

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

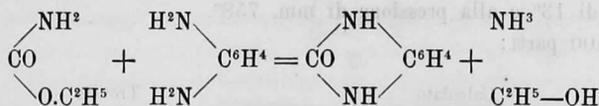
ferirne i risultati, che potranno essere oggetto d'una prossima Nota. L'accordo fra i risultati di ciascuna serie, ed anche fra i risultati di serie diverse, eseguite con diversi areometri ma relative ad uno stesso solido, superò ordinariamente il centesimo di milligrammo e talvolta raggiunse il cinquecentesimo di milligrammo.

Chimica. — *Azione dell'uretano sulle diammine aromatiche.*

Nota di C. MANUELLI e V. RECCHI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO (1).

Uno di noi, studiando l'azione dell'uretano sulle ammine primarie, mostrò (2) che la sostituzione del gruppo amidico e dell'ossietile col residuo —HN—R dell'ammina, è una reazione generale per la preparazione delle uree bisostituite simmetriche.

Abbiamo voluto estendere tale reazione alle diammine aromatiche, sia per osservare l'influenza della diversa posizione dei gruppi amidici, sia per studiare i derivati di queste ureidi che si presentano come nuclei condensati non privi di interesse. Limitammo per ora le nostre esperienze alle tre fenilendiammine; e in tutti e tre i casi avvenne la condensazione di una molecola di uretano con una di fenilendiammina, secondo l'equazione seguente:



Ortofenilenurea. — Gr. 10 di uretano etile, mescolati intimamente con la quantità equimolecolare di cloridrato di orto-fenilendiammina, e la quantità necessaria di acetato sodico fuso, furono scaldati in bagno d'olio a 150-160° per circa 10 ore. La massa fonde e si colora; distilla prima acido acetico e acetato di etile insieme a poco uretano inalterato; poi si ha sviluppo di ammoniaca, che si fa più sensibile se la temperatura del bagno sale verso 170°. Quando la reazione è compiuta, cessa lo sviluppo gassoso e la massa si raprende. Lasciata raffreddare, si mostra colorata in violaceo e costituita da piccole squammette cristalline. È poco solubile nell'acqua; solubile nell'alcool bollente da cui cristallizza, pel raffreddamento, in fogliette cristalline di un bianco assai splendente. Fonde a 307-310°

All'analisi, gr. 0,1590 di sostanza fornirono cc. 27,8 di azoto alla temperatura di 14° e alla pressione di mm. 758.

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

(2) Gazz. chim. ital. 1899, II.

In 100 parti:

Calcolato
per la formula $C_7H_6N_2O$
N 20,89

Trovato
N 20,75

L'analisi, i caratteri fisici, il modo di formazione della sostanza non lasciano dubbio della sua identità con la ortofenilenurea preparata la prima volta da Rudolph (1) per riscaldamento al disopra del suo punto di fusione dell'orto-amidofeniluretano.

Metafenilenurea. — La metafenilendiammina si comporta con l'uretano in maniera analoga.

Si posero a reagire in bagno d'olio scaldato a 150-160°, quantità equivalenti di cloridrato di metafenilendiammina, di uretano e di acetato sodico fuso. Quando la massa, che dapprima è fusa e colorata in bruno, si riprende, e cessa ogni sviluppo gassoso, si lascia raffreddare, si lava con acqua sino a che le acque di lavaggio passano limpide e incolore, e si secca. Si ottiene così una sostanza bianca, amorfa, insolubile in alcool e negli altri ordinari solventi, che si scioglie però nell'acido solforico concentrato, senza alcuna colorazione, e che per aggiunta di acqua riprecipita inalterata. A 320° si fa bruna, ma ancora non fonde.

Per la sua purificazione abbiamo lavato con acqua e alcool bollente.

All'analisi gr. 0,1144 di sostanza dettero cc. 19,8 di azoto, alla temperatura di 13° e alla pressione di mm. 758°.

In 100 parti:

Calcolato
per la formula $C_7H_6N_2O$
N 20,89

Trovato
N 20,61

È la metafenilenurea ottenuta primieramente da Michler e Zimmermann (2) per azione del cloruro di carbonile sulla metafenilendiamina.

Parafenilenurea. — Operando come per la metafenilenurea, si ottenne la parafenilenurea che preparò già Davidis dal parafenileneiluretano (3).

È una polvere amorfa, colorata in violetto, insolubile negli ordinari solventi, che abbiamo cercato di purificare lavandola con acqua, sciogliendola in acido solforico concentrato, riprecipitandola con acqua, e di nuovo lavando con acqua e alcool bollente. Non ci riuscì decolorarla.

Scaldata, si scompone prima di fondere.

(1) B. 12, pag. 1295.

(2) B. 14, pag. 2177.

(3) Journ., f. prat. ch. 3-54, pag. 86.

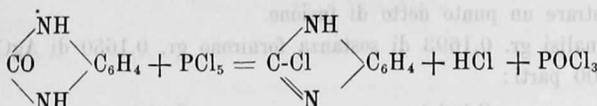
All'analisi gr. 0,2624 di sostanza, fornirono cc. 45,8 di azoto misurati alla temperatura di 14° e alla pressione di mm. 756.

In 100 parti:

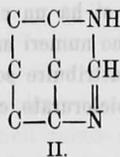
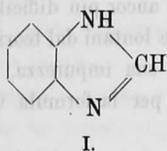
Calcolato	Trovato
per la formula $C_7H_6N_2O$	
N 20,89	N 20,66

L'azione dell'uretano sulle tre diammine aromatiche fornisce pertanto un metodo generale e molto semplice di preparazione delle fenilenuree.

Il pentacloruro di fosforo, che agisce meglio in presenza di una piccola quantità di ossicloruro, sostituisce, a caldo, l'ossigeno del carbonile o l'ossidrile, se si vuole ammettere per queste sostanze, come per molte ureidi, la formula tautomera, col cloro.



I composti che in tal modo si ottengono, possono considerarsi come cloderivati di tre nuclei fondamentali, corrispondenti alle formule:



dei quali il primo soltanto è conosciuto, ed è la benzogliossolina o benzimidozolo, preparata la prima volta da Wundt (1) per azione dell'acido formico sulla o-fenilendiammina. Più tardi Grassi e Lombardi (2) facendo reagire insieme o-fenilendiammina, cloroformio e potassa, ottennero pure questa sostanza; e tentarono di eseguire la medesima reazione con la metà e la para-fenilendiammina, ma senza buon risultato.

Cloro benzogliossalina. — Si mescolano gr. 5 di o-fenilenurea con un eccesso di pentacloruro di fosforo e poche gocce di ossicloruro, e si scalda a 110-115°. La massa fonde e si elimina acido cloridrico. Si continua a scaldare sinchè cessa ogni sviluppo gassoso, poi si lascia raffreddare. Il liquido allora si rapprende in una sostanza solida, poco colorata, che si getta in molta acqua e si lava sinchè non si ha più reazione acida.

Il derivato così ottenuto è solubile in acido acetico e in alcool, e si depura sciogliendolo a caldo in una miscela di acqua e alcool, da cui, per

(1) B. 11, pag. 826.

(2) Gazz. chim., 25, I, 224.

raffreddamento, si depono sotto forma di polvere bianca, che alla luce si fa bruna; fonde verso 215°.

Gr. 0,1094 di sostanza, dettero all'analisi gr. 0,1042 di AgCl.

In 100 parti:

Calcolato	Trovato
per la formula $C_7H_8N_2Cl$	
Cl 23,27	Cl 23,55

La meta-fenilenurea sottoposta allo stesso trattamento, fornisce un derivato poco solubile negli ordinari solventi, che non si riesce a cristallizzare e che cercammo di purificare sciogliendolo in acido acetico, precipitandolo con acqua, sciogliendolo poi in alcool e tornando a precipitarlo con acqua. È bianco, ma alla luce si fa bruno. Scaldato, si va decomponendo verso i 200°, senza mostrare un punto netto di fusione.

All'analisi gr. 0,1693 di sostanza fornirono gr. 0,1650 di AgCl.

In 100 parti:

Calcolato	Trovato
per la formula $C_7H_8N_2O$	
Cl 23,27	Cl 24,11

Dalla parafenilenurea si ha un cloroderivato ancor più difficile a purificarsi e di cui le analisi danno numeri maggiormente lontani dal teorico (26%); ma ci sembra ciò doversi attribuire soltanto alla sua impurezza, e non alla formazione di un derivato biclorurato, calcolandosi per la formula $C_7H_6N_2Cl_2$, 37,56 per cento di cloro.

È da questi derivati che, per riduzione, cercheremo di ottenere i composti idrogenati sopraccennati. Le esperienze a ciò dirette sono già in corso, e abbiamo creduto intanto di rendere conto di queste preliminari, per riserbarci lo studio di tali sostanze, che ci sembra abbiano una qualche importanza.

V. C.