

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 1° marzo 1908.

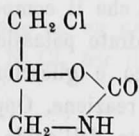
P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni derivati dell'epicloridrina.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di M. CINGOLANI.

Nel 1878 A. Thomsen ⁽¹⁾ riscaldando l'epicloridrina con soluzione acquosa di cianato potassico ottenne un composto ben cristallizzato della composizione $C_3H_6ClNO_2$ che è un prodotto di addizione di una molecola di epicloridrina e di una di acido cianico, al quale assegnò la formola di struttura:



Il fatto che il cianato potassico in questo caso si addiziona come acido cianico libero, mentre p. es. nella sintesi dell'acido pseudourico del Baeyer si forma il sale potassico, e l'altro che il cloro non prende parte alla reazione, ci hanno spinto a riprendere lo studio di questa sostanza, dal punto di vista del meccanismo della sua formazione, ed anche della sua costituzione.

E prima di tutto abbiamo voluto esaminare se con l'acido cianico libero e l'epicloridrina si otteneva lo stesso composto. Abbiamo perciò fatto arrivare dell'acido cianico, preparato riscaldando l'acido cianurico, sull'epiclo-

(¹) Berichte d. Deuts. Chem. Ges., tav. XI, pag. 2136.

ridrina contenuta in un pallone raffreddato. Il prodotto della reazione, separato dalla ciamelide e cristallizzato dall'acqua bollente, si fondeva a 105° , e presentava tutte le proprietà del composto del Thomsen.

Abbiamo in seguito con numerose esperienze studiato le migliori condizioni per ottenere il composto. Ne citeremo le principali.

In una prima esperienza gr. 60 di cianato potassico di recente preparazione, sciolto in cc. 300 di acqua, e fatto bollire sino a completa soluzione con gr. 30 di epicloridrina (circa 2 mol. di cianato per 1 mol. di epicloridrina) ci fornirono gr. 12 del composto puro; e nella soluzione, oltre a molto cloruro di potassio, abbiamo accertato la presenza del carbonato e della glicerina.

In altra operazione impiegando il cianato e l'epicloridrina a pesi eguali (i pesi molecolari sono rispettivamente 81 e 92,5) si ebbero da gr. 150 di epicloridrina gr. 83 del composto, ciò che corrisponde a circa il 37 % della quantità teorica, e rappresenta il massimo rendimento da noi ottenuto, onde si deduce che almeno metà dell'epicloridrina subisce una reazione inversa.

La soluzione di cianato potassico ha sempre reazione alcalina, e questa reazione aumenta naturalmente col tempo e rapidamente per lo scaldamento; da numerose determinazioni di alcalinità che abbiamo fatto possiamo dedurre che la presenza dell'epicloridrina dà sempre una soluzione meno alcalina: ma ciò è in relazione alla formazione di cloruro. Ed anzi abbiamo accertato che l'epicloridrina riscaldata con soluzione diluita di potassa, dopo 20 minuti ha perduto il 93 % del suo cloro.

La formazione del composto di Thomsen può spiegarsi in due modi. Ammettendo che il cianato potassico si addiziona prima all'epicloridrina come avviene con l'uramile, ma che il composto si idrolizzi immediatamente per dar luogo a formazione d'idrato potassico, che reagisce sopra l'epicloridrina, per dare cloruro potassico e glicerina; onde la metà dell'epicloridrina deve sfuggire alla prima reazione. Oppure supponendo che nella soluzione acquosa del cianato esista dell'acido cianico e gli ioni OH, K e che essa abbia perciò la doppia funzione di acido cianico libero e d'idrato potassico. Ma la prima ipotesi ci sembra di gran lunga più semplice.

Il cianato di epicloridrina è un corpo magnificamente cristallizzato, solubile nell'acqua bollente e nell'alcool; nella benzina e nel cloroformio è poco solubile; dall'anidride acetica si ottiene in grossi prismi molto ben definiti. Si fonde a 105° , e non si decompone.

A freddo si scioglie benissimo in una soluzione concentrata d'idrato sodico, e dagli acidi è riprecipitato senza alterazione; riscaldato invece con le soluzioni anche diluite di idrati alcalini o alcalino-terrosi e coi carbonati alcalini, si scompone completamente formando glicerina, cloruri ed i prodotti di decomposizione dell'acido cianico.

Scaldato in tubi chiusi con soluzione alcoolica di cianuro potassico resta inalterato. Col bromo sembra che non reagisca.

Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato: diluendo con acqua, neutralizzando con carbonato di bario, filtrando e svaporando a b. m., si ha il prodotto inalterato.

Nell'acido nitrico fumante si scioglie con svolgimento di calore e senza formazione di prodotti nitrosi; scacciando a b. m. l'eccesso di acido, si ottiene un residuo che si rapprende in una massa cristallina. Il nuovo prodotto, che si forma in quantità quasi teorica (gr. 12,5 da gr. 10), si purifica facilmente per cristallizzazione dall'acqua bollente. Si ottiene così in aghi splendenti, fus. a 70°, solubili nell'alcool e nei solventi ordinari; defraga.

All'analisi ha dato i risultati seguenti:

I. Gr. 0,3175 di sostanza fornirono gr. 0,3114 di CO₂ e gr. 0,1029 di acqua.

II. Gr. 0,2672 fornirono gr. 0,2592 di CO₂ e gr. 0,081 di acqua.

III. Gr. 0,2504 fornirono cc. 34,1 di azoto a 21° ed alla pressione di 760 mm.

IV. Gr. 0,2618 fornirono gr. 0, 2058 di Ag Cl.

Da questi risultati si calcola per 100 parti:

	I	II	III	IV
Carbonio . . .	26,74	26,45	—	—
Idrogeno . . .	3,59	3,36	—	—
Azoto	—	—	15,47	—
Cloro	—	—	—	19,44

Questa composizione risponde ad un nitroderivato del cianato d'epiclo-ridrina, della formola C₄H₅O₄N₂Cl, per il quale si calcola:

Carbonio	26,59
Idrogeno	3,10
Azoto	15,50
Cloro	19,66

Allo scopo di stabilire la natura del nitroderivato, abbiamo fatto alcuni tentativi di riduzione, che ci hanno provato che esso è una nitroammina, poichè fornisce una idrazina. Riducendo con tutte le cure la soluzione alcoolica del nitroderivato, addizionata di acido acetico, con polvere di zinco, la soluzione che si ottiene riduce l'acido iodico, il liquido di Fehling, i sali mercurici, ecc. Non ci è stato però possibile di isolare l'idrazina; però estraendo con etere, e mischiando la soluzione eterea con aldeide benzoica, si forma una sostanza, che purificata per cristallizzazione dall'alcool bollente,

si ottiene in laminette gialle splendenti, fusibili a 191°, che ha fornito all'analisi i seguenti dati:

I. Gr. 0,2119 diedero cc. 21,7 di azoto a 15° e a 760 mm.

II. Gr. 0,2094 fornirono gr. 0,1277 di cloruro d'argento.

Cioè in 100 p.

Azoto	11,98
Cloro	15,08

Per il composto $C_3H_5ClO \cdot CON \cdot N = CH \cdot C_6H_5$ si calcola:

Azoto	11,74
Cloro	14,88

Siamo anche riusciti a preparare un nitrosoderivato.

Quando alla soluzione acquosa di cianato di epiclorigrina (gr. 8 in 250 cc.) raffreddata con ghiaccio, si aggiunga del nitrito potassico (gr. 6) e poscia acido cloridrico sino a reazione acida e si lascia riposare, si separa un olio di colore giallo, che con acido solforico e fenolo dà la reazione di Liebermann dei nitrosoderivati. Riesce difficile purificare tale sostanza perchè non cristallizza, e dall'altro lato si decompone per lo scaldamento.

Pur tuttavia, dopo averla lavata con acqua replicate volte, e disseccata nel vuoto sopra acido solforico, ne abbiamo fatta una determinazione di azoto.

Gr. 0,1216 diedero cc. 18,4 di azoto a 20° ed a 755 mm., ossia per %

Azoto	17,18
-----------------	-------

mentre per un nitrosoderivato del cianato d'epiclorigrina si calcola:

Azoto	17,03
-----------------	-------

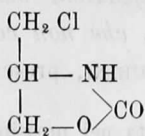
Per confermare la sua natura abbiamo tentato di ossidarla col permanganato per vedere se si trasformava nel derivato nitrico precedentemente descritto, ma anche variando le condizioni abbiamo sempre ottenuto invece cianato di epiclorigrina.

Questo nitrosoderivato lasciato per lungo tempo nel vuoto in presenza di acido solforico, si scompone e si trasforma nei cristalli del cianato di epiclorigrina.

Il cianato di epiclorigrina scaldato con anidride acetica in tubi chiusi a 180°, fornisce un derivato acetilico, già descritto dal Thomsen. Non siamo riusciti ad avere un composto benzoilico.

Riducendo il cianato di epiclorigrina in soluzione alcoolica col sodio, abbiamo ottenuto una base, della quale abbiamo preparato il cloroplatinato, che ha la composizione e tutti i caratteri del cloroplatinato d'isopropilamina.

Da questo fatto si deduce che la costituzione del cianato di epicloridrina non è quella attribuitagli dal Thomsen, ma corrisponde invece allo schema:



Abbiamo fatto numerosi tentativi per ossidare od eliminare il gruppo $\text{CH}_2 \text{ Cl}$ da questo composto, ma sono riusciti tutti infruttuosi: o la sostanza rimane inalterata o si scompone completamente.

Prima di terminare questa Nota aggiungeremo che abbiamo tentato di sostituire il cloro dell'epicloridrina con l'etile nella speranza di trovare così un metodo per passare dall'epicloridrina agli omologhi superiori dell'ossido di etilene, senza partire dalle cloridrine dei glicoli. Però con nostra sorpresa lo zinco-etile non reagisce sull'epicloridrina neanche alla temperatura di ebollizione.

Abbiamo voluto pure esaminare se l'ossido di etilene fosse capace di combinarsi all'acido cianico; però riscaldando la soluzione di cianato potassico con ossido di etilene in tubi chiusi non ha luogo che la trasformazione dell'ultimo in glicole.

Finalmente abbiamo accertato che il cianato di epicloridrina si forma pure con la soluzione del cianato potassico nell'alcool assoluto, ma in quantità piccolissima; si ha svolgimento di ammoniaca abbondante e separazione di un miscuglio di cloruro e carbonato potassico.

Chimica. — Ozonizzazione dell'aria per mezzo dei sali e dell'emanazione del radio. Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

Fisica. — Sullo spettro della scintilla elettrica. Nota preventiva del Corrispondente A. BATTELLI e di L. MAGRI.

Cristallografia — Determinazione degli indici principali di rifrazione di un cristallo a due assi ottici mediante il metodo della riflessione. Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.