

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

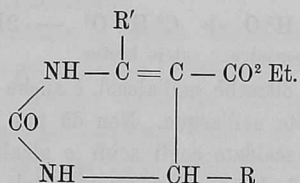
mentre invece visto che la velocità rimane la stessa, bisogna ammettere che avvenga prima la scomposizione del cloruro di solforile per parte dell'acqua, e che poscia i prodotti di scomposizione reagiscano con la potassa.

« Il metodo da noi descritto crediamo potrà prestarsi alla soluzione di altri simili problemi, e su di esso contiamo di ritornare ».

**Chimica.** — *Etere Benzalbiuretamidocrotonico e Benzalbiureto* (1). Nota del dott. PIETRO BIGNELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Benzalbiuretamidocrotonico.

« Nella Memoria pubblicata nella Gazzetta chimica (1) descrissi una serie di Uramidi aldeidiche degli eteri acetil ed ossalacetico. Dimostrai come la reazione fra urea, aldeide e gli eteri sopramenzionati fosse generale, nel senso che posti a reagire in quantità equimolecolari, mediante eliminazione di due molecole d'acqua, dettero sempre composti a catena chiusa e colla formola generale seguente:



ove con R si indichi un residuo aldeidico qualunque e con R' il (— CH<sup>3</sup>) dell'etere acetilacetico, oppure il (— CO<sup>2</sup> C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>) dell'etere ossalacetico.

« Mi rimaneva da provare se la reazione succedeva anche con un'altra amide di costituzione e funzione poco diversa dall'urea; per questo, nella reazione che descriverò, sostituii all'urea il biureto idrato.

« A ricadere feci bollire per 4-5 ore una miscela formata di gr. 12,1 di biureto idrato finamente polverizzato, con gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 13 di etere acetilacetico in 40-50<sup>cc</sup> di alcool assoluto, a cui aggiunsi ancora un paio di gocce di acido cloridrico concentrato. Per ebollizione a poco a poco il biureto si scioglie e il liquido si colora in giallo.

« Per raffreddamento si deposita dal liquido una sostanza solubile in alcool, molto più a freddo che non a caldo, dal quale si deposita in ciuffi di piccoli aghi fusibili a 184°-185°.

(1) Lavoro eseguito in parte nel laboratorio del prof. Schiff e parte in quello del prof. Guareschi.

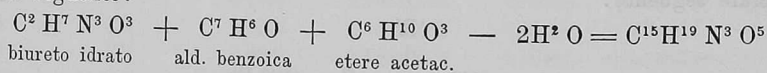
(2) Gazz. chim. t. XXIII, parte 1<sup>a</sup>, 1893.

« Questo composto si può ancora ottenere, e più rapidamente, scaldando la miscela dei tre componenti fino a fusione completa del biureto idrato e mantenendo poi il tutto per qualche tempo verso 170°. Si lascia in seguito raffreddare la massa, che diventa solida, si lava prima bene con etere per esportare l'aldeide benzoica e l'etere acetilacetico rimasti inalterati, dopo si lava ancora con acqua calda per esportare la parte di biureto rimasto inattaccato, e finalmente il residuo, che sarà formato quasi esclusivamente dal composto che si cerca, si fa sciogliere e cristallizzare dall'alcool.

« Gli aghi che si ottengono diedero i seguenti risultati analitici:  
 gr. 0,2025 di sostanza fornirono CO<sup>2</sup> gr. 0,4130 e H<sup>2</sup>O gr. 0,1112  
 " 0,2154 " " " " 0,4406 " gr. 0,1176  
 " 0,1564 " " " " 17<sup>cc</sup> di N secco a 14°,5 e 761<sup>mm</sup>  
 da cui si ricava per 100 parti:

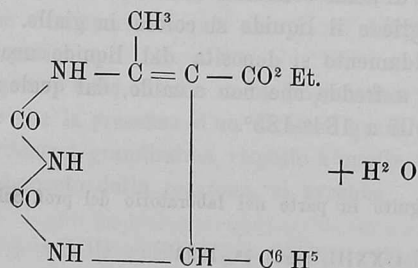
	trovato		calcolato per C <sup>15</sup> H <sup>19</sup> N <sup>3</sup> O <sup>5</sup>
C	55,62	55,78	56,07
H	6,10	6,06	5,91
N		12,98	13,08

« La formola, a cui portano questi dati analitici, corrisponde all'equazione seguente:



« Questo composto oltrechè nell'alcool, è anche un po' solubile nell'etere; è invece affatto insolubile nell'acqua. Non dà più la reazione caratteristica del biureto, e se viene scaldato cogli acidi o alcali diluiti svolge odore di aldeide benzoica. Già a freddo si scioglie negli alcali diluiti, colorando la soluzione in giallo per scomposizione parziale; però la maggior parte si può riottenere inalterato se nella soluzione si fa arrivare una corrente di anidride carbonica. Il composto, sospeso in acqua, non è punto attaccato dall'acido nitroso nascente. Scaldato in istufa fra 100°-110° per due ore non perde acqua.

« Tutti questi comportamenti di tale composto dimostrano la sua analogia di costituzione coll'etere benzuramido-crotonico e colle uramidi aldeidiche in generale dell'etere acetilacetico già descritte (loc. cit.), per cui credo di potergli pure attribuire una formola analoga di costituzione:



Etere Idrobenzalbiuretamidocrotonico (1).

*Benzalbiureto.*

« La formazione dell'etere benzalbiuretamidocrotonico, avvenuta quasi nelle stesse condizioni in cui si ottiene l'etere benzuramidocrotonico e tutte le altre uramidi descritte nella Memoria già avanti citata, mi spinse a tentare la formazione di composti del biureto colle aldeidi, paragonabili alle ureidi.

« Nelle stesse condizioni in cui si ottengono la maggior parte delle ureidi, il biureto non reagisce coll'aldeide benzoica, nè in soluzione acquosa nè alcoolica anche dopo lunga ebollizione.

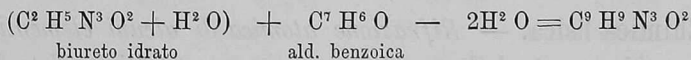
« Se si scalda invece a bagno d'olio, in quantità equimolecolari, aldeide benzoica e biureto idrato, si vedrà verso 100° svolgersi dalla massa del vapor d'acqua (forse l'acqua del biureto idrato) poi quasi smettere, per poi ripigliare lo svolgimento insieme a poco vapore d'aldeide oltre i 150°, temperatura a cui avviene la fusione completa della massa. Io però portai la temperatura del bagno fino quasi a 170° e lo tenni a quella temperatura per qualche tempo, cioè finchè lo svolgimento del vapore d'acqua non era cessato e subentrava un leggero odore ammoniacale.

« Lasciai allora raffreddare la massa cristallina, la polverizzai e lavai prima con alcool ordinario per esportare l'aldeide in eccesso e, dopo asciugata, con acqua per esportare il biureto inalterato. Ottenni in questo modo una piccola quantità di sostanza perfettamente bianca, un po' solubile in acqua ed in alcool specialmente a caldo, dai quali solventi cristallizza in piccoli mammelloni che fondono a 272°-273° con decomposizione.

« All'analisi questo composto diede i seguenti risultati:  
gr. 0,2006 di sostanza fornirono 38<sup>cc</sup>,4 di N secco a 22° e 746,5<sup>mm</sup>  
da cui si ricava:

	trovato	calcolato per C <sup>9</sup> H <sup>9</sup> N <sup>3</sup> O <sup>2</sup>
N %	21,85	21,98

« Questa formola porta all'equazione seguente:



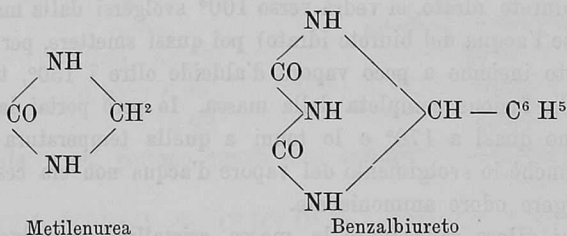
« Questo composto non dà più la reazione del biureto.

« Bollito a lungo con acqua, in parte si scompone.

(1) M'interessa qui fare osservare come il comportamento del composto descritto, specialmente colla potassa e soda e la sua riprecipitazione inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica, sia perfettamente analogo a quello del biureto, e quindi parrebbe che la molecola d'acqua che questo contiene sia come acqua di costituzione.

« Nella potassa o soda diluita e fredda si scioglie e riprecipita inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica. In ammoniaca liquida non si scioglie. Si scompone profondamente se la soluzione potassica si porta all'ebollizione, mandando odore di aldeide benzoica. Anche gli acidi diluiti a freddo non hanno azione sopra tale composto, a caldo invece lo scompongono nello stesso modo degli alcali fissi.

« Insomma il comportamento di tale composto è quasi identico a quello delle ureidi aldeidiche, colla sola differenza che queste sospese in acqua reagiscono coll'acido nitroso nascente, mentre invece quello rimane inalterato. Per questo riguardo si potrebbe paragonare alla metilenurea e per analogia di costituzione si potrebbe dare la formola seguente:



« Questo benzalbiureto non reagisce più coll'etere acetilacetico, anche portando la miscela a 180° e in presenza di una goccia di acido cloridrico concentrato ».

**Chimica.** — *Sui caratteri chimici delle diidrochinoline.* Nota di ADOLFO FERRATINI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

**Chimica fisica.** — *Rifrazione atomica di alcuni elementi. — Potere rifrangente delle combinazioni organo-metalliche.* Note di A. GHIRA, presentate dal Corrispondente NASINI.

Le precedenti Note verranno pubblicate nei prossimi fascicoli.