RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 agosto 1889
Estratto dal vol. V, 2° Semestre, fasc. 4.

AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SULL'ACETILURETANO

NOTA PRELIMINARE

DI

AMERICO ANDREOCCI

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI
1889

Chimica. — *Azione della fenilidrazina sull'acetiluretano.* Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« L'acetiluretano differisce dall'etere acetacetico nell'avere al posto del CH^2 un NH

CH^3	CH^3
|	|
CO	CO
|	|
NH	CH^2
|	|
$CO . OC^2 H^5$	$CO . OC^2 H^5$
acetiluretano	etere acetacetico

« Basandomi su tale analogia di costituzione, provai l'azione della fenilidrazina sull'acetiluretano, collo scopo di ottenere un prodotto di condensazione a catena chiusa, contenente nel nucleo tre atomi di azoto e simile al (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone di Knorr: in cui il metilene forse sostituito da un gruppo imidico.

« Per conseguire questo fine adoperai il seguente metodo: Riscaldai

a b. m. per 2 ore, p. 1 di acetiluretano, p. 1,5 di cloridrato di fenilidrazina, p. 2,25 di acetato sodico cristallizzato, e il tutto disciolto in 20 p. di acqua. Per raffreddamento si separò dal liquido da prima una materia oleosa, poscia un'altra cristallizzata.

« Concentrando il liquido filtrato, mediante destillazione a pressione ridotta, a mano, a mano, si depositò solamente la materia oleosa. Quest'olio per l'azione dell'acqua bollente, o anche lasciato a sè a freddo per 24 a 48 ore, spontaneamente si convertì nella stessa sostanza cristallina, che ho notato formarsi insieme all'olio. Non potei studiare la sostanza oleosa, non solo perchè instabile; ma ancora perchè inquinata da impurità (come, aniline, resina, ecc.).

« Purificai la sostanza solida, cristallizzata dall'acqua, disciogliendola nell'etere acetico e precipitandola poi con etere petrolico; lavai il precipitato con quest'ultimo liquido. Cristallizzata dall'etere acetico si presenta in belle tavole incolore, di apparente forma esagonale, che fondono fra 166° e 167°. È pochissimo solubile nell'acqua fredda; abbastanza solubile in quella calda e nell'etere; ancor più nell'etere acetico e nell'alcool. Col cloruro ferrico da una colorazione rosso bruna.

« I dati analitici portano alla formola: $C^9 H^9 ON^3$.

I 0,2165 gr. danno 0,4917 di CO^2 e 0,1027 di H^2O.

II 0,3315 » » 71,5 cc. d'azoto a 23° ed a mm. 755,4 di pressione.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C^9 H^9 O N^3$
C	61,94	—	61,72
H	5,27	—	5,14
N	—	24,15	24,00

« La formola $C^9 H^9 ON^3$ spiega come la condensazione della fenilidrazina coll'acetiluretano, sia avvenuta mediante eliminazione di una molecola d'acqua e di una d'alcool secondo questa equazione:

$$\underset{\text{fenilidrazina}}{C^6 H^8 N^2} + \underset{\text{acetiluretano}}{C^3 H^9 O^3 N} = C^9 H^9 ON^3 + H^2 O + C^2 H^6 O$$

« La formazione di questa nuova sostanza presenta la più perfetta analogia con quella del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone, ottenuto da L. Knorr [1] per l'azione della fenilidrazina sull'etere acetacetico, nella quale reazione, si eliminano pure una molecola di acqua ed una d'alcool.

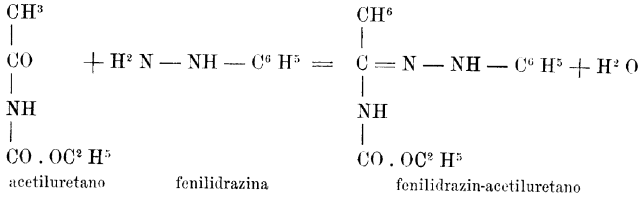
$$\underset{\text{fenilidrazina}}{C^6 H^8 N^2} + \underset{\text{etere acetacetico}}{C^6 H^{10} O^3} + \underset{\text{(1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone}}{C^{10} H^{10} ON^2} + H^2 O + C^2 H^6 O$$

« In quanto all'olio che ho notato formarsi da prima, nella reazione della fenilidrazina sull'acetiluretano, esso può considerarsi il prodotto intermedio della reazione stessa; del tutto simile al composto idrazinico dell'etere

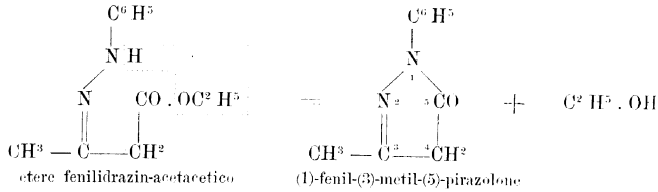
[1] Annalen der chemie, 238, 147.

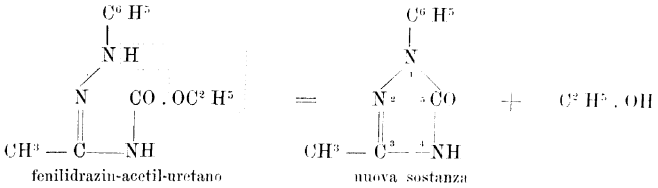
acetacetico $CH^3 - \begin{cases} N - NH - C^6H^5 \\ CH^2 - CO . OC^2H^5 \end{cases}$ che il Knorr dimostrò essere la sostanza madre del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone.

« Stando a tale analogia, posso supporre, sin d'ora, che il detto olio sia l'idrazina dell'acetiluretano; formatosi per semplice eliminazione di una molecola d'acqua.



« La facile trasformazione dell'olio nel composto cristallino, già sopra accennato, (riferendomi sempre ai lavori del Knorr, sulla costituzione del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone) potrebbe pure spiegarsi ammettendo che l'eliminazione della molecola d'alcool avvenga a spese dell'ossietile e dell'atomo d'idrogeno appartenente all'NH del residuo idrazinico; come può vedersi comparando queste due equazioni:





« Il comportamento chimico di questa nuova sostanza ha qualche somiglianza con quello del pirrolo. Ha essa infatti, come questo, proprietà acide per l'idrogeno imidico esistente nel nucleo; inquantochè si discioglie a freddo nella soluzione d'idrato potassico e ne riprecipita inalterata per l'aggiunta di acido cloridrico e anche con una corrente di anidride carbonica.

« Non forma sali cogli acidi; poichè cristallizza inalterata per il raffreddamento dalla sua soluzione fatta nell'acido cloridrico concentrato e bollente. Si rassomiglia poi di più al (1)-fenil-(3)-metil-(5)pirazolone, per il fatto che dà un sale d'argento neutro ed uno acido.

« *Sale neutro d'argento* $C^9 H^8 ON^3 Ag$. Precipitò in fiocchi bianchissimi, quando alla soluzione acquosa e tiepida della nuova sostanza aggiunsi una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale. Questo sale è del tutto insolubile nell'acqua, anche bollente; è molto stabile, resiste all'azione della luce e del calore sin verso 200°; fonde a questa temperatura con incipiente decomposizione.

« L'analisi porta alla formola $C^9 H^8 ON^3 Ag$.
0,2050 gr. dànno 0,0778 di Ag.

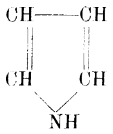
	trovato	calcolato per $C^9 H^8 ON^3 Ag$
Ag	37,95	38,29

« *Sale acido d'argento* $C^9 H^8 ON^3 Ag + C^9 H^9 ON^3$. L'ottenni facendo bollire per qualche tempo la soluzione acquosa del nuovo composto con nitrato d'argento. Sul primo si depositò un po' di sale neutro ch'eliminai (stante la sua insolubilità) filtrando la soluzione calda, la quale poi per raffreddamento depositò il sale argentico acido sottoforma di laminette iridescenti. Questo sale acido è stabile quanto l'altro; anzi può fondere senza decomporsi.

« I dati analitici portano alla formola $C^9 H^8 ON^3 Ag + C^9 H^9 ON^3$.
I 0,1992 gr. danno 0,3435 di CO^2 e 0,0700 di H^2O.
II 0,2812 - - 47 cc. di azoto a 23°,2 e mm. 754 di pressione.
III 0,2362 - - 0,0624 di Ag.

	trovato			calcolato per $C^9 H^8 ON^3 Ag + C^9 H^9 ON^3$
	I	II	III	
C	47,03	—	—	47,26
H	3,90	—	—	3,71
N	—	18,66	—	18,38
Ag	—	—	23,46	23,65

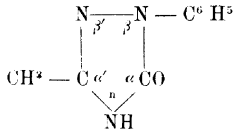
« Questo mio nuovo prodotto di condensazione sarebbe il derivato d'un pirrolo ipotetico, che propongo chiamare pirro-diazolo, dove al posto di due metini consecutivi sta il gruppo diazoico, come si può rilevare facilmente dalle due seguenti formole:



pirrolo

pirro-diazolo

« La nuova sostanza pertanto avrebbe la formola:



e conservando la nomenclatura già adottata per simili sostanze, specialmente quella del prof. Ciamician propongo chiamarla *α'-metil-β-fenil-α-pirro-diazolone.*

« Ho già iniziati studî per comprovare la sua formola di costituzione e fin d'ora accenno il fatto, di avere ottenuto un composto metilato che starebbe alla nuova sostanza come l'antipirina sta al (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirazolone di Knorr.

« Questo derivato metilato l'ottenni per l'azione dello joduro di metile sul composto sodico, dell'α'-metil-β-fenil-α-pirro-diazolone scaldando in apparecchio a ricadere per un'ora. Distillato l'eccesso di joduro di metile, disciolsi la massa residua con acqua ed estrassi poi con etere dalla soluzione acquosa il composto metilato. Purificai questa sostanza cristallizzandola in un miscuglio di etere acetico ed etere petrolico poi dall'acqua. Cristallizzata in quest'ultimo solvente, si presenta in lunghi prismi di forma aciculare che fondono a 83°. La sua solubilità nei diversi solventi è presso a poco simile a quella dell'antipirina; come questa infatti è facilmente solubile nell'acqua, alcool, cloroformio; invece poco solubile nell'etere e nella ligroina.

« Mi riserbo fra breve publicare i risultati delle ulteriori ricerche ».