

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Riassumendo:

1. Il cloruro di bario dà col cloruro manganoso assai probabilmente un composto, la cui composizione varia tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso.

2. Il cloruro di piombo dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico; analogamente si comporta il bromuro di piombo col bromuro di mercurio.

3. L'ioduro di cadmio dà cristalli misti in ogni rapporto coll'ioduro di mercurio.

*Chimica agraria.* — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde.* Nota di LUIGI BERNARDINI e GIUSEPPE MORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

*Chimica agraria.* — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso.* Nota di LUIGI BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

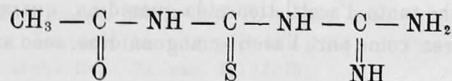
Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

*Chimica.* — *Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina.* (*Sintesi della metil-imino-tio-triazina*). Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1880, G. Prätorius-Seidler<sup>(1)</sup>, riprendendo in esame un'esperienza fatta sette anni prima dal Baumann<sup>(2)</sup>, dalla quale risultava che l'acido tioacetico reagendo colla cianamide dà origine alla tiourea, potè dimostrare che accanto a questa sostanza si produce anche una certa quantità di *acetil-tiourea*, dovuta all'unione diretta dell'acido tioacetico colla cianamide.

Ora, avendo la cianamide una grande analogia di costituzione colla cianguanidina, mi parve interessante di cercare se l'acido tioacetico non fosse capace di addizionarsi anche a quest'ultima sostanza.

Si poteva sperare di giungere in questo modo alla *acetil-tioureido-guanidina*:



la quale poi, per eliminazione di una molecola d'acqua, avrebbe dovuto tras-

<sup>(1)</sup> J. f. pr. Ch. [2] XXI, 140 e 147 (1880).

<sup>(2)</sup> Ber. VI, 1403 (1873).

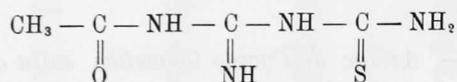
formarsi in *metil-imino-tio-triazina*, nello stesso modo come dall'acetil-guanil-urea e dall'acetil-biureto si passa alla metil-imino-ossi-<sup>(1)</sup> e alla metil-diossi-triazina<sup>(2)</sup>.

L'esperienza mi ha dimostrato infatti che per azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina si ottiene la triazina solforata prevista e con un rendimento di poco inferiore a quello calcolato.

Finora, però, non posso dare una spiegazione sicura circa il meccanismo della formazione di questa tio-triazina, poichè non sono riuscito ancora ad isolare nè l'acetil-tioureido-guanidina, accennata più sopra, nè alcun altro prodotto intermediario.

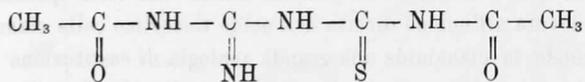
Tuttavia, tenendo conto del fatto che, durante l'operazione, si svolge una grande quantità d'idrogeno solforato, sono indotto a ritenere che debba aver luogo un processo normale di acetilazione della cianguanidina, processo che deve essere preceduto o seguito da un altro di solforazione del gruppo cianogeno, esistente nella cianguanidina stessa.

Ora, siccome il rendimento in tio-triazina è quasi quantitativo, non si può in alcun modo ammettere che questo processo di solforazione si produca per addizione dell'idrogeno solforato al gruppo cianogeno, poichè in questo caso l'idrogeno solforato dovrebbe essere completamente assorbito. Non si può perciò ammettere che l'acetil-cianguanidina, formata in una prima fase, addizioni idrogeno solforato e si trasformi perciò in acetil-guanil-tiourea



e che infine questa, perdendo una molecola d'acqua, dia origine alla tio-triazina.

Io credo, piuttosto, che (sia avanti, sia dopo l'acetilazione normale della cianguanidina) si produca l'addizione di un'intera molecola di acido tioacetico<sup>(3)</sup> al gruppo cianogeno, producendo così la diacetil-guanil-tiourea



la quale, perdendo poi una molecola di acido acetico, darebbe origine alla tio-triazina.

Considerato che tanto l'acetil-tioureido-guanidina, quanto il suo isomero l'acetil-guanil-tiourea, come pure l'acetil-cianguanidina, sono ancora sconosciute,

(1) A. Ostrogovich, *Gazz. ch.*, XXXIX, I, 540 (1909).

(2) *Idem.*, *ibid.*, XLI, II, 70 (1911).

(3) Nelle esperienze eseguite finora, ho adoperato infatti un eccesso forte di acido tioacetico.

mi riserbo di continuare queste ricerche e di istituire altre esperienze per cercare di prepararle, collo scopo appunto di chiarire il meccanismo della formazione di questa tio-triazina. Così, per esempio, facendo reagire il cloruro d'acetile sulla guanil-tiourea, spero di ottenere, almeno sotto forma di cloridrato, una delle due acetil-guanil-tiouree isomere, analogamente a quanto ho ottenuto colla guanil-urea (1).

La metil-imino-tio-triazina è, per quanto io sappia, la prima tio-alchil-triazina che si conosca; i soli composti solforati, di questa serie delle triazine simmetriche, che ho trovato descritti nella letteratura, appartengono tutti al gruppo dell'acido cianurico. Essi sono gli acidi monotio-, ditio- e tritio-cianurico e i loro eteri (2), la ditio-ammelide e la tio-ammelina e i loro eteri (3), come pure gli eteri metilici di alcune alchil-tioammeline e ditioammelidi, aventi gli alchili legati all'amidogeno di queste basi (4).

\* \* \*

In un palloncino, munito di refrigerante a ricadere, si scaldano a bagnomaria, sul principio leggermente, 10 gr. di cianguanidina secca e ben polverizzata, con un miscuglio di 50 c.c. di acido tioacetico e 80 c.c. di etere acetico anidro.

Agitando il palloncino, tutta la sostanza si scioglie in brevissimo tempo, anche prima che l'etere acetico cominci a bollire. Alzando allora la temperatura del bagno, per fare entrare in ebullizione il solvente, comincia quasi subito a svilupparsi una grande quantità d'idrogeno solforato, che si fa arrivare in una boccia di lavaggio contenente una soluzione di permanganato di potassio. A questo punto, il liquido, che dapprima era limpido e di color giallo pallido, comincia ad intorbidarsi e ad acquistare una tinta molto più carica, e dopo breve tempo lascia deporre una sostanza cristallina, la quale aumenta moltissimo col prolungare il riscaldamento, tanto che ad un certo punto è necessario di agitare quasi continuamente il palloncino per evitare sussulti troppo forti. Si seguita così a scaldare fino a che non sia cessato

(1) A. Ostrogovich, loc. cit.

(2) O. Diels e M. Liebermann, Ber., 36, pag. 3196 (1903); Peter Klason, Jour. pr. Ch., [2], 33, pp. 116, 120, 122 (1886); A. W. Hofmann, Ber., 13, pag. 1351 (1880), e 18, pp. 2197, 2201 (1885).

(3) Peter Klason, loc. cit., pag. 296 e seg.; A. W. Hofmann, loc. cit., pag. 2756 e seg.; O. Diels, Ber., 32, pp. 696 (1899); B. Rathke, Ber., 18, pp. 3106 (1885), e 20, pag. 1059 (1887); A. Jamieson, Ann. 59, pag. 339 (1846); J. Ponomarew, Ж., 8, pp. 217 e 222 (1876); vedi anche Bull., 24, pag. 491 (1875).

N. B. — Rispetto alla nomenclatura, ho adottato, per maggiore semplicità, il termine *ammelide* invece di *acido melanurenico*, seguendo la proposta di P. Klason (J. pr. Ch., [2], 33, pag. 295).

(4) A. W. Hofmann, loc. cit., pp. 2761 e seg.

lo sviluppo dell'idrogeno solforato, ciò che richiede all'incirca due ore, e quindi si lascia freddare. Ciò fatto, si filtra alla pompa e si lava con etere acetico e poi con un po' di cloroformio, ottenendo così gr. 13,5 di metil-imino-tio-triazina, sotto forma di piccoli cristallini appena colorati in giallino.

Distillando a pressione ridotta il liquido filtrato, si ottiene una massa cristallina, umettata da un liquido fortemente colorato in rosso. Per aggiunta di cloroformio, la sostanza colorata si scioglie e rimane insolubile una polvere cristallina, la quale, filtrata e lavata con cloroformio, pesa gr. 2,2. Essa è identica al prodotto precedente, ma alquanto più impura e colorata in giallo. Il rendimento in sostanza greggia è quindi di gr. 15,7, pari al 93% circa del calcolato.

Per purificare il prodotto, il miglior modo è di scioglierlo in ammoniaca diluita, di decolorare per quanto si può la soluzione con carbone animale, avendo cura di mantenere sempre un leggero eccesso di ammoniaca in soluzione e di precipitare quindi frazionatamente con acido acetico. La prima porzione è quasi sempre leggerissimamente colorata, mentre il resto della sostanza si precipita sotto forma di piccoli cristallini bianchi. Si ripete, se è necessario, quest'operazione, e così si ottengono circa gr. 12 di sostanza pura e perfettamente bianca. Il rendimento in sostanza pura è quindi di circa il 71% del calcolato.

Scaldata sulla lamina di platino, essa si decompone senza fondere, lasciando un forte residuo di carbone. È assai poco solubile in acqua fredda; discretamente solubile, invece, in acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si depone sotto forma di piccoli prismettini incolori e lucenti.

L'analisi, eseguita sulla sostanza ricristallizzata, ha dato valori che corrispondono perfettamente a quelli che si calcolano per la metil-imino-tio-triazina. È da osservare che, per avere valori giusti, bisogna adoperare una lunga spirale di rame ridotto, tanto nella determinazione del C e dell' H, quanto in quella dell' N, perchè durante la combustione si producono quantità rilevanti di vapori rossi.

I Sostanza gr. 0,1120; CO<sub>2</sub> gr. 0,1388; H<sub>2</sub>O gr. 0,0423.

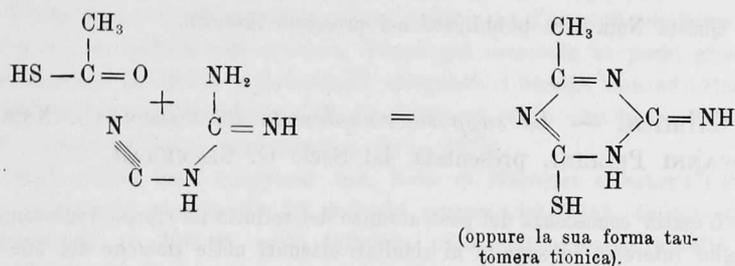
II id. " 0,1852; N c.c. 63,3 a 23° e 757,8<sup>mm</sup>.

III id. " 0,3235; SO<sub>4</sub>Ba gr. 0,5289 (<sup>1</sup>).

	Trovato			Calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S
	I	II	III	
C %	32,82	—	—	33,76
H %	4,20	—	—	4,25
N %	—	39,30	—	39,42
S %	—	—	22,46	22,56

(<sup>1</sup>) Lo zolfo è stato dosato col metodo di Antony e Lucchesi (Gazz. Chim., 29. I. pag. 181 (1899)), aumentando però quasi al doppio la quantità di carbonato di sodio, pur mantenendo le quantità di biossido di manganese e di permanganato di potassio date dagli autori.

Non essendo ancora riuscito, come ho detto più sopra, a isolare alcun prodotto intermedio che permetta di spiegare il meccanismo della formazione di questa tio-triazina, rappresenterò provvisoriamente la sintesi di questa sostanza per mezzo dell'equazione seguente :



La metil-imino-tio-triazina è solubile, già a freddo, tanto negli acidi minerali, quanto negli idrati alcalini, anche se diluiti. È pure facilmente solubile nell'ammoniaca, a differenza del corrispondente derivato ossigenato, la metil-imino-ossi-triazina, che è quasi insolubile in questo reattivo, specialmente se è diluito.

Dalla soluzione negli acidi minerali si può riottenere la sostanza per mezzo dei carbonati alcalini, oppure anche per mezzo degli acetati, poichè essa è pochissimo solubile nell'acido acetico.

Per contro, dalla soluzione negli idrati alcalini, oppure nell'ammoniaca, si precipita totalmente la sostanza, sia acidificando con acido acetico, sia saturando completamente l'alcali con acido carbonico. È da menzionare poi che la soluzione ammoniacale abbandona la sostanza inalterata, anche per semplice riscaldamento, quando cioè si sia eliminata l'ammoniaca. È appunto perciò che, parlando della purificazione di questa sostanza, ho menzionato esser necessario di mantenere in soluzione un leggero eccesso di ammoniaca durante il riscaldamento con carbone animale.

Spero fra non molto di poter comunicare nuovi risultati e di estendere queste ricerche anche alla cianurea (acido amido-dicianico) collo scopo di tentare la sintesi della metil-tio-ossi-triazina, ancora sconosciuta.

La maggior parte di questo lavoro è stata eseguita l'estate scorsa, a Firenze, nel laboratorio del prof Ugo Schiff. Mi è grato perciò di esprimere al mio illustre maestro, anche in questa occasione, la mia affettuosa riconoscenza per la gentile ospitalità accordatami. Ringrazio pure sentitamente l'egregio dott. Arrigo Linari per l'amabilità dimostratami, assumendosi il compito di eseguire le analisi più sopra riportate.