

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

tano; il suo odore ricorda perfettamente quello degli omologhi del pirrolo, e le sue soluzioni acquose danno, trattate con una soluzione di sublimato di mercurio, un precipitato caseoso bianco.

• Lo studio di questo omologo del pirrolo, importante per la conoscenza della costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, verrà continuato .

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'Uretano.* Nota di AMERICO ANDREOCCI⁽¹⁾, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Le ricerche sulla sintesi e sulla costituzione dei derivati del pirrodiazolo⁽²⁾ mi hanno obbligato a preparare e studiare le proprietà di alcuni derivati uretanici.

• Pubblico i risultati di queste mie esperienze, perchè ecettuato l'uretano e l'acetil-uretano, le sostanze che ho preparato non erano conosciute; come pure non erano conosciute alcune proprietà e reazioni dell'acetil-uretano per le quali questa sostanza si rassomiglia all'etere acetil-acetico.

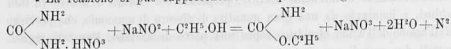
Preparazione dell'uretano.

• La preparazione dell'uretano, dal nitrato d'urea ed alcool etilico assoluto, mediante il riscaldamento a 130° in tubi chiusi⁽³⁾, presenta l'inconveniente di dovere introdurre nei tubi piccole quantità di miscuglio, poichè durante il riscaldamento, il protossido d'azoto che si genera dalla scomposizione del nitrato ammonico, è sovente causa della loro esplosione. Nè si può evitare la formazione di questo gas riscaldando ad una temperatura più bassa, perchè in tal caso quando si è formata una certa quantità di nitrato di ammonio la reazione si arresta.

• Io ho potuto preparare facilmente e rapidamente una gran quantità di uretano, aggiungendo al miscuglio suddetto del nitrito sodico.

• Il quale serve a trasformare il nitrato ammonico in nitrito, che si decompone facilmente alla temperatura d'ebollizione dell'alcool, in azoto ed acqua.

• La reazione si può rappresentare coll'equazione seguente:

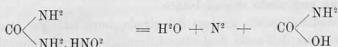


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Ricerche eseguite nell'Istituto chimico della R. Università di Roma nell'anno scolastico 1890-91, pag. 384.

⁽³⁾ H. Bunte, Liebig's Annalen, T. CLI, p. 181.

- Si potrebbe anche ammettere che il nitrato d'urea si trasformi in nitrito, il quale si decomporrebbe subito in acqua, azoto ed acido carbammico.



e che l'acido carbammico, invece di scindersi in anidride carbonica ed ammoniaca, in presenza dell'alcool si esterifichi e dia l'uretano



- Il processo da me impiegato per preparare l'uretano è il seguente:

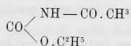
- Ho riscaldato a b. m., in un apparecchio a ricadere, il nitrato d'urea con il quintuplo del suo peso di alcool etilico assoluto e con una quantità di nitrito sodico corrispondente, per ogni molecola di questo sale, ad una molecola di nitrato d'urea.

- La reazione avvenne gradualmente con sviluppo di azoto mescolato con una piccola quantità di anidride carbonica proveniente dalla scomposizione profonda di una parte di urea; e l'affrettai facendo sopportare all'apparecchio un aumento di pressione di mezza atmosfera.

- Distillai l'eccesso di alcool impiegato, disciolsi il residuo nell'acqua ed estrassi l'uretano con etere.

- L'uretano così ottenuto è abbastanza puro. Il rendimento può arrivare al 70 % del teoretico, se si ha cura di aggiungere il nitrito in più volte.

Acetil-uretano

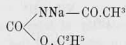


- Salomon e Kretschmar ⁽¹⁾ prepararono l'acetil-uretano riscaldando l'uretano col cloruro di acetile in tubi chiusi a 110°; e Creath ⁽²⁾ invece lo preparò riscaldando l'uretano coll'anidride acetica a 100°. L'acetil-uretano preparato coll'anidride acetica non si purifica facilmente essendo inquinato dall'acetammide e dall'acido acetico; preparato col cloruro di acetile in tubi chiusi, è inquinato da una gran quantità di cloruro di ammonio, che proviene dall'azione dell'acido cloridrico sopra una parte di uretano. Per tali ragioni questi due metodi non danno un rendimento molto soddisfacente; però modificando alquanto quello di Salomon e Kretschmar ho potuto avere facilmente dell'acetil-uretano purissimo e con un eccellente rendimento.

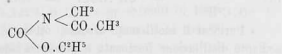
(1) Journal für praktische Chemie, T. IX, p. 299.

(2) Berl. Ber., T. VIII, p. 1182.

- Ecco come operai:
- Riscaldai a b. m. quantità equimolecolari di uretano e di cloruro di acetile, in un apparecchio a ricadere, sul primo alla temperatura di 50°, e poi, aumentando gradualmente, a 100°. La reazione terminò dopo un sei ore circa di riscaldamento, cioè quando non si svolse più acido cloridrico.
- Separai la piccolissima quantità di cloruro ammonico che si era formata filtrando la massa ancor fusa per lana di vetro.
- Purificai l'acetil-uretano grezzo, o cristallizzandolo dal benzolo, o distillandolo frazionatamente a pressione ridotta ed anche per semplice compressione fra carta bibula.
- Da un chilogramma di uretano ho ottenuto un chilogramma di acetil-uretano purissimo.
- L'acetil-uretano cristallizza in lunghi aghi, fonde a 78° e bolle a 130°, alla pressione di 72 mm.; alla pressione ordinaria può volatilizzare inalterato, ma se si distilla si decompone in gran parte.
- È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere.
- L'acetil-uretano bollito lungamente con acqua si decompone in acido acetico ed in uretano; cogli alcali subisce una scomposizione più profonda dando acido acetico, alcool, anidride carbonica ed ammoniacca.
- L'acetil-uretano dà un composto sodico se si fa agire il sodio metallico in polvere nella sua soluzione benzolica od eterea; l'atomo di sodio deve avere sostituito l'H nel gruppo NH e perciò la costituzione del composto sodico deve essere la seguente:

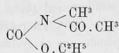


- Al posto del sodio si possono introdurre facilmente i radicali alcoolici mediante i loro composti alogenati; così col joduro di metile ho preparato il metil-acetil-uretano



- Per l'azione del cloruro di solforile sull'acetil-uretano, ho potuto sostituire col cloro il primo, il secondo e probabilmente anche il terzo atomo d'idrogeno del radicale acetile e così preparare dei cloro acetil-uretani identici a quelli, che ho pure ottenuti per l'azione dei cloruri degli acidi cloroacetici sull'uretano.

Metil-acetil-uretano



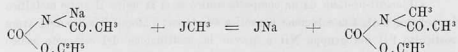
• Preparai il metil-acetil-uretano con questi due processi:

1° Feci agire sull'acetil-uretano, disciolto nell'etere anidro, un eccesso di sodio in polvere e di joduro di metile, riscaldando sotto la pressione di 5 cm. di mercurio in un apparecchio a ricadere per circa 48 ore.

• Sul primo si depositò sopra i granelli di sodio il composto sodico dell'acetil-uretano coll'aspetto di una gelatina, poi lentamente reagì su questo composto il joduro di metile con produzione di metil-acetil-uretano, che si disciolse nell'etere, e joduro di sodio, che si depose in polvere sottilissima. La reazione cessò quando i granelli di sodio si spogliarono del composto sodico che l'involgeva.

• Separai la soluzione eterea dal joduro sodico e dall'eccesso di sodio mediante una rapida filtrazione in un ambiente secco, infine evaporai l'etere.

• La reazione può esprimersi con quest'equazione:

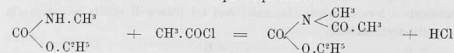


2° Riscaldai quantità equimolecolari di metil-uretano



e di cloruro di acetile in tubi chiusi fra 100° e 105° per 2 ore.

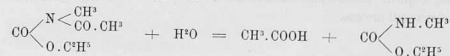
• La reazione avvenne secondo quest'equazione:



• Purificai il metil-acetil-uretano, ottenuto con i suddetti due metodi, mediante distillazione frazionata a pressione ridotta.

• L'acetil-metil-uretano è un liquido solubilissimo nell'alcool e nell'etere; bolle fra 125° e 127° alla pressione di 63 mm. Ha un sapore dolcissimo e nello stesso tempo fresco come quello dell'uretano.

• L'acqua ed anche l'umidità atmosferica lentamente lo decompongono in acido acetico ed in metil-uretano

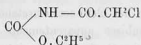


* La determinazione dell'azoto in esso contenuto corrisponde per la formula $C^6H^{10}O^3N$

gr. 0,2572 diedero cc. 21,5 di azoto, alla temp. di 13° e pressione di 761 mm.

calcolato	trovato
9,66	9,89

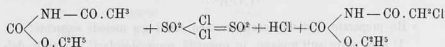
Mono-cloro-acetil-uretano



* Preparai il mono-cloro-acetil-uretano facendo reagire sull'uretano il cloruro dell'acido mono-cloro-acetico $\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{COCl}$, in quantità equimolecolari, riscaldando a 60° in un palloncino a lungo collo. Sul primo l'uretano si disciolse semplicemente nel cloruro dell'acido; poi reagì con sviluppo di HCl. Cessata la reazione, la soluzione si rapprese in una massa solida.

* Purificai il cloro-acetil-uretano disciogliendolo nell'etere anidro, per separarlo da una piccola quantità di cloruro di ammonio, formatosi nella reazione secondaria dell'acido cloridrico sull'uretano, e lo cristallizzai prima nell'etere poi nell'acqua.

* Ho preparato anche il cloro-acetil-uretano facendo agire sull'acetil-uretano il cloruro di solforile. La reazione si compie fra 50° e 60°, in tubi chiusi, ed è rappresentata dalla seguente equazione:



* Il cloro-acetil-uretano è solubile nell'etere, nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acqua bollente; mentre è pochissimo solubile nell'acqua fredda.

* Cristallizza dall'etere in prismi e dall'acqua bollente in laminette romboidali. Fonde a 127°-128°. Sublima a 100°.

* I dati analitici sono i seguenti:

I gr. 0,1815 diedero gr. 0,2429 di CO^2 e gr. 0,0809 di H^2O

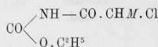
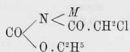
II " 0,2687 " cc. 20 di N (temp. 8° press. 744 mm.)

III " 0,2734 " gr. 0,2319 di AgCl

IV " 0,2190 " " 0,1884 "

	calcolato	trovato			
	per $C^6H^{10}O^3NCl$	I	II	III	IV
C	36,26	36,49	—	—	—
H	4,83	4,95	—	—	—
N	8,46	—	8,80	—	—
Cl	21,45	—	—	20,99	21,28

• Il cloro-acetil-uretano, più facilmente dell'acetil-uretano, dà per l'azione del sodio o del potassio il composto metallico, che può avere o l'una o l'altra di queste due formole di struttura e con maggior probabilità la prima.

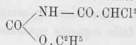


• Il composto potassico del cloro-acetil-uretano si discioglie nell'acqua e per qualche istante non subisce apparentemente nessuna decomposizione; infatti coll'acido carbonico si può riprecipitare integralmente il cloro-acetil-uretano; ma se si acidifica la suddetta soluzione dopo qualche tempo non precipita più nulla, poichè molto probabilmente dal cloro-acetil-uretano si è distaccato il radicale dell'acido cloro-acetico.

• Anche l'etilato sodico distacca dal cloro-acetil-uretano il radicale dell'acido cloro-acetico e lo sostituisce col radicale etile formando l'etil-uretano.



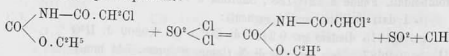
Dicloro-acetil-uretano



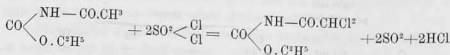
• Ho preparato il dicloro-acetil-uretano con i tre metodi seguenti:

1° Feci agire sull'uretano, in quantità equimolecolari, il cloruro dell'acido bicloro-acetico ($\text{CHCl}^2 \cdot \text{COCl}$) riscaldando fra 70° e 80° in un apparecchio a ricadere per circa 4 ore.

2° Feci reagire in tubi chiusi per 6 ore fra 54° e 58° quantità equimolecolari di cloruro di solforile e di cloro-acetil-uretano. La reazione avvenne secondo quest'equazione:



3° Riscaldai fra 54° e 58° per ore 6 ogni molecola di acetil-uretano con 2 molecole di cloruro di solforile. La reazione avvenne secondo la seguente equazione:

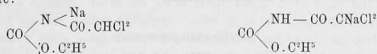


• Il dicloro acetil-uretano ottenuto col primo metodo si purifica comprimendolo prima fra carta bibula, lavandolo con puro etere ed infine cristallizzando prima dall'etere e poi dall'acqua bollente; e così si separa facilmente

da quella piccola quantità di cloruro di ammonio formatosi nella reazione. Mentre preparato cogli altri due metodi è inquinato dal tricloro-acetil-uretano, che essendo oleoso può essere eliminato comprimendo il prodotto fra carta bibula e dal mono-cloro-acetil-uretano dal quale può separarsi con delle cristallizzazioni frazionate nell'etere.

• Il dicloro-acetil-uretano cristallizza dall'acqua calda in tavole romboidali, poco solubili nell'acqua fredda, solubili nell'alcool e nell'etere e fusibili a 193°.

• Dà un composto sodico per l'azione del sodio nella sua soluzione eterea il quale composto può avere probabilmente la prima delle due seguenti strutture:



• I risultati ottenuti dall'analisi di un campione del bicloro-acetil-uretano, preparato col 2° processo, sono i seguenti:

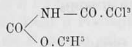
I gr. 0,2075 diedero gr. 0,2257 di CO² e gr. 0,0740 di H²O
 II " 0,2240 " cc. 14,9 di N (temp. 19°, press. 746,9 mm.)
 III " 0,1560 " " 0,2231 di AgCl

	calcolato per C ² H ³ O ² NCl ²	trovato		
		I	II	III
C	30,00	29,66	—	—
H	3,50	3,96	—	—
N	7,00	—	7,51	—
Cl	35,50	—	—	35,38

• La quantità del cloro di un campione di bicloro acetil-uretano, preparato col 3° metodo, corrisponde pure per la formola C²H³O²NCl² gr. 0,1350 diedero gr. 0,1933 di AgCl

	calcolato	trovato
Cl	35,50	35,43

Tricloro-acetil-uretano



• Il tricloro-acetil-uretano si forma insieme al mono-cloro ed al bicloro nell'azione del cloruro di solforile sull'acetil-uretano; però ho preferito per prepararlo di riscaldare a 60°, in un palloncino a lungo collo, quantità equimolecolari di uretano e del cloruro dell'acido tricloro-acetico. La reazione si è effettuò con sviluppo di HCl e si formò un liquido oleoso, che cercai di

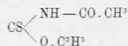
purificare agitando con acqua per eliminare quelle quantità di uretano e di cloruro dell'acido tricloro-acetico, che non avevano reagito, ed anche per estrarre l'acido cloridrico restato in soluzione nell'olio; infine lo disciolsi nell'alcool, lo precipitai frazionatamente con acqua ed analizzai le ultime frazioni disseccate nel vuoto.

gr. 0,2810 diedero gr. 0,5185 di ClAg.

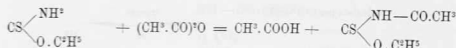
	calcolato per $C^3H^3NO^2Cl^3$	trovato
Cl	45,42	45,66

• Il tricloro-acetil-uretano per opera del calore si trasforma in una sostanza solida che non ho ancora studiato.

Acetil-xantogenamide



• Feci agire sopra ogni molecola di xantogenamide una molecola di anidride acetica, riscaldando a b. m. per 4 ore. La reazione avvenne secondo quest'equazione:



• Purificai l'acetil-xantogenamide lavando il prodotto della reazione con etere e dopo averlo asciugato fra carta lo cristallizzai più volte dall'acqua. Il rendimento è quasi teorico: mentre se si fa agire sulla xantogenamide il cloruro d'acetile il rendimento è molto inferiore per la difficoltà che si trova nel purificare il prodotto.

• L'acetil-xantogenamide è solubile nell'alcool, nell'etere, nell'etere acetico e nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in scagliette incolori, fusibili a 104° e aventi una lucentezza perlacea.

• La quantità dello zolfo in essa contenuto corrisponde per la formola $C^3H^3NO^2S$

gr. 0,2958 diedero gr. 0,4910 di SO^2Ba

	calcolato	trovato
S	21,76	22,79