

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX  
1923

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

---

1923

Per questo osserviamo che, essendo le  $\lambda_{i,r}$  funzioni del posto, risulta

$$(d' d'' - d'' d') \psi_i = \sum_{r=1}^n \lambda_{i,r} (d' d'' - d'' d') dx_r.$$

Dunque potremo scrivere

$$u_i + u'_i + u''_i = \sum_{r=1}^n \lambda_{i,r} \left\{ (d' d'' - d'' d') dx_r + (d'' d - d d'') d' x_r + (d d' - d' d) d'' x_r \right\}.$$

Alla variabile  $x_r$  sono applicate tre caratteristiche di variazioni in ognuno dei sei termini compresi entro la parentesi a graffa. Considerando quei due termini che hanno la stessa caratteristica esterna, si vede, per l'invertibilità delle differenziazioni interne, che essi si annullano, e ciò prova l'asserto. D'altra parte, scambiando ciclicamente gli indici  $h, k, q$  in  $u'_i, u''_i$ , si ha

$$u_i + u'_i + u''_i = \sum_{h,k,q} \psi_h \psi'_k \psi''_q \left\{ \gamma_{h,k,q} + \gamma_{k,h,q} + \gamma_{q,h,k} \right\} = 0$$

il cui annullarsi identico, cioè per ogni  $i$  e qualunque siano le  $\psi_h, \psi'_k, \psi''_q$ , riporta appunto alla relazione ciclica (7).

**Chimica.** — *Nuove sintesi dell'acido cianidrico mediante l'effluvio elettrico.* Nota di LUIGI FRANCESCÒNI e ADOLFO CIURLO, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO.

È notissimo che il Berthelot<sup>(1)</sup> nel 1869, con la scintilla, riuscì ad unire l'acetilene con l'azoto e formare una notevole quantità di acido cianidrico. In seguito il Berthelot<sup>(2)</sup> stesso sottoponendo alcuni miscugli gassosi all'azione dell'effluvio elettrico, ne studiò anche l'influenza sopra eguali volumi di acetilene ed azoto. Costatò che i gas si condensavano per dare un composto solido ed amorfo che egli suppose, senza darne le ragioni, una diammina con i vari elementi nel rapporto  $C^{18}H^{18}N^2$ .

Dopo Berthelot l'azione dell'effluvio elettrico sull'acetilene fu ripreso dal Jovitschitsch<sup>(3)</sup>, dal Losanitsch<sup>(4)</sup> ed infine dal Kaufmann<sup>(5)</sup> i quali studiarono l'acetilene solo e unito ad altre sostanze. Il Losanitsch concluse che l'acetilene, da solo, si condensa per dare un composto avente la caratteristica di assorbire energeticamente l'ossigeno. Ciò chiariva il fatto non spiegato dal Jovitschitsch il quale nell'analisi dei prodotti di condensazione tro-

(1) Bull., 1869 (XI), pag. 446; Ann., 1869, v. 150, pag. 60.

(2) C. R., t. 126, pag. 567.

(3) Bull., 1908, IV, 1118.

(4) Ber., 40, 4, pag. 4659.

(5) Ann., V, 417, pag. 34.

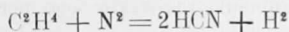
vava un *deficit* in carbonio e idrogeno che poteva raggiungere il 22%. Kaufmann ammise trattarsi di un composto della serie aromatica.

Noi riprendemmo gli studi del Berthelot non solo per vedere come l'acetilene e l'azoto si comportavano nelle varie condizioni sperimentali realizzabili praticamente cioè: a temperatura ordinaria sotto l'azione della luce e dell'effluvio elettrico e a temperatura elevata senza e con catalizzatore; soffermandoci di più sopra l'azione dell'effluvio elettrico per completare gli studi già fatti, cercando di interpretare la genesi e la costituzione dei composti ed estenderla ad altri idrocarburi.

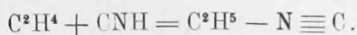
Del risultato delle nostre ricerche sull'acetilene con l'azoto si riferirà in altra circostanza. Nella presente Nota diamo notizia di un'interessante sintesi che abbiamo ottenuto mediante l'effluvio elettrico, *per prendere data e riserbarci il campo di ricerca*, poichè sulle trasformazioni con l'effluvio elettrico, sebbene con diverso orientamento, altri stanno lavorando.

Già studiando l'azione dell'effluvio elettrico sopra un miscuglio di acetilene ed azoto avevamo notato la formazione di tracce di un composto dotato di un fortissimo odore rassomigliante a quello degli isonitrili. Estendendo le nostre ricerche al miscuglio di etilene ed azoto, ci venne fatto di isolare tra i prodotti della reazione una piccola quantità di liquido oleoso possedente spiccato odore di isonitrile. La formazione simultanea di acido cianidrico, che in detta reazione avevamo dimostrato, ci mise sulla via per spiegare il fatto e ci determinò a sperimentare l'azione dell'acido cianidrico stesso sull'etilene.

Invero un composto isonitrilico non poteva risultare che come prodotto secondario dall'etilene con l'acido cianidrico derivante dalla reazione:



da cui:



Posti su questa traccia abbiamo fatto ricerche con acido cianidrico ed etilene, le quali ci condussero al risultato di cui appresso.

Dapprima trovammo difficoltà nel preparare l'acido cianidrico, poichè col metodo del Pessina (ferrocianuro di potassio + ac. solforico) distillava una grande quantità di acqua e col metodo di preparazione dal cianuro di potassio non si aveva uno sviluppo regolare. Abbiamo perciò trovato più conveniente preparare, in una prima fase, l'acido cianidrico liquido (dal cianuro di K) e svilupparlo poi, per la reazione, riscaldandolo cautamente. Ottenemmo così uno sviluppo molto più regolare, ciò che è interessante per l'andamento della reazione dovendosi trovare i due gas, possibilmente sempre in volumi eguali.

L'apparecchio consiste in un palloncino a tubolatura laterale A nel quale si prepara l'ac. cianidrico ( $2KCN + H^2SO^4$ ) in comunicazione con un pallon-

cino B nel quale si raccoglie l'acido cianidrico liquido. Questo secondo palloncino a sua volta è in comunicazione con la boccia di lavaggio L avente lo scopo di lasciar osservare la quantità di ac. cianidrico che si sviluppa. La boccia di lavaggio è unita a un tubo a T che serve ad unire l'etilene con l'ac. cianidrico. I gas mescolati passano in un tubo U a cloruro di calcio e quindi nell'elettrizzatore od osonizzatore di Berthelot. L'elettrizzatore è unito ad un palloncino a tubolatura laterale immerso nell'acqua e ghiaccio e unito a sua volta a due boccie di lavaggio L', L'' contenenti rispettivamente una soluzione di potassa e alcool.

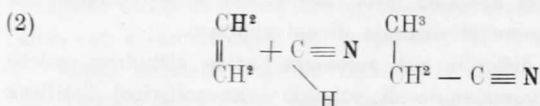
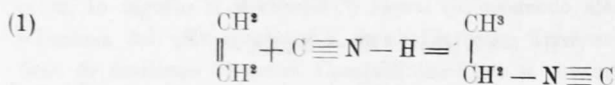
All'inizio dell'esperienza B, L e U sono immersi in acqua e ghiaccio; quando tutto l'ac. cianidrico è condensato in B, s'interrompe la comunicazione di B con A, si immergono L ed U nell'acqua a 40° e B si riscalda leggermente con acqua tiepida.

Allorchè si è spostata tutta l'aria nell'apparecchio, si comincia a generare la scarica elettrica silenziosa.

Dopo un'ora e mezza di funzionamento si ottiene, da un litro di etilene, circa un cc. di un liquido oleoso dall'odore ben noto, caratteristico e nauseante degli isonitrili e leggermente colorato in giallo, che mischiato con poca acqua vi galleggia e con molta vi si scioglie.

Il liquido ottenuto, distillato in corrente di vapore in soluzione alcalina per liberarlo da piccole quantità di ac. cianidrico, poi saponificato con ac. cloridrico diluito, dà un cloridrato di un'ammina primaria che fu riconosciuta per etilammina e ridà l'isonitrile reagendo con cloroformio e potassa, ed insieme ac. formico. Unito al cloridrato troviamo del cloruro di ammonio proveniente dalla saponificazione del nitrile che si forma simultaneamente.

Le sintesi che noi abbiamo realizzato sono perciò le seguenti:



Come vedesi è una sintesi fondamentale che ci fa prevedere la generale applicazione ai composti olefinici.

L'ac. cianidrico è forse il composto più attivo per le sintesi organiche; nella monografia di A. Pagniello<sup>(1)</sup> si trovano indicate e descritte le reazioni nelle quali o allo stato libero o di sale egli prende parte; le sue sintesi sono fra le più note ed importanti per la chimica organica.

(1) *L'ac. cianidrico e la sua funzione nelle sintesi organiche naturali ed artificiali.* Venezia, tip. Emiliana, 1912.

Ricordiamo quella dei nitrili e degli isonitrili (reazione dei cianuri di Ag e di K con i solfati alchilici e con gli alogeno-alchili), le cianidrine (dalle aldeidi e dai chetoni). La loro importanza aumenta per le trasformazioni che in seguito si possono far subire al gruppo nitrilico (in amminico, con H nascente, e in amidico e carbossilico) ed al gruppo isonitrilico (in amminico per azione degli acidi diluiti) donde le sintesi dirette dei tipi più svariati di sostanze organiche.

Tutte queste sintesi si basano sovente o su un doppio scambio di un gruppo nitrilico o isonitrilico con un alogeno, o su una addizione dell'ac. cianidrico ad un'aldeide o chetone.

Non è a nostra conoscenza che l'ac. cianidrico si sia mai sommato a composti olefinici direttamente come fa l'ac. cloridrico e troviamo solo una nota preliminare del Comanducci (1) nella quale si accenna ad una reazione fra ac. cianidrico e acetilene simultaneamente svolti dal  $\text{CaC}_2$  e dal KCN. Detta reazione non trovammo poi nè confermata, nè estesa.

Comunque la nostra sintesi riguarda le olefine e si compie in condizioni essenzialmente differenti. Inoltre, e ciò ha grande interesse per la questione della formula dell'ac. cianidrico libero, noi otteniamo la carbilammina, cioè questo sarebbe un caso raro in cui l'ac. cianidrico reagirebbe nella formula isonitrilica, come fa col Diazometano, secondo le ricerche di A. Peratoner e F. C. Palazzo (2).

Come importanza pratica detta sintesi ci permetterà probabilmente di ottenere, sia composti isonitrilici di grande potere odorante ed i loro derivati, le ammine, sia i nitrili e loro derivati, partendo direttamente dai composti olefinici.

*Ci riserviamo pertanto di estendere lo studio di questa nostra sintesi, sui composti non saturi a doppio (terpeni ecc.) e a triplo legame, nonché sui composti di natura aldeidica e chetonica.*

Riferiamo intanto che da esperienze in corso fra l'acetilene e l'acido cianidrico abbiamo avuto esito positivo, poichè si forma abbondante quantità di un olio dall'odore isonitrilico straordinariamente penetrante e più intenso e nauseante di quello degli isonitrili ad un solo radicale alcoolico. Da detto olio distillato in soluzione alcalina poi idrolizzato con acido cloridrico diluito si sono ottenuti i cloridrati di etilendiammina, di ammoniaca e l'acido succinico. Ciò vuol dire che l'acido cianidrico con l'acetilene dà origine ai due isomeri cioè all'isonitrile ed al nitrile.

I nostri ringraziamenti ai chiar.mi proff. Lussana e Betti che ci permisero l'uso dei Rocchetti Rumkorff dei loro istituti per le esperienze sopradette.

(1) Rend. Soc. Ch., anno IX, fasc. I, pag. 7, 1911.

(2) G. Ch. It. 1908, pag. 102.