

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Nuove ricerche mi hanno messo in grado di stabilire in modo preciso quale sia questa posizione.

Studiando infatti l'azione che l'acetato mercurico esercita sopra l'acido ftalico, ho rilevato che si svolge anidride carbonica, e si produce precisamente l'anidride ossimercuriobenzoica che si ottiene tra l'acido benzoico e l'acetato mercurico.

Non vi ha quindi dubbio che il mercurio occupa in questo prodotto il posto *orto*.

Ad una soluzione di 42 gr. di ftalato di sodio in 200 c. c. di acqua si aggiunsero, scaldando, gr. 64 di acetato mercurico sciolti in 250 c. c. di acqua, si addizionò la massa di poco acido acetico, e si portò all'ebollizione in apparecchio a ricadere. Si ebbe uno svolgimento regolare di anidride carbonica e la massa non tardò ad intorbidarsi e a produrre l'anidride ortossimercuriobenzoica sotto forma di polvere bianca pesante, che poi fu raccolta, lavata, sciolta in liscivia di soda caustica diluita, e da questa precipitata mediante corrente di anidride carbonica. Il prodotto fu precipitato trasformandolo in ossimercuriobenzoato d'ammonio e decomponendo questo sale per mezzo dell'acido acetico.

L'identità dell'anidride ossimercuriobenzoica preparata dall'acido benzoico con quella così ottenuta dall'acido ftalico, oltre che dallo stadio delle sue proprietà, fu constatata mediante la preparazione e l'esame dei composti che la medesima potè fornire, i quali erano esattamente uguali a quelli descritti nella Nota citata.

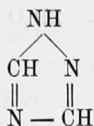
Chimica. — *Acido ortomercuriodibenzoico*. Nota di L. PESCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLIZZARI e C. MASSA, presentata dal Socio PATERNÒ.

Il primo dei nuclei a due atomi di carbonio e tre d'azoto conosciuti, ebbe il nome di triazolo e siccome dei triazoli isomerici ne possono esistere quattro, così per distinguerli s'indica, come è noto, con dei numeri la posizione relativa degli atomi d'azoto cominciando da quello che forma il gruppo iminico. Se nella formula del

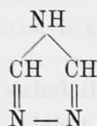
triazolo 1.2.4 o asimetrico



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

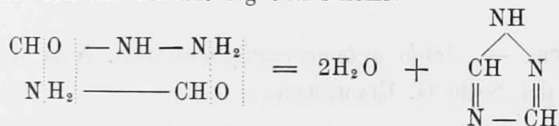
lasciando ferma la disposizione degli atomi formanti il nucleo, s'immagina soltanto che l'atomo di idrogeno legato ad uno degli azoti del residuo idrazinico, sia invece legato al terzo atomo di azoto, si ha la formula di un isomero non ancora conosciuto che potrà chiamarsi

triazolo 1.3.4 o simmetrico

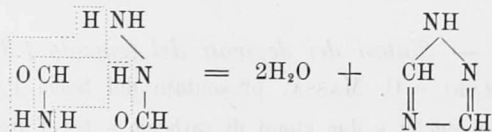


Mentre dei derivati del triazolo 1.2.4 se ne conoscono molti e svariate sono le reazioni colle quali si possono ottenere, dei derivati del triazolo 1.3.4 o simmetrico, non se ne conoscono che due descritti da M. Freund ⁽¹⁾, e cioè l'1-metil e 1-etiltriazolo ottenuti trattando con acqua ossigenata il metil e etilmercaptotriazoli preparati per eliminazione di acqua dalle corrispondenti formiltiosemicarbazidi. Colla presente Nota noi descriviamo il feniltriazolo simmetrico, ottenuto con un processo semplice, il quale oltre che ad indicare un metodo generale di sintesi dei derivati di questa serie, mostra la grande analogia e relazione di essi coi derivati del triazolo assimetrico.

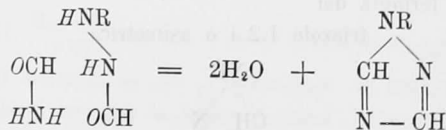
Infatti fra i vari metodi coi quali fu ottenuto il triazolo, l'unico che dia subito la sostanza senza nessun passaggio è quello descritto da uno di noi ⁽²⁾ che consiste nell'azione della formamide sulla formilidrazide e che fu interpretato con uno dei due seguenti schemi:



e



Quest'ultimo schema dà inoltre ragione della formazione dell'1 feniltriazolo 1.2.4 dalla formamide e formilfenilidrazide, e in generale degli altri derivati monosostituiti prendendo i derivati formilici di altre idrazine primarie ⁽³⁾



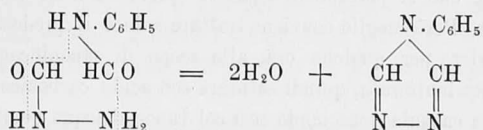
⁽¹⁾ Berichte XXIX, 2483.

⁽²⁾ Pellizzari, Gazz. chim. it., 1894, XXIV B., 222.

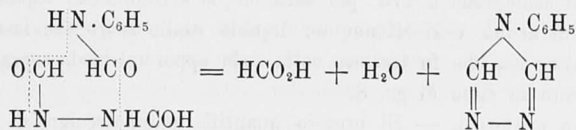
⁽³⁾ Pellizzari e Massa, Gazz. chim. it., XXVI, p. 2; 413.

Generalizzando questa reazione, con ricerche ancora inedite, furono ottenuti in questo laboratorio anche i derivati di- e trisostituiti dello stesso triazolo 1.2.4.

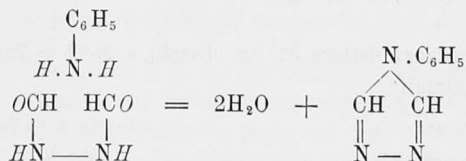
Lo stesso tipo di reazione abbiamo ora trovato che può dare anche i derivati del triazolo 1.3.4. Infatti facendo agire la formilidrazide sulla formanilide si è ottenuto l'1 feniltriazolo simmetrico, e la reazione è spiegata nel seguente modo:



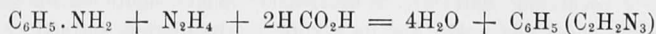
Si può ottenere con eguale facilità lo stesso prodotto per azione della diformilidrazide sulla formanilide, e in tal caso invece di due molecole d'acqua se ne forma una di acido formico e una di acqua.



Sempre partendo dalla diformilidrazide si può avere il feniltriazolo anche per l'azione dell'anilina ed allora si eliminano due molecole d'acqua



Questi tre procedimenti apparentemente un po' diversi, poi in sostanza non sono che modificazioni di uno stesso meccanismo di reazione. Anzi, invece di prendere i diversi derivati sopra scritti si può far derivare il feniltriazolo simmetrico direttamente da una molecola di anilina, una di idrazina e due di acido formico



giacchè scaldando insieme queste sostanze, tanto che si formi in una prima fase della formilidrazide e della formanilide, come se si forma soltanto la diformilidrazide e rimane dell'anilina, si avrà poi lo stesso prodotto. Infine, se anche si adoperasse un eccesso di acido e si formasse perciò diformilidra-

zide e formanilide, la reazione avverrebbe in ogni modo e l'eccesso di acido si eliminerebbe nella seconda fase della reazione.

Parte sperimentale.

Gr. 6 di monoformilidrazide e gr. 12 di formanilide furono scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico a 170° per circa cinque ore. Si ottenne un liquido chiaro che per raffreddamento dopo qualche tempo dà dei cristalli di feniltriazolo, che si potrebbero separare spremendoli fra carta per togliere la parte oleosa. Però meglio conviene trattare subito il prodotto con soluzione di soda a ricadere per qualche ora, allo scopo di saponificare specialmente l'anilide rimasta inalterata, quindi saturare con acido carbonico l'alcali libero, tirare a secco in capsula, scacciando così col vapor d'acqua quella po' d'anilina che può esservi ed estrarre poi col benzolo bollente dal quale si ottiene la sostanza cristallizzata che si purifica da poca acqua, impiegando un po' di carbone animale e quindi per averla purissima si ricristallizza dal benzolo.

Secondo metodo. — Gr. 11,5 di diformilidrazide e gr. 14,3 di formanilide si scaldarono a 170° per sette ore, si svilupparono vapori di acido formico e di acqua, e si ottenne un liquido giallo scuro che lasciato a sé cristallizzava; ma che fu trattato colla soda eppoi nel modo sopra descritto. Il rendimento fu circa di gr. 8.

Terzo metodo. — Si presero quantità equimolecolari di anilina e di diformilidrazide, si scaldarono per sette ore, a 170° e il prodotto si trattò nel solito modo. Non si paragonò in modo preciso il rendimento coi tre precedenti, ma certamente possiamo dire che i primi due sono preferibili.

gr. 0,2705 di sostanza dettero gr. 0,6562 di anidride carbonica e gr. 0,1237 di acqua

gr. 0,1275 di sostanza dettero 32 c.c. d'azoto a 25° e 750 mm.

e in parti centesimali

trovato	calcolato p. C ₈ N ₂ H ₇
C = 66,13	66,20
H = 5,08	4,82
N = 28,85	28,96

Il feniltriazolo simmetrico ottenuto dal benzolo è in lunghi aghi, e dall'acqua è in prismi duri fs. a 121°. Non distilla inalterato, ma si decompone parzialmente. È molto solubile nell'acqua e nell'alcool, discretamente nel benzolo e pochissimo nell'etere. Si differenzia dunque molto dal suo isomero assimetrico che fonde a 47°, distilla a 266°, è solubilissimo in tutti i comuni solventi eccettuata l'acqua in cui è pochissimo solubile. Ricerche fatte dal dott. Paoletti nel laboratorio del prof. U. Mosso hanno dimostrato (1) per i due isomeri anche una notevole differenza nelle proprietà fisiologiche.

(1) *Bullettino della R. Accademia medica di Genova*, XVI.

Ecco le conclusioni del lavoro: il feniltriazolo simmetrico per qualunque via introdotto negli animali (rane, cani) mostra proprietà eccitanti che si manifestano con sussulti, scosse muscolari, convulsioni ed accessi convulsivi di varia durata od intensità secondo la dose. Esso spiega un'azione che manca al triazolo ed al feniltriazolo asimmetrico; poco attivo il primo, deprimente il secondo. Il feniltriazolo simmetrico merita di prender posto fra i medicamenti convulsivanti accanto alla stricnina, dalla quale differisce non tanto per il suo comportamento, quanto per il suo potere tossico e per il suo meccanismo d'azione. La dose minima mortale è di gr. 0,06 per Kg. di animale per il feniltriazolo simmetrico, mentre è di gr. 0,20 per Kg. di animale per l'isomero asimmetrico.

L'1 feniltriazolo simmetrico è indifferente alle carte, ma ha funzioni basiche formando dei sali ben definiti. Col solfato di rame dà un precipitato azzurro chiaro e col cloruro mercurico o col nitrato d'argento un precipitato bianco.

Cloroplatinato di feniltriazolo simmetrico $(C_8N_3H_7, HCl)_2 PtCl_4$

Si ottiene sciogliendo la base nell'acido cloridrico di media concentrazione ed aggiungendo cloruro di platino in eccesso. Si separa in aghetti gialli che si possono cristallizzare dall'acido cloridrico in cui sono discretamente solubili a caldo.

gr. 0,2449 di cloroplatinato dettero per calcinazione gr. 0,0677 di platino

trovato %	calcolato
Pt = 27,64	27,80

Tetracloroplatato feniltriazolo simmetrico $(C_8N_3H_7)_2 PtCl_4$

Come i derivati del triazolo 1.2.4 anche questo triazolo simmetrico mostra la nota reazione di Anderson. Infatti il cloroplatinato normale fatto bollire a lungo in soluzione acquosa diluita, perde due molecole di acido cloridrico e dà una polvere gialla amorfa insolubile che è il tetracloroplatofeniltriazolo. gr. 0,2161 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0672 di platino

trovato %	calcolato
Pt = 31,09	31,10

Picrato di feniltriazolo simmetrico $C_8N_3H_7, C_6H_5 O (NO_2)_3$

La soluzione acquosa della base trattata con acido picrico dà un abbondante precipitato giallo chiaro, che sciolto nell'alcool bollente cristallizza in aghi sottili gialli fusibili a 169°.

Gr. 0,1416 di picrato dettero 28 cc. di azoto a 28° e 760 mm.

trovato %	calcolato
N = 22,41	22,46.