

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.
1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



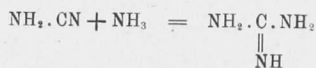
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

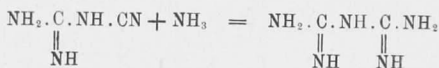
1921

Chimica. — *Passaggio dalla guanidina alla cianamide e dalla biguanide alla diciandiamide* (1). Nota del Corrisp. GUIDO PELLIZZARI.

Come è noto Erlenmeyer per l'addizione di una molecola di ammoniaca alla cianamide ottenne la guanidina (2).

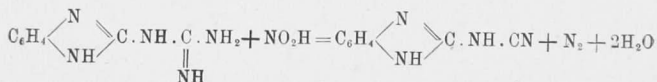


Similmente la diciandiamide con una molecola di ammoniaca si trasforma in biguanide

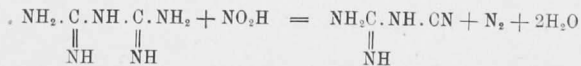


La reazione inversa non era ancora stata ottenuta, cioè non si era riusciti a togliere direttamente da un composto guanidico gli elementi di una molecola di ammoniaca per trasformarlo in un derivato della cianamide.

Il primo caso di una tale reazione l'ho avuto colla *o*-fenilbiguanide, la quale con acido nitroso, invece di dare la fenilenguanilurea come si poteva supporre, dette la fenilenguanidina (*o*-fenilendiciandiamide) (3).



Ho voluto ora vedere se questa nuova reazione rappresentava un caso isolato, oppure aveva un qualche carattere di generalità: colla biguanide e acido nitroso ebbi analogamente alla reazione sopra citata, produzione di cianguanidina o diciandiamide

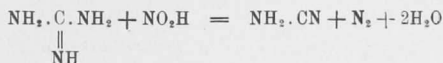


(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore di Firenze.

(2) Ann: 146, 259 (1868).

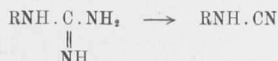
(3) Rend. Acc. Lincei, vol. XXX, 1° sem., pag. 39 (1921).

In seguito a questo risultato positivo feci agire l'acido nitroso sulla guanidina e potei constatare in modo positivo la formazione di un poco di cianamide.



Il rendimento in cianamide fu dapprima molto piccolo, mentre quello della diciandamide fu del 71 % del calcolato e quella della *o*-fenilcianiuguanidina dell'81 %. Il maggior rendimento di quest'ultimo prodotto può spiegarsi colla sua pochissima solubilità a freddo per cui sfugge ad un'ulteriore azione dell'acido nitroso. Per la diciandamide, come dirò nella parte descrittiva, avevo dapprima scarso rendimento facendo la reazione con solfato di biguanide, nitrito sodico e acido solforico diluito, perchè la reazione era troppo vivace; ma sostituendo l'acido acetico la reazione si svolse più lentamente e il rendimento si fece assai buono. Per la guanidina riuscii soltanto cambiando in altro modo le condizioni dell'esperienza, come dirò dopo, ad avere quantità discrete di cianamide.

In ogni modo rimaneva così stabilito che il gruppo guanidico può coll'acido nitroso trasformarsi in un gruppo della cianamide



L'ammoniaca si elimina come azoto ed acqua, che sono i prodotti di decomposizione del nitrito di ammonio, ma da certi indizi mi parve che l'acido nitroso non staccasse direttamente una molecola di ammoniaca ma che si formasse un prodotto intermedio: per il caso della guanidina potei in realtà identificarlo per la nitrosoguanidina che J. Thiele ebbe per cauta riduzione della nitroguanidina (1). Egli però dice che *la nitrosoguanidina in liquido acido si decompone in guanidina ed acido nitroso ed è perciò che non si può formare direttamente da queste due sostanze.*

Ma secondo le mie esperienze quest'ultima affermazione non risulta vera: il fatto è che invece ci troviamo di fronte a una reazione reversibile che può raggiungere uno stato di equilibrio

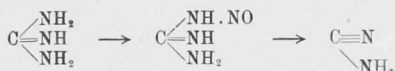


Perciò determinai un incremento nella formazione della nitrosoguanidina

(1) La nitroguanidina fu descritta da me nel 1891; Jouselin aveva avuto la stessa sostanza nel 1877, ma credette che fosse la nitrosoguanidina. Quest'ultima sostanza la ebbe Thiele nel 1903. — Ann: 273, 133.

augmentando la concentrazione dell'acido nitroso. Ma siccome il prodotto in liquido acido rimane disciolto, si neutralizza con soda a freddo e in quel breve tempo che occorre la reazione praticamente non retrocede e la nitrosoguanidina così stabilizzata può anche separarsi per concentrazione a temperatura poco elevata. Per avere invece direttamente la cianamide il liquido neutralizzato si scalda e così la nitrosoguanidina, come già aveva osservato Thiele, si scompone in azoto, acqua e cianamide.

Lo schema quindi della reazione è il seguente:



È probabile che il meccanismo della reazione sia lo stesso anche per gli altri due casi: per la biguanide l'indizio della formazione della nitrosobiguanide è dato dal fatto che al principio della reazione il liquido è giallo e questa colorazione sparisce mano a mano che l'azoto si sviluppa e si forma la dicianiamide; inoltre il liquido giallo col solfato ferroso e potassa dà una colorazione rosso sangue simile a quello che dà la nitrosoguanidina.

Azione dell'acido nitroso sulla biguanide (1).

Gr. 2 di solfato di biguanide e gr. 1 di nitrito sodico furono sciolti in 10 c. c. di acqua, poi a freddo si aggiunse 1 c. c. di acido acetico glaciale: la reazione così è poco vivace, non si hanno vapori rossi che in minima quantità, lo sviluppo gassoso è lento e il liquido diventa giallino. Mettendo in un vetrino una goccia di soluzione di solfato ferroso, poi una goccia di idrato sodico e mescolando e quindi lasciando cadere nel mezzo una goccia della soluzione gialla, si ha una colorazione rosso sangue al centro con sfumatura viola bleu ai bordi. Il giorno dopo (temp. 10°) si erano separati gr. 0,5 di dicianiamide ben cristallizzata che fondeva a 205°. Alle acque madri si aggiunsero gr. 0,5 di nitrito sodico, ma non si depositò altro e allora il giorno dopo si alcalinizzò il liquido con ammoniaca, si tirò a secco a b. m. e si riprese il residuo con alcool dal quale si ricavarono ancora gr. 0,8 di dicianiamide un po' colorata ma abbastanza pura. Il rendimento fu il 71 % del teorico. Il prodotto purificato si presentava con tutte le caratteristiche della dicianiamide. Gr. 0,0631 di sostanza dettero 35,3 c. c. di azoto a 12° e 759 mm.

trovato % N = 66,90

calcolato per C₂H₄N₄, 66,66.

(1) Bamberger, Ber. 25, 545, prepara la biguanide fondendo la dicianiamide col cloruro ammonico ed ottiene un rendimento del 40-50 % in biguanide ramica: con questa preparazione non mi riuscì ad avere che rendimenti assai più bassi e perciò feci la reazione in soluzione acquosa così: gr 10 di dicianiamide e gr. 16 di cloruro di ammonio furono sciolti in 30 c. c. di acqua e la soluzione si fece bollire a ricadere per 8-10 ore. Il liquido diluito e filtrato dette gr. 5,2 di composto ramico.

Una reazione fatta colle stesse quantità di sopra, ma usando acido solforico invece che acetico, dette subito vapori rossi, molto sviluppo gassoso e scarso rendimento in diciandiamide: sembrerebbe da ciò che il supposto nitroso derivato sia poco stabile in presenza di acidi minerali e in maggior copia si formi coll'acido acetico, eppoi sviluppando azoto e acqua si trasformi in diciandiamide.

Azione dell'acido nitroso sulla guanidina.

Furono fatte diverse prove sempre partendo dal carbonato di guanidina, nitrito sodico ed aggiungendo acidi differenti, e si vide che con l'acido acetico come col tartarico la reazione è lentissima. Migliore risultato si ebbe coll'acido solforico sviluppando un eccesso di acido nitroso in liquido concentrato come dimostrano i risultati di queste quattro esperienze:

	I	II	III	IV
Carbonato di guanidina	gr. 1	1	1	1
Nitrito sodico	gr. 0,77	0,77	1,5	1,5
Acqua	gr. 15,—	10,—	15,—	10,—
Acido solforico al 25 %	cc. 5	5	7,5	7,5
Cianamide argentea ottenuta	gr. 0,07	0,11	0,15	0,57

Le esperienze I e II furono fatte sviluppando la quantità calcolata di acido nitroso e le III e IV colla quantità doppia. Il miglior rendimento si ebbe con la quantità doppia di acido nitroso in poco liquido. L'esperienza, che può farsi anche in lezione, si eseguisce mettendo in una piccola bevuta tenuta nell'acqua fresca, le sostanze nell'ordine soprascritto. Si ottiene così un liquido giallo dal quale si sviluppano delle bollicine gassose; dopo poco tempo, al massimo mezz'ora, si neutralizza con idrato sodico al 20 % e si fa bollire procurando di mantenere il liquido neutro o leggermente acido con qualche goccia di acido acetico molto diluito; si sviluppa l'azoto e quando il liquido è incolore col nitrato d'argento ammoniacale si precipita la cianamide argentea. Non facendo la neutralizzazione e lasciando il liquido alla temperatura dell'ambiente, il liquido si scolora ma si trova pochissima cianamide. Essa fu identificata coll'analisi del composto argenteo e di quello ramico e colla trasformazione in diciandiamide.

Per separare la nitrosoguanidina si fece questa esperienza: gr. 3 di carbonato di guanidina e gr. 4,5 di nitrito sodico con 15 c. c. di acqua furono trattati con 21,5 c. c. di acido solforico al 25 %. Il liquido ottenuto dà nettamente la reazione caratteristica della nitrosoguanidina e cioè una colorazione rossa intensa col solfato ferroso e soda e un precipitato rosso cinabro con un sale di nichel e idrato sodico. Per separarla si neutralizzò con soda al 20 % e raffreddando si separò molto solfato sodico che si tolse dal liquido, il quale fu concentrato a 40-50° e a freddo si ebbe la nitrosoguanidina in

aggetti minuti gialli e cristalli di solfato di soda. I primi agitando si portano facilmente sul filtro e così si raccolgono. Le acque madri si tirarono quasi a secco sempre a bassa temperatura; quindi si riprese con qualche goccia di idrato sodico, si filtrò e con anidride carbonica precipitò ancora un poco di nitrosoguanidina che fu purificata

gr. 0,434 di sostanza dettero 23 c. c. di azoto a 10° e 755 mm.
trovato % N = 63,51 calcolato per $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ = 63,64

Sto ora facendo ricerche con alcune biguanidi sostituite.

MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sui numeri reali e le grandezze*. Nota I di C. BURALI-FORTI, presentata dal Corrisp. R. MARCOLONGO (*).

Ritorno sull'argomento, già ampiamente trattato (1), dei numeri reali e delle grandezze, per introdurre alcune modificazioni che hanno notevole interesse scientifico e pratico, ma che non portano alterazione al contenuto generale di L. M. e dei lavori precedenti (2).

1. Se $x \in \text{grd} - \text{Zero}$ [pag. 381, (6), (7)] la frase « Grandezza omogenea con $x \cdot$ » (3), ovvero il simbolo equivalente [pag. 416] $Q_0 x$, abbreviazione di $(ax) \cdot a'Q_0$, non indica una classe ben determinata, perchè la definizione di Grd [pag. 381, (5)] non implica (4) la esistenza di una sola Grd cui appartenga x .

(*) Presentata nella seduta del 2 gennaio 1921.

(1) Cfr. specialmente i lavori miei e di S. Catania citati nella mia *Logica Matematica* (Manuali Hoepli, 2ª ediz. 1919), alla quale si riferiscono le citazioni entro parentesi quadre e che citerò con la abbreviazione L. M. — In particolare cfr. mia Nota *I numeri reali definiti come operatori per le grandezze* (Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXIV, ser. 5ª, 1º sem., pp. 489-496, 1915).

(2) Ho trovato e introdotto tali modificazioni in seguito ad alcune osservazioni ed esempi, che saranno citati volta per volta che occorrono, comunicatimi dal sig. G. Bertelli di Spezia. — Il sig. Bertelli suggerisce pure di cambiare, nella definizione della coppia particolare $(a; a)$ [pag. 136, (1)], $fx = ca$ in $fx = ca \cup ax$, perchè altrimenti si ha $(a; a; ab) = (b; b; ba)$ anche quando $a' = b$. Infatti la dimostrazione della condizione di eguaglianza di due terne [pp. 138-140, (2')] sussiste quando $(a; b) x, (a'; b') x$ dipendono realmente da x , il che avviene [pag. 136, (1)] solo quando $a' = b$ e $a'' = b'$; mentre si ha sempre tale dipendenza con l'indicato cambiamento di fx , le altre definizioni di coppia, terna, ... [pag. 37] restando invariate.

(3) G. Peano, *Aritmetica generale* ... (Paravia, 1902), pag. 136, ove trovasi anche la notazione $Q_0 x$.

(4) Ciò risulta dai seguenti esempi nei quali: h, k sono simboli fissi di Oper; f, g sono Ops [pag. 113, (1)] Assi; Lung è l'ordinaria classe delle lunghezze; m è una par-