discussa, per la prima volta, dal Bamberger ⁽²⁾.

Metil-diamino-triazina.

Condensazione della cianguanidina coll'acetonitrile. — Grammi 3 di cianguanidina e 3 c. c. di acetonitrile (calcolati 1,5) si scaldano per tre ore circa in tubo chiuso, alla temperatura di 225°-230°, facendo in modo che la sostanza raggiunga questa temperatura nel più breve tempo possibile.

Aprondo il tubo, dopo raffreddamento, non si osserva che un leggero odore di ammoniacca. Per aggiunta di un po' d'etere etilico, si può togliere completamente la sostanza dal tubo e filtrarla alla pompa (circa gr. 3,7 di prodotto greggio). Dopo ciò, si polverizza il più possibile e la si fa bollire, un po' di tempo, con circa 300 c. c. d'acqua, per la qual cosa si estrae una parte solubile e ne rimane indietro un'altra assai poco solubile, anche a caldo. Lasciato raffreddare il tutto, si mantiene così ancora un paio di giorni, agitando di tanto in tanto il pallone, per facilitare la separazione di una piccola quantità di quel prodotto poco solubile, che si era disciolta durante l'ebullizione. Questa sostanza così poco solubile, separata per filtrazione, ha molti dei caratteri dell'ammelina; è solubile tanto negli acidi minerali diluiti, quanto negli idrati alcalini; dalla soluzione acida si precipita neutralizzando con ammoniacca, e dalla soluzione alcalina acidificando con acido acetico. Si scioglie a caldo nel carbonato di sodio e si riprecipita per raffreddamento. Riscaldata sulla lamina di platino, dà fumi bianchi e brucia senza dare accenno di fusione. Ho creduto però inutile di purificare e analizzare questo prodotto secondario, non avendo esso per me alcun interesse.

La soluzione acquosa, separata da questo prodotto, si fa evaporare a bagno-maria fino a piccolo volume, e quindi si lascia freddare. Si ottiene, così, una massa cristallina, che si spappola bene con un pistillo, dopo avervi aggiunto un paio di centimetri cubi di una soluzione concentrata di idrato

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

⁽²⁾ E. Bamberger, *Tesi di laurea*, Berlino, 1880; e *Ber.*, 16, pag. 1074 e 1462 (1883).

sodico, a fine di sciogliere quel po' di ammelina che potesse esservi mescolata; indi si filtra alla pompa, comprimendo bene la sostanza per liberarla completamente dal liquido. Non è consigliabile di lavare la sostanza, sia pure con poche gocce d'acqua, perchè in questo modo si hanno perdite molto più considerevoli. Perciò si fa sciogliere, nella minor quantità possibile d'acqua bollente, la sostanza così semplicemente pressata, e si lascia cristallizzare lentamente. In questo modo si ottiene la metil-diamino-triazina cristallizzata in laminette incolore lucenti, che, una volta asciugate, perdono dopo poco tempo l'acqua di cristallizzazione, e si trasformano in una polvere bianca (gr. 2). Dalle acque madri, per concentrazione, si può avere ancora un mezzo grammo di base, pesata anidra, per cui il rendimento totale ammonta a circa il 56 per cento del teorico. Però, tenendo conto delle perdite inevitabili che si hanno, soprattutto lavorando con poca quantità di una sostanza molto solubile com'è la metil-diamino-triazina, io credo di poter affermare che questa cifra potrebbe essere aumentata di qualche unità lavorando con una quantità maggiore di prodotto.

L'identificazione della base è stata fatta in questo caso cogli stessi mezzi adoperati nel caso precedente.

Fenil-diamino-triazina.

Condensazione della cianguanidina col benzonitrile. — Grammi 3 di cianguanidina, ben secca e ben polverizzata, e gr. 5 di benzonitrile (cale. gr. 3,66) si scaldano in tubo chiuso a 190°-200°, durante quattro o cinque ore. All'apertura del tubo non si avverte pressione alcuna, ma si sente un leggero odore d'ammoniaca, mescolato a quello di mandorle amare che è dovuto all'eccesso di benzonitrile adoperato. Versando nel tubo un miscuglio (all'incirca in parti uguali) di etere etilico e di etere di petrolio si può togliere completamente la sostanza e filtrarla alla pompa, liberandola in questo modo dall'eccesso di benzonitrile. Il prodotto così ottenuto si scioglie quindi in acido cloridrico diluito, caldo, e, senza bisogno di filtrare per separare un po' di polvere bruna insolubile, si decolora con carbone animale e si filtra. Aggiungendo a questa soluzione, dopo averla lasciata raffreddare completamente, un piccolo eccesso di idrato sodico, si precipita la fenil-diamino-triazina sotto forma di fiocchi cristallini, che si raccolgono alla pompa e si lavano con acqua fredda. È preferibile, in questo caso, di adoperare l'idrato sodico, piuttosto che il carbonato, perchè si elimina così, fin da principio, la maggior parte dell'ammelina, che si forma in questa reazione a differenza di quella descritta nella Nota precedente. Per essere sicuri che tutta l'ammelina si sia completamente eliminata, è bene di spappolare, in un piccolo mortaio, con un po' di soluzione di idrato sodico, la base precedentemente filtrata alla pompa. Dopo aver raccolto di nuovo, alla pompa, la

base così trattata, e averla lavata con acqua fredda, la si fa cristallizzare dall'acqua bollente. Si ottengono così aghettini sottili, perfettamente identici a quelli descritti precedentemente. Essi fondono infatti, tanto soli che mescolati con la base ottenuta seguendo le indicazioni dell'Elzanowski, a 225°.

Il rendimento in base pura è di circa il 60 per cento del teorico.

* * *

Ho detto in principio di avere fondate speranze che questa reazione possa essere generale; difatti, in questo ultimo tempo, il sig. Craifaleanu, occupandosi, dietro mio invito, della continuazione di queste ricerche ⁽¹⁾, è riuscito ad ottenere, dal *p. tolunitrile* e cianguanidina, una sostanza che somiglia moltissimo, per l'aspetto e le sue proprietà, alla fenil-diamino-triazina e che deve essere la *p. tolil-diamino-triazina*, prodotto sconosciuto finora. D'altra parte, condensando il fenilacetoneitrile con la cianguanidina, ha ottenuto, con fortissimo rendimento, la *fenilacetoguanamina (benzil-diamino-triazina)* descritta dall'Elzanowski, ma che egli ottenne con un rendimento di appena l'8 per cento del teorico.

Prima di terminare mi preme di render noto fin d'ora che, in seguito ad alcune esperienze preliminari, parrebbe che nelle sintesi sopradette (descritte in questa Nota e nella precedente) si possa sostituire la biguanide alla cianguanidina, come la teoria farebbe prevedere. Difatti, scaldando un miscuglio equimolecolare di cloridrato di benzamidina e di acetato di biguanide, sono riuscito ad ottenere la *fenil-diamino-triazina*, identica a quella preparata coi metodi precedenti. Però in questo caso il rendimento è molto scarso, probabilmente a causa della facilità con cui la biguanide si decompone, riscaldandola a temperature alquanto elevate. È probabile perciò, che questa modificazione delle sintesi precedenti non avrà importanza pratica, anche perchè la biguanide si prepara sempre con una certa difficoltà, per quanto io sia riuscito, come ho recentemente pubblicato ⁽²⁾, ad ottenere un rendimento doppio di quello che si ha col metodo di Bamberger e Dieckmann ⁽³⁾. Per altro questa nuova modificazione ha una certa importanza teorica, poichè spero di poterla generalizzare adoperando, invece della biguanide, la guanilurea, il biureto e gli altri composti analoghi.

Infatti, scaldando quantità equimolecolari di cloridrato di benzamidina e acetato di guanilurea, ho potuto ottenere, con discreto rendimento, la *fenil-amino-ossi-triazina* (benzoguanide dell'Elzanowski) che questi ha preparato pel primo ⁽⁴⁾, per azione dell'acido nitroso sulla benzoguanamina.

Mi riservo perciò di continuare lo studio di queste reazioni e prego quindi i colleghi di lasciarmi per un certo tempo questo campo di ricerche.

⁽¹⁾ Questo studio servirà al sig. Craifaleanu come tesi per la laurea in chimica.

⁽²⁾ A. Ostrogovich, *Quelques données nouvelles sur la préparation de la biguanide*, Bull. Soc. d. Sc. de Bucarest, XIX, 641 (1910).

⁽³⁾ Monatsh. f. Ch. X, 87 (1899).

⁽⁴⁾ Vedi la sua tesi di laurea, pag. 22.