

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

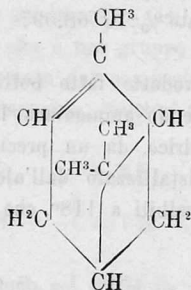
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. — *Nuove sintesi dall'acido cianidrico mediante l'effluvio elettrico. Comportamento del pinene* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI FRANCESCONI e ADOLFO CIURLO, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO.

In esperienze precedenti ⁽²⁾ trovammo che l'etilene e l'acetilene mediante l'effluvio elettrico si sommano con una e con due molecole di acido cianidrico e danno i nitrili e gli isonitrili corrispondenti.

Era prevedibile che altri composti olefinici reagissero analogamente e abbiamo perciò sottoposto alla stessa azione il *pinene*, il terpene più noto, ad un solo doppio legame, preferendolo ad altri, a due e tre doppi legami, i quali avrebbero reagito più facilmente, ma avrebbero dato una reazione più complessa.



Qualora avesse reagito il pinene, potevamo essere certi che tutta la importante e numerosa categoria di composti olefinici, idrociclici ed alifatici rientrava nell'ambito della nostra sintesi con l'effluvio elettrico, mediante l'acido cianidrico e probabilmente anche mediante *altri derivati del gruppo cianogeno*.

D'altra parte ci interessava vedere in quali condizioni si doveva sperimentare con un composto liquido, bollente a temperatura elevata, al fine di avere la condensazione e prendere norma per modificare eventualmente l'ozonizzatore di Berthelot, onde eseguire lo studio definitivo di queste reazioni per quanto riguarda la resa e le proporzioni dei prodotti risultanti.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio dell'Istituto di chimica generale della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Vedi questi Rendiconti, pag. 478.

Per tale studio stiamo preparando apparecchi di assai maggior potenza degli attuali e che daranno sicuramente effetto anche migliore.

Gli apparecchi che ci hanno servito a scopo, diremmo esplorativo, per l'etilene e per l'acetilene, sono un ozonizzatore piccolo da lezione tipo Berthelot col tubo interno utile di 17 cm. ed un rocchetto di Ruhmkorff di 8 cm. di scintilla. Per il pinene ci servi un rocchetto fornitoci ora dalla ditta Campostano di scintilla variabile, col massimo di 15 cm. che però riducevamo ad 8 soltanto (1).

La reazione tra il pinene e l'acido cianidrico si fece in varie condizioni. Dapprima si saturò l'acido cianidrico secco, svolto per lento riscaldamento dell'acido liquido, di vapori di pinene scaldato a 100°, facendovelo gorgogliare prima di introdurlo nell'ozonizzatore; poi si introdussero anche nell'ozonizzatore 2 o 3 cc. di pinene e tanto che l'acido cianidrico vi gorgogliasse dentro. L'ozonizzatore nelle varie esperienze si mantenne a temperatura ordinaria, a 50°; a 90°; a 120°.

Si rilevò che la temperatura di 50° è la migliore per la reazione, poichè a temperatura più elevata il pinene dà un prodotto denso resinoso, l'odore isonitrilico predominante svanisce e scompare del tutto alla temperatura di 120°. Al di sotto di 50° l'acido cianidrico si condensa nell'ozonizzatore e si altera sotto l'azione dell'effluvio. Solo a 50° il prodotto della reazione rimane incolore e l'odore isonitrilico acquista la massima intensità.

Non abbiamo creduto di procedere ora alla separazione ed allo studio dei prodotti immediati della reazione; ciò sarà nostra cura e ci riserviamo di fare in seguito, anche per stabilire le formule dei composti in relazione a quella del pinene.

Ora ne dimostrammo la formazione così: si trattavano a parte, sia il prodotto che rimane nell'ozonizzatore, che il soluto della boccia di lavaggio (nella quale avevamo messa acqua), entrambi spogliandoli della maggior parte dell'acido cianidrico riscaldando in lenta corrente d'aria a 50°. Si riscaldavano poi a ricadere con acido cloridrico per più ore, affinché il nitrile desse il carboacido e l'isonitrile l'ammina. Le *acque acide* si estraevano con etere per togliere un poco di resina, il pinene inalterato e l'acido, e si evaporavano poi a b. m.; l'etere a sua volta si estraeva con alcali e la soluzione alcalina si trattava con acido solforico diluito.

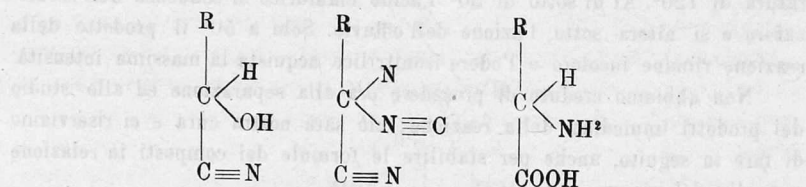
Dallo svaporamento delle acque acide si otteneva sempre un miscuglio di cloridrato di ammoniaca e di ammina primaria, che si separava dalla maggior parte del primo con alcool. Con cloroformio e potassa si riotteneva, dal cloridrato dell'ammina, l'isonitrile puro e con idrato di potassio la base, dall'odore viroso delle basi elevate della serie grassa. Dalla soluzione alcalina

(1) Per utilizzare questo rocchetto abbiamo ora in costruzione un ozonizzatore orizzontale Siemens di 90 cm. di lunghezza utile.

lina trattata con acido solforico diluito si metteva in libertà l'acido, che spesso intorbidava soltanto la soluzione ed aveva l'odore assai forte a sgradevole di acido grasso superiore.

Riassumendo, il pinene, sotto l'azione dell'effluvio elettrico alla temperatura di 50°, si combina con l'acido cianidrico dando l'isonitrile e il nitrile. In tutte queste nostre esperienze abbiamo rilevato che l'isonitrile è il prodotto predominante. Ciò per l'importanza della reazione non ha grande significato, sia perchè, come è noto, gli isonitrili si trasformano col calore negli isomeri, sia perchè altre condizioni potranno dare invece i nitrili; ha invece un interesse, ed è in favore delle vedute di A. Peratoner ed F. C. Palazzo⁽¹⁾, per la costituzione dell'acido cianidrico libero.

L'estensione della nostra sintesi ai terpeni, ne allarga singolarmente il campo e ci conferma sempre più della sua generale applicazione agli svariatissimi tipi di composti non saturi. Sarà interessante anche di vedere se le aldeidi reagiranno con la forma isonitrilica dell'acido cianidrico per dare gli isomeri delle cianidrine e se eventualmente, come dall'acetone si passa alla dimetilidantoina, si possano ottenere direttamente gli ammino-acidi per una doppia sintesi:



con questa forma di energia così analoga alla luminosa.

Nel leggere le monografie⁽²⁾ del rimpianto G. Ciamician si rimane conquistati dalle sue geniali previsioni sulla chimica dell'avvenire, e devesi con lui convenire sulla importanza sempre maggiore delle azioni blande, tipo enzimatico, con forme di energie superiori e più economiche.

D'altra parte rilevando l'importanza che devesi attribuire all'acido cianidrico (prodotto immediato di assimilazione delle piante) per la sintesi biologica delle piante stesse, non possiamo, come non potrebbe chi ha cognizione di chimica organica, disconoscere la portata teorica e pratica di queste sintesi, la quale, sia per la forma di energia che le determina, sia per il singolare carattere di generalità, dato il numero straordinario dei composti ai quali si può applicare, sia per la varietà dei tipi di composti ai quali dà origine, ci sembra superiore alle altre sintesi organiche.

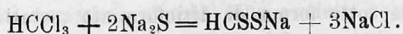
⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., 1908, pag. 102.

⁽²⁾ G. Ciamician, *La chimica organica negli organismi. La fotochimica dell'avvenire.*

Le nostre esperienze si fanno ora sull'amilene (che ha già dato risultato positivo) e si estenderanno poi all'anelolo e ad una aldeide. Così sapremo come si comportano i vari prototipi ed avremo circoscritto il campo d'azione della sintesi e dentro il quale svolgeremo il nostro programma di ricerche, che è la sua applicazione a varie sostanze in vista di ottenere prodotti di interesse scientifico e pratico e lo studio delle condizioni sperimentali per migliorarne sempre più le rese, le quali d'altronde anche con i mezzi attuali sarebbero già soddisfacenti.

Chimica. — *Sull'acido ditioformico* (1). Nota di T. G. LEVI, presentata dal Socio G. BRUNI.

L'acido ditioformico HCSSH non è stato finora isolato allo stato libero nemmeno sotto forma dei suoi sali. La sua esistenza è stata dimostrata da L. Cambi (2), il quale ottenne la soluzione del suo sale sodico facendo agire il cloroformio su una soluzione alcoolica di solfuro sodico:



Poichè lo scopo di Cambi era quello di ottenere l'acido formotiodrossammico, egli si limitò a far agire sulla soluzione del sale sodico la idrossilammia. Dalla soluzione del sale sodico dell'acido formotiodrossammico così formato poté poi ottenere i corrispondenti sali di metalli pesanti e l'etere benzilico allo stato puro, ciò che dimostra che il primo prodotto della reazione conteneva effettivamente il ditioformiato sodico.

Dato l'interesse che presentano i ditioacidi e specialmente il primo termine, ho creduto interessante tentare di isolarne alcuni sali e il relativo disolfuro e vi sono riuscito nel modo seguente:

Gr. 200 di idrato potassico si sciolgono in Kg. 1 di alcool etilico assoluto e se ne prepara il solfidrato saturando con H_2S seccato su pentossido di fosforo. Il solfuro si ottiene coll'aggiunta di 200 gr. di idrato potassico in 400 gr. di alcool anidro;

Gr. 500 di questa soluzione (pari a circa 110 gr. di K_2S mentre la quantità teorica sarebbe di 183 gr. di K_2S) si riscaldano debolmente con 100 gr. di cloroformio. A 40° circa ha luogo una reazione vivacissima con tumultuosa ebollizione del cloroformio e colorazione rosso intensa del liquido, mentre precipita abbondantemente del cloruro potassico.

Le condizioni migliori per eseguire la reazione sono quelle suindicate; aumentando la quantità di solfuro potassico non si ottiene un rendimento

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche chimiche e chimico fisiche della Società Italiana Pirelli diretto dal prof. G. Bruni.

(2) R. Ist. Lomb. di sc. e lett., serie II, vol. XLIII, 1910.