

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

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE  
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

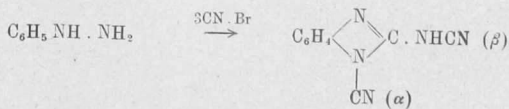
*Seduta del 16 gennaio 1921.*

F. D'OIDIO, Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *Sintesi della o-Fenilendicianguanidina dalla o-Fenilendiamina* <sup>(1)</sup>. Nota del corrisp. GUIDO PELLIZZARI <sup>(2)</sup>.

In un lavoro precedente <sup>(3)</sup> fu dimostrato che per azione del bromuro di cianogeno sulla fenilidrazina si possono introdurre tre gruppi di cianogeno in luogo dei tre atomi di idrogeno basico; ma per una trasposizione intramolecolare il prodotto che ne risulta invece della tricianfenilidrazide; è la *o-fenilen- $\alpha$ - $\beta$ -dicianguanidina*



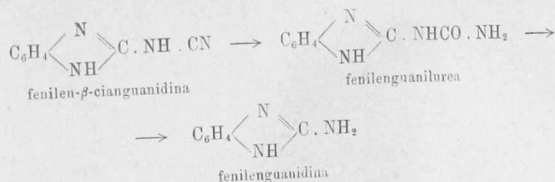
Infatti questa sostanza per idrolisi graduale prima con idrato potassico, poi

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore di Firenze.

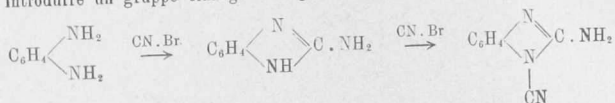
<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 2 gennaio 1921.

<sup>(3)</sup> Pellizzari e Gaiter, *Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina*.  
Nota IV: *Passaggio a derivati della o-fenilendiamina*. Gazz. chim. ital., 48, II, 151.

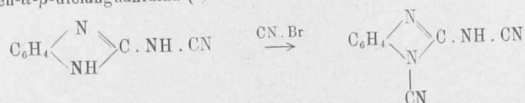
con acido cloridrico, dette i seguenti prodotti di demolizione



Per la sintesi di queste sostanze dalla *o*-fenilendiamina, ricordo che l'ultimo prodotto d'idrolisi, la fenilenguanidina, era già stata ottenuta da Pierron per azione del bromuro di cianogeno sulla fenilendiamina<sup>(1)</sup>. In essa per ulteriore cianurazione, Pellizzari e Gaiter (loc. cit.) riuscirono ad introdurre un gruppo cianogeno in posizione  $\alpha$ ,

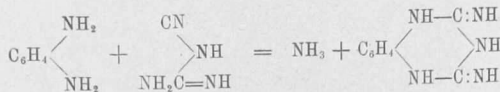


ma non riuscirono a introdurre il cianogeno in posizione  $\beta$ . Invece dal primo prodotto d'idrolisi, la fenilenguanidina, trasformandola in sale sodico e facendo agire su di esso il bromuro di cianogeno ritornarono alla fenilen- $\alpha$ - $\beta$ -dicianguanidina<sup>(2)</sup>



Siccome ora son riuscito ad ottenere anche questa fenilen- $\beta$ -cianguanidina dalla *o*-fenilendiamina, passando prima alla fenilenguanidina, ne viene di conseguenza anche la sintesi della fenilen- $\alpha$ - $\beta$ -dicianguanidina dalla *o*-fenilendiamina.

Ziegelbauer<sup>(3)</sup> impiegando la nota reazione che conduce alle biguanidi, ebbe col cloridrato di *o*-fenilendiamina e dicianidamide una fenilbiguanide alla quale attribui una formula simmetrica secondo il seguente schema



(1) Ann. de chimie et phys. VIII, tom. 15, 190.

(2) Per la costituzione di queste sostanze confronta anche la Nota G. Pellizzari, *Sull'o-amidofenilurea*. Gazz. chim. ital., 49, I, 19.

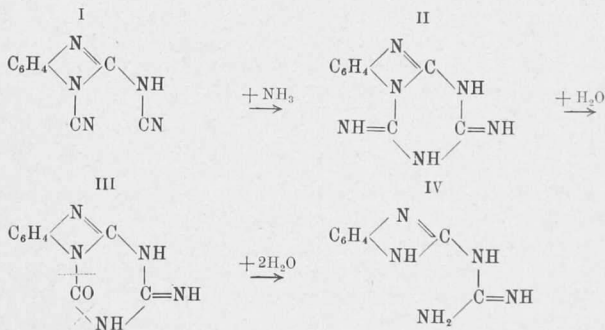
(3) Monatshefte, 17, 653.

In ricerche descritte in una Nota già consegnata per la stampa alla Gazzetta chimica italiana che porta il titolo: *Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina*. Nota V: *Derivati della melamina*, ho ottenuto questa stessa *o*-fenilbiguanide partendo dalla fenilendicianguanidina con una serie di reazioni, le quali dimostrano che ad essa spetta una formula di costituzione differente da quella simmetrica data, ma non dimostrata, da Ziegelbauer; le reazioni sono le seguenti:

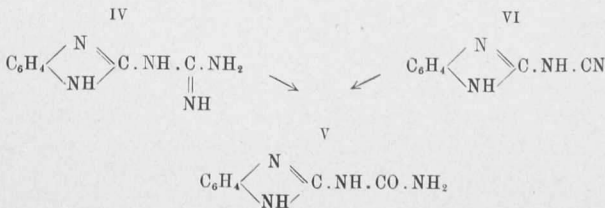
1°) la fenilendicianguanidina (formula I) addiziona ammoniaca e passa in fenilisoamelamina (form. II);

2°) la fenilisoamelamina con acido cloridrico, subisce la trasformazione di un carboimide in carbonile, reazione normale delle melamine, e passa in fenilisoammellina (form. III);

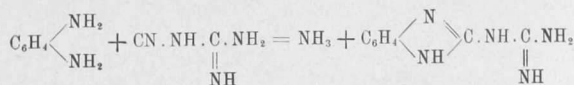
3°) per azione dell'idrato potassico si rompe l'anello melaminico, con eliminazione di anidride carbonica, e si forma la fenilbiguanide (form. IV)



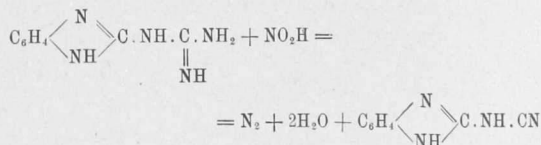
Questa formula di costituzione dell'*o*-fenilbiguanide fu poi confermata dalla sua facile trasformazione in fenilenguamilurea (form. V) per idrolisi, sostanza già ottenuta da Pellizzari e Gaiter per idratazione della fenil-β-cianguanidina (form. VI).



Quindi lo schema di formazione della fenilbiguanide dalla *o*-fenilendiamina e dicianamide deve esprimersi nel seguente modo:



Questa fenilbiguanide trattata con acido nitroso, invece di dare come era presumibile la rammentata fenilguanilurea, eliminò gli elementi di una molecola di ammoniaca per passare e con buon rendimento, nella fenil- $\beta$ -cianguanidina



È questa una reazione nuova prodotta dall'acido nitroso per la quale un residuo guanidico viene trasformato in un residuo della cianamide, invece che un residuo ureico

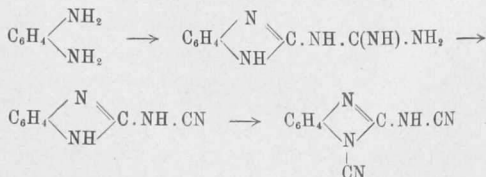


Con ciò viene resa possibile la sintesi della fenilidicianguanidina direttamente dall'*o*-fenilendiamina con i seguenti passaggi:

1°) cloridrato di fenilendiamina e dicianamide danno la fenilbiguanide;

2°) il cloridrato di fenilbiguanide con nitrito alcalino e acido cloridrico danno la fenil- $\beta$ -cianguanidina;

3°) il sale potassico della fenil- $\beta$ -cianguanidina con bromuro di cianogeno dà la fenilidicianguanidina.



Il prodotto ottenuto per questa via è identico a quello che si ebbe dalla fenilidrazina e bromuro di cianogeno.

PREPARAZIONE DELLA *o*-FENILENBIGUANIDE.

Secondo le indicazioni di A. Ziegelbauer la preparazione vien fatta scaldando in tubo chiuso per 7 ore a 105° una soluzione alcoolica di cloridrato di *o*-fenilendiamina e diciandamide in proporzione equimolecolare. Il prodotto viene piuttosto impuro e l'A. per purificarlo lo trasforma in nitrato che cristallizza e da questo separa la base colla soda. Con tutto ciò la fenilbiguanide rimane impura tanto che è descritta come sostanza che si scioglie in acqua colorandola in giallo.

Io l'ho preparata più rapidamente e comodamente, più pura e con rendimento un po' maggiore nel seguente modo:

gr. 10 di cloridrato di fenilendiamina e gr. 10 di diciandamide (circa il doppio della quantità equimolecolare) furono sciolti in 100 cc di acqua e la soluzione si fece bollire a ricadere per 5-6 ore; l'ammoniaca che si forma va via e quindi non ha luogo di reagire, come in tubo chiuso, sopra una parte della diciandamide in concorrenza colla fenilendiamina. Finita la reazione si precipitò la base colla soda caustica e si ricristallizzò due volte dall'acqua con un po' di carbone animale. Quando la sostanza è greggia o non ben purificata effettivamente dà una soluzione giallina, ma questa impurezza si può togliere oltre che con ripetute cristallizzazioni, anche sciogliendo la base in acido cloridrico diluito ed aggiungente una piccola quantità di nitrito alcalino: quel poco acido nitroso che si sviluppa, attacca di preferenza l'impurezza distruggendola e colla soda si ottiene la base che cristallizzata dall'acqua è in lamine lucenti madreperlacee che si decompongono a 254°. Per le altre proprietà della sostanza e per i suoi sali rimando alla Nota di Ziegelbauer ed alla mia sui *Derivati della melamina* di prossima pubblicazione.

AZIONE DELL'ACIDO NITROSO SULLA FENILENBIGUANIDE.

Gr. 5 di fenilbiguanide furono sciolti in 100 cc. di acqua coll'aggiunta di 10 cc. di acido cloridrico concentrato e quindi si aggiunsero a diverse riprese a freddo gr. 2,5 di nitrito potassico (circa 1 mol.). Il liquido si fece giallino con lento sviluppo di azoto e dopo poco si vide separarsi una sostanza cristallina leggera che fu raccolta dopo 24 ore: il liquido coll'aggiunta di gr. 1,25 di nitrito alcalino dette ancora nuovo prodotto che in tutto era gr. 3,91 con un rendimento dell'81,4 % del teorico: nelle acque madri non si trovò neppur traccia di fenilguanilurea. La fenilen- $\beta$ -cianguanidina così ottenuta purificata dall'acqua bollente con un po' di carbone animale si ebbe nei caratteristici aghi sottili, lunghi, splendenti, elastici già descritti da P. e G. decomponibili fra 250° e 260°:

gr. 0,2646 di sostanza dettero gr. 0,5869 di anidride carbonica e gr. 0,0956 di acqua;

gr. 0,0566 di sostanza dettero 17,3 cc. di azoto a 17° e 760 mm.;  
trovato % C = 60,77; H = 4,07; N = 35,45;

calcolato per la fenilencianguanidina C = 60,75; H = 3,79; N = 35,44.

Una parte della fenilencianguanidina così ottenuta sciolta in acqua e potassa secondo le indicazioni di P. e G. (loc. cit., pag. 180) per azione del bromuro di cianogeno fu trasformata in fenilencianguanidina identica a quella ottenuta dalla fenilidrazina. Come metodo pratico di preparazione credo però sia preferibile quello dalla fenilidrazina.

In una prossima Nota riferirò sopra esperienze eseguite con successo per generalizzare la reazione dell'acido nitroso sopra altri composti guanidici.

**Matematica.** — *Saggi d'una teoria geometrica delle forme binarie.* IV: *Rappresentazione tipica dei covarianti.* Nota di ANNI-BALE COMESSATTI, presentata dal Corrisp. F. SEVERI <sup>(1)</sup>.

13. Il problema di raccogliere l'insieme delle forme invariantive dedotte da una o più forme originarie, in un campo di razionalità o d'integrità a base finita, può, per la sua importanza, e per il vasto contributo apportatovi da eminenti Autori, considerarsi come fondamentale per la teoria che ci occupa.

Prima che Gordan, nel 1868, pervenisse a stabilire l'esistenza di sistemi completi di forme invariantive inerenti ad una data binaria  $f$ , mediante le quali tutte le altre si esprimono in modo razionale intero, un passo importante, nel dominio di razionalità, era stato fatto da Hermite mediante la rappresentazione tipica <sup>(2)</sup>.

Il teorema di Hermite stabilisce che ogni covariante (ed invariante) di  $f$  è eguale ad una funzione intera di  $f$  e di certi  $n-1$  covarianti  $\Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_n$  divisa per una potenza della  $f$  stessa. Esso è stato successivamente perfezionato da Clebsch che sostituì al primitivo sistema dei covarianti associati (ad  $f$ ) di Hermite, altri sistemi notevolmente più semplici <sup>(3)</sup>.

Nel nostro ordine di vedute, i problemi accennati s'interpretano come inerenti alla ricerca d'una base per le ipersuperficie o forme seminvarianti,

<sup>(1)</sup> Presentata nella seduta del 16 dicembre 1920.

<sup>(2)</sup> Hermite. *Second Mémoire sur les fonctions homogènes à deux indéterminées* [Journal für Mathematik, LII (1856), pp. 18-38], §. III.

<sup>(3)</sup> Cfr. Clebsch, *Binären Formen* (cit.), Cap. VII.