

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

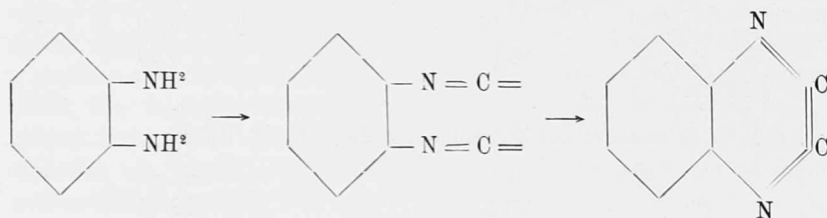
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

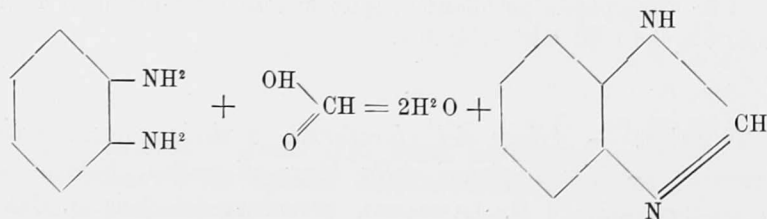
alifatiche ed aromatiche (reazione di Hofmann) fu applicata solo sulle monoammine; alle poliammine fu estesa come diagnosi per la presenza degli amidogeni, ma nulla si fece per indagare se tutti o solo parzialmente si trasformano in aggruppamenti isonitrilici.

• Hofmann applicò la sua reazione a una diammina, ma non potè studiare il prodotto formatosi per deficienza di materia prima. Noi abbiamo estesa per ora la detta reazione alle orto-para e meta-fenilendiammine, riservandoci di pubblicare i risultati che otterremo dalle altre poliammine aromatiche ed alifatiche.

• Facendo agire il cloroformio e la potassa in soluzione alcoolica sulla orto-fenilen-diammina, ci si aspettava la trasformazione di ambedue gli amidogeni in due aggruppamenti isonitrilici, i quali, per la presenza di due carboni bivalenti vicini (1) ci dovevano condurre ad un prodotto di condensazione, di costituzione simile alla chinossalina, da cui doveva differire per due atomi d'idrogeno



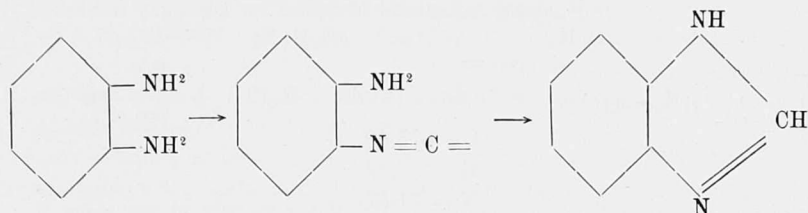
• Lo studio da noi fatto mostra invece, che dei due amidogeni, solo uno si trasforma dando luogo ad un isonitrile, che si manifesta per l'odore caratteristico, odore però che finisce per scomparire per la trasformazione di questo mono-isonitrile in un prodotto di condensazione, la benzo-gliossalina, ottenuta la prima volta da Wundt (2) per azione dell'acido formico sulla orto-fenilendiammina



(1) Nef. A. 270, pag. 267.

(2) Wundt Ber. XI, 82 b.

« Nel caso nostro si hanno le seguenti trasformazioni



« Una miscela di gr. 44 di cloroformio e gr. 50 di potassa sciolti in 170 cm³ di alcool, fu fatta agire sopra gr. 20 di cloridrato della orto-fenilendiammina. Si ebbe considerevole sviluppo di calore ed una viva reazione, nel mentre che si avvertiva subito l'odore caratteristico degli isonitrili.

« Si moderò la reazione raffreddando convenientemente, e si tenne in seguito il tutto alla temperatura di 50° per circa un'ora. Nel frattempo l'odore isonitrilico scomparve. Si distillarono l'alcool ed il cloroformio a pressione ridotta, ed il residuo bruno ripreso con acqua fu sottoposto alla distillazione in corrente di vapore: passarono solo piccolissime quantità di una sostanza bianca, che trascurammo per la sua esiguità.

« La soluzione alcalina filtrata venne agitata ripetute volte con etere e questo, distillato, fornì una sostanza bruna vischiosa che poco dopo si raprese in una massa solida, cristallina. Ripresa varie volte con etere anidro per asportare buona parte della resina, restò la sostanza colorata in giallo bruno. L'etere ridistillato lasciò indietro tutta la resina e dell'altra sostanza che si ripristinò trattando di nuovo con poco etere.

« Tutte le porzioni riunite furono sciolte nella più piccola quantità possibile d'acqua bollente, da cui per raffreddamento si separò il prodotto in aghetti colorati leggermente in giallo fondenti a 168°.

« Per avere la sostanza perfettamente pura, il miglior modo è di distillarla a pressione ridotta: distilla allora senza alterarsi e quasi incolore. Ricristallizzata dall'acqua o dall'alcool è perfettamente bianca e fonde a 170° (1).

« All'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula C₇H₆N₂. gr. 0,2406 di sostanza diedero gr. 0,6291 di CO₂ e gr. 0,1165 di H₂O. gr. 0,2399 diedero cc. 51 di azoto alla temperatura di 24°,5 ed alla pressione di mm. 756,5 (corretta).

« Da cui per il percentuale si ha:

	calcolato per C ₇ H ₆ N ₂	trovato
C =	71,19	71,31
H =	5,08	5,38
N =	23,73	23,33

(1) Wundt trovò invece che fonde a 167°.

mentre che per la formula



si avrebbe il percentuale:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 75,00 \\ \text{H} &= 3,12 \\ \text{N} &= 21,87 \end{aligned}$$

« La sostanza, come si è detto, è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo, e ci servimmo di questo solvente per la sua purificazione. È molto solubile nell'alcool, poco nell'etere e quasi insolubile nel benzolo e nella ligroina.

« Il cloridrato si ottiene sciogliendo la base in una soluzione alcoolica di acido cloridrico, e precipitando con etere anidro. Il precipitato raccolto su filtro e lavato con etere si presenta con aspetto serico: è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Non si sottopose all'analisi perchè credemmo più conveniente, per l'identificazione della base, lo studio del cloroplatinato.

« Questo infatti è caratteristico, perchè cristallizza con due molecole di acqua di cristallizzazione che perde facilmente a 100°. Si ottenne trattando la soluzione acquosa del cloridrato, ottenuto nel modo suddetto, con una soluzione concentrata di cloruro di platino. Si formò un precipitato giallo-arancio che raccolto su filtro alla pompa e sciolto nell'acqua calda, si separò da questa per raffreddamento sotto forma di piccoli aghetti.

« Per la determinazione dell'acqua di cristallizzazione si asciugò comprimendolo fra carta: si pesò, si seccò a 100° e se ne determinò la perdita di peso:

gr. 0,4075 di cloro-platinato perdettero, seccati a 100°, gr. 0,0218 di acqua calcolato gr. 0,0215.

« All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,3857 previamente seccati a 100° diedero gr. 0,1163 di platino da cui:

« In 100 parti:

calcolato	trovato
30,07	30,15

gr. 0,4401 diedero gr. 0,4210 di CO² e gr. 0,0976 di H²O

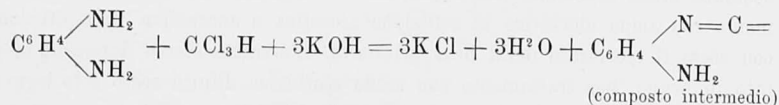
« Da cui:

	calcolato	trovato
C =	26,04	26,08
H =	2,17	2,46

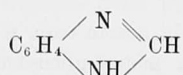
« Quindi, nessun dubbio che la base da noi studiata sia la benzogliossalina.

« Il fatto pertanto che durante l'azione del cloroformio e potassa alcoolica sulla orto-fenilen-diammina si rende manifesto l'odore isonitrilico e scom-

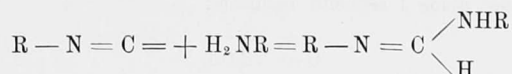
pare a reazione finita, ci dice chiaramente che la detta reazione avviene, generandosi dapprima un composto isonitrilico intermedio:



il quale per la vicinanza dell'NH² al carbonio isonitrilico bivalente, dà luogo alla seguente condensazione:



simile a quella che avviene tra gli isonitrili e le ammine primarie:



La meta-fenilen-diammina si fece reagire con cloroformio e potassa alcoolica nelle identiche proporzioni descritte per l'orto-fenilen-diammina. L'odore isonitrilico si manifestò molto lievemente.

« Dopo svaporamento del cloroformio e dell'alcool restò un residuo bruno, il quale fu ripreso con acqua che ne sciolse una gran parte. Si agitò allora il tutto con etere: questo si colorò fortemente in bruno: la porzione che non s'era disciolta nell'acqua rimase in gran parte insolubile anche nell'etere. Questa porzione era della meta-fenilen-diammina inquinata da sostanze resinose e da sale potassico.

« Anche l'estratto etero conteneva della meta-fenilen-diammina che si eliminò trattandolo con una soluzione diluita di HCl (120 gr. di HCl di densità 1,15 in un litro d'acqua).

« La soluzione etera leggermente colorata in giallo, lasciò, previa distillazione dell'etere, un piccolissimo residuo costituito da una sostanza giallobruna, solida che si carbonizzava prima di fondere.

« Visto il rendimento talmente scarso che, anche impiegando forte quantità di meta-fenilen-diammina, difficilmente avremmo potuto procurarcene tanta da poterne fare l'analisi, credemmo più conveniente di passare allo studio della para-fenilen-diammina.

« Facendo agire nelle solite proporzioni cloroformio e potassa sopra questa base, si manifestò abbastanza sensibilmente l'odore d'isonitrile che, come per l'orto-fenilen-diammina, finisce collo scomparire al termine della reazione.

• Evaporati cloroformio ed alcool, fu ripreso il residuo con acqua ed estratto con etere. Anche qui come per la meta-fenilen-diammina si ebbe una sostanza bruna-insolubile nell'acqua, da cui si riuscì ad ottenere per trattamento con acido cloridrico in soluzione alcoolica e successiva precipitazione con etere il cloridrato della base primitiva. L'estratto etereo dapprima colorato in bruno, per trattamento con acido cloridrico diluito restò solo leggermente colorato in giallo. Evaporato l'etere, si ebbe per residuo una sostanza giallo-bruna senza odore isonitrilico, che verso 120° imbrunisce fortemente e verso 127° fonde dando un liquido bruno.

• Essa è solubile nell'etere, nell'alcool, ed insolubile nell'acqua e nella ligroina.

• Il rendimento, anche in questo caso, è molto scarso, ma sempre superiore a quello fornito dalla meta-fenilen-diammina. Si riuscì a cristallizzarla dall'etere con molta difficoltà e restò sempre colorata in bruno: però il punto di fusione s'innalzò verso 160°. Ha comportamento neutro, in quanto che non si scioglie nè nelle basi, nè negli acidi.

• All'analisi diede i seguenti risultati;

$$C = 73,08$$

$$H = 3,78$$

$$N = 19,14$$

Se fosse il diisonitrile



dovrebbe dare:

$$C = 75,00$$

$$H = 3,12$$

$$N = 21,87$$

Come è facile rilevare da questi dati, la sostanza da noi analizzata non era sufficientemente pura.

• Per ora abbiamo creduto conveniente di pubblicare questi primi risultati, visto lo scarso rendimento e la difficoltà di ottenere pura la sostanza. Ci proponiamo di studiare le condizioni migliori per avere un buon rendimento, colla speranza di ottenere dalla sostanza pura risultati più attendibili.

« Fin da ora però crediamo di poter accertare che realmente il diisonitrile si forma (1)



Ciò è per noi di somma importanza, perchè serve ad avvalorare la interpretazione che abbiamo dato alla genesi della benzo-gliossalina ».

P. B.

(1) Dall'assenza di odore isonitrilico e dal punto di fusione relativamente elevato, argomentiamo che la sostanza possa essere polimerizzata. Cosa che del resto accade per altri isonitrili.