

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

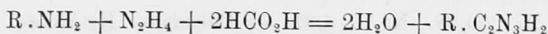
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

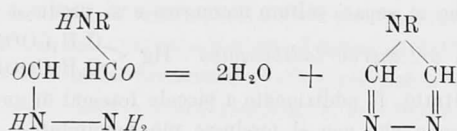
Chimica. — *Derivati monosostituiti del Triazolo 1. 3. 4* ⁽¹⁾.
 Nota di GUIDO PELLIZZARI e MATTEO BRUZZO, presentata dal Socio
 PATERNÒ.

In una Nota precedente uno di noi e il dott. Massa descrissero l'1-feniltriazolo 1. 3. 4, che può anche chiamarsi 1-feniltriazolo simmetrico, ottenendolo sia per azione della formanilide sulla formilidrazide o sulla diformilidrazide, come dall'anilina e diformilidrazide. Colla presente Nota abbiamo esteso il metodo ad altri composti dello stesso tipo che si possono derivare da una molecola di un'amina primaria, da una d'idrazina e da due di acido formico.

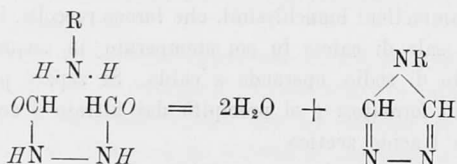


Praticamente le reazioni si eseguono coi derivati formilici delle basi e in tre modi differenti:

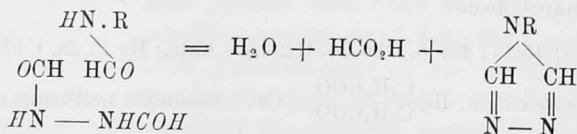
I. Azione dei derivati formilici delle amine primarie sulla formilidrazide:



II. Azione di un'amina primaria sulla diformilidrazide:



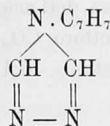
III. Azione del derivato formilico di un'amina primaria sulla diformilidrazide: in questo caso in luogo di una delle molecole d'acqua se ne elimina una di acido formico:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

Applicando i tre procedimenti alla sintesi dei derivati *p* e *o*- toluici e α e β - naftilici abbiamo avuto sempre buoni rendimenti. Praticamente troviamo consigliabile il terzo per la facilità colla quale si può preparare la diformilidrazide dal solfato di idrazina, col metodo descritto da uno di noi, mentre col primo metodo, benchè si abbia un rendimento un po' superiore, occorre partire dalla monoformilidrazide che si ottiene soltanto coll' idrato di idrazina.

1 p. Toliltriangolo simmetrico



I. Grammi 5.4 di monoformilidrazide e gr. 12 di formil-*p*- toluide furono scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico a 150° per due ore e quindi a 200° per altre due ore. Nella reazione si sviluppano numerose bollicine di vapor d'acqua, e la massa prima gialla si fa sempre più scura. Il prodotto fu trattato in capsula con idrato sodico diluito facendo bollire per più di un'ora allo scopo di saponificare quella parte dei prodotti iniziali che non avessero reagito e scacciandone, per quanto era possibile, le rispettive basi col vapore d'acqua. Il *p*- toliltriangolo che non è trasportato dal vapore, si separa per raffreddamento in masse giallo chiare. Il rendimento fu di gr. 10,5 di prodotto greggio.

II. Gr. 10 di diformilidrazide e gr. 12,1 di *p*- toluidina furono scaldati per due ore a 150° e quindi per altre due ore a 200°. Il trattamento del prodotto fu identico a quello sopra descritto, altrochè fu necessario far bollire più a lungo colla soda, riaggiungendo acqua mano a mano che evaporava, allo scopo di scacciare una maggior quantità di toluidina inalterata, che era rimasta e che rendeva più impuro il prodotto. Il rendimento fu di gr. 11,4.

III. Gr. 12,1 di diformilidrazide e gr. 18,5 di formiltoluide si scaldarono gradatamente fino a 160°, e si mantenne questa temperatura per due ore e quindi per altre due ore a 200°. Il prodotto trattato nel solito modo ci dette gr. 11,4 di toliltriangolo.

Riassumendo i rendimenti di prodotto greggio ottenuto:

1° metodo	dette un rendimento del	73 %	del teoretico
2°	"	63	" "
3°	"	68	" "

L'1 *p*- toliltriangolo simm. si purifica cristallizzandolo dall'acqua bollente dopo averlo decolorato col carbone animale. È in pagliette bianche,

lucenti che contengono una molecola e mezza di acqua di cristallizzazione che perdono nell'essiccatore e riprendono esattamente, benchè lentamente, all'aria. Quando è idrato fonde a 83°, e anidro fonde a 116°
gr. 0,259 di sostanza persero nella stufa gr. 0,0379 di acqua.

Trovato %	Calc. p. $C_9H_9N_3, 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O 14,64	14,62

Per brevità omettiamo le altre determinazioni eseguite e che dettero lo stesso risultato lasciando la sostanza idrata nell'essiccatore fino a peso costante e controllando la ripresa dell'acqua all'aria.
gr. 0,220 di sostanza anidra dettero CO₂ = 0,5463 e H₂O = 0,1192
gr. 0,1827 " " dettero 40,1 cc. d'azoto e 12° e 760 mm.

Trovato %	Calcolato
C 67,72	67,92
H 6,02	5,66
N 26,27	26,41

Il *p*-toliltriangolo simmetrico è solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai nel benzolo e nell'etere, poco nell'acqua e nella ligroina. Cogli acidi minerali si scioglie facilmente formando dei sali e riprecipita colla potassa.

Cloroplatinato di p-toliltriangolo simmetrico (C₉H₉N₃.HCl)₂ PtCl₄. Si ottiene sciogliendo la base nell'acido cloridrico concentrato a leggero calore e quindi si aggiunge il cloruro di platino pure concentrato. Cristallizza in lamine aranciate che si decompongono verso 215-220°
gr. 0,4009 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1076 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 26,83	26,84

Tetracloroplatotoliltriangolo simmetrico (C₉H₉N₃)₂ PtCl₄. Si ottiene dal cloroplatinato normale per ebullizione della sua soluzione acquosa e si precipita come polvere gialla, amorfa, insolubile.
gr. 0,3605 di sostanza dettero gr. 0,1096 di platino.

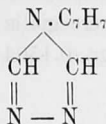
Trovato %	Calcolato
Pt 30,40	29,69

Una seconda determinazione portò allo stesso risultato un po' elevato, cosa spiegabile non potendosi purificare il prodotto colla cristallizzazione.

Picrato di p-toliltriangolo simmetrico (C₉H₉N₃) C₆H₅O(NO₂)₃. Si prepara sciogliendo la base nell'acqua calda e aggiungendo acido picrico. È assai solubile nell'alcool da cui si ottiene in aghi sottili, gialli, setacei fusibili a 172°.
gr. 0,2117 di sostanza dettero 40,2 cc. d'azoto a 15°,1 e 758 mm.

Trovato %	Calcolato
N 21,82	21,70

1 o. Toliltriangolo simmetrico



I. Gr. 5,3 di monofornilidrazide e gr. 12 di formil-*o*-toluide furono scaldati a bagno di acido solforico. A 150° la reazione era vivace per copiose bollicine che si sviluppavano: dopo tre ore s'innalzò la temperatura a 200° e si mantenne così per altre due ore. Il prodotto denso e bruno fu trattato in capsula con idrato sodico, facendo bollire per tre ore e riaggiungendo acqua mano a mano che evaporava. Poi si saturò l'alcali con anidride carbonica, si tirò a secco e si estrasse il prodotto col benzolo. Il rendimento fu di gr. 10.

II. Gr. 5 di difornilidrazide e gr. 6,05 di *o*-toluidina furono scaldati per tre ore a 150° e altre tre ore a 200°. Il prodotto trattato nel modo su esposto dette un rendimento di *o*-toliltriangolo greggio di gr. 5,65.

III. Gr. 10 di difornilidrazide e gr. 15,3 di formotoluide furono scaldati a 170° finchè si svolgevano bollicine gassose in discreta quantità, cioè per circa tre ore e poi per un'altra ora a 200°. Col solito trattamento si ottennero gr. 12 di prodotto greggio. Riassumendo si ebbe col

1° metodo un rendimento del 71 % del teoretico.

2° " " " 51 " "

3° " " " 66 " "

L'1 *o*-toliltriangolo simmetrico greggio si purifica cristallizzandolo dall'acqua e decolorandolo con un po' di carbone animale. È in prismi circolari fusibili a 104°.

gr. 0,2106 di sostanza dettero gr. 0,5263 di CO₂ e gr. 0,101 di H₂O.
gr. 0,1963 " " 44 cc. d'azoto a 19° 2 e 753 mm.

Trovato %	Calcolato
C 68,15	67,92
H 5,32	5,66
N 25,93	26,41

È solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile nell'acqua e nel benzolo e discretamente nell'etere. Il *Cloroplatinato di o-toliltriangolo simmetrico* non si riuscì ad averlo puro perchè anche a freddo e in presenza di acido cloridrico concentrato si trasforma parzialmente in

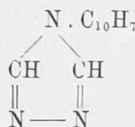
Tetracloroplatotoliltriangolo simmetrico ($C_9H_9N_3$)₂ PtCl₄ il quale bene si ottiene aggiungendo cloruro platinico ad una soluzione acquosa e bollente della base. Si depono come polvere gialla chiara insolubile gr. 0,5059 di sostanza dettero gr. 0.1504 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 29,72	29,69

Picrato di o-toliltriangolo simmetrico $C_9H_9N_3, C_6H_3O(NO_2)_3$. Precipitato da una soluzione acquosa della base con acido picrico e cristallizzato dall'alcool acquoso si ottiene in aghi sottili fusibili a 174° gr. 0,1856 di sostanza dettero 34,7 cc. d'azoto a 20° e 755 mm.

Trovato %	Calcolato
N 21,63	21,70

1 α - Naftiltriangolo simmetrico



I. Gr. 3,7 di monoformilidrazide e gr. 10,5 di formil- α - naftilamina furono scaldati per un'ora a 150° e per circa un'altra ora a 200°. Il prodotto era scuro e per raffreddamento cristallizzò parzialmente. Trattato con acido cloridrico diluito e bollente per qualche ora, si separò una sostanza resinosa scura. Il liquido limpido fu reso fortemente alcalino con idrato sodico e fatto bollire per parecchio tempo in capsula, indi si estrasse col benzolo il prodotto che era gr. 6,6.

II. Gr. 8 di diformilidrazide e gr. 13 di α - naftilamina furono scaldati per un'ora a 150° e poi per due ore a 200°. Il prodotto trattato nel modo suesposto dette gr. 8,4 di α - naftiltriangolo così impuro che non cristallizzava.

III. Gr. 5 di diformilidrazide e g. 9,7 di formil- α - naftilamina scaldati per un'ora a 160° e per due ore a 200° dettero col solito trattamento gr. 6,05 di prodotto greggio.

Riassumendo si ebbe col

1° metodo un rendimento di 63 % del teoretico.		
2° " " " 48 " "		
3° " " " 54 " "		

Il prodotto estratto dal benzolo è però così impuro che non cristallizza ed occorre trasformarlo in picrato e questo, decomposto colla soda, separa

il naftiltriazolo che si estrae col benzolo, dal quale con ripetute cristallizzazioni si ottiene in cristalli bianchi fusibili a 120°.

gr. 0,2012 di sostanza dettero gr. 0,5458 di CO₂ e gr. 0,0842 di H₂O.

gr. 0,2032 " " 38,8 cc. d'azoto a 24° 2 e 758 mm.

Trovato %	Calcolato
C 74,22	73,85
H 4,64	4,61
N 21,79	21,54

È molto solubile nel benzolo, nel cloroformio e nell'alcool, discretamente nell'etere e pochissimo nella ligroina e nell'acqua. Il cloroplatinato normale non si può ottenere puro, perchè si trasforma parzialmente in

Tetracloroplatato α-naftiltriazolo simmetrico (C₁₂H₉N₃)₂ PtCl₄ che bene si prepara facendo bollire la soluzione cloridrica della base con cloruro di platino. È una polvere giallo-chiara insolubile.

gr. 0,1486 di sostanza dettero gr. 0,0384 di platino.

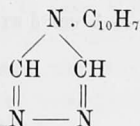
Trovato %	Calcolato
Pt 26,51	26,82

Picrato di α-naftiltriazolo simmetrico (C₁₂H₉N₃), C₆H₃O (NO₂)₃. Si preparò dal prodotto greggio sciolto in acqua cloridrica per aggiunta di acido pierico. Cristallizzato dall'alcool si ottiene in cristallini fusibili a 164°.

gr. 0,1285 di sostanza dettero 22,3 cc. d'azoto a 23° e 756 mm.

Trovato %	Calcolato
N 19,89	19,85

1 β. Naftiltriazolo simmetrico



I. Gr. 4 di monoformilidrazide e gr. 13,5 di formil β-naftilamina furono scaldati a 150° per due ore e poi a 200° per un'altra ora. Il prodotto fu trattato con acido solforico diluito facendo bollire per un paio d'ore a ricadere, quindi per raffreddamento si separò dal solfato di β-naftilamina che è poco solubile, mentre il β-naftiltriazolo rimasto in soluzione, liberato con idrato sodico, fu raccolto separatamente e cristallizzato dal benzolo.

II. Gr. 8 di diformilidrazide e gr. 13 di β-naftilamina si scaldarono come nel caso precedente e si ottenne anche qui collo stesso trattamento una discreta quantità di prodotto.

III. Gr. 10 di diformilidrazide e gr. 19 di formilnaftilamina scaldati a 150° per due ore e per un'ora a 200°, dettero un prodotto non molto colorato che per raffreddamento solidificò. Trattato nel modo solito, fornì una discreta quantità di β -naftiltriazolo. Per questo derivato non potemmo fare una valutazione neanche approssimata del rendimento. La purificazione del prodotto si fece per cristallizzazione dal benzolo e si ebbe in minutissimi cristalli fusibili a 160°.

gr. 0,161 di sostanza dettero gr. 0,4381 di CO₂ e gr. 0,0645 di H₂O.
gr. 0,1818 " " 33,5 cc. d'azoto a 21°,5 e 775 mm.

Trovato %	Calcolato
C 74,21	73,85
H 4,45	4,61
N 21,13	21,54

È molto solubile nell'alcool, discretamente nel benzolo e nel cloroformio, pochissimo nell'etere e nell'acqua. Si scioglie negli acidi e riprecipita colla potassa. Il cloroplatinato normale non si ottiene puro perchè si trasforma parzialmente in

Tetracloroplatato β -naftiltriazolo simmetrico (C₁₂H₉N₃)₂ PtCl₄. La trasformazione è completa e rapida nell'acqua bollente e si ottiene come polvere amorfa gialla.

gr. 0,2786 di sostanza dettero gr. 0,0741 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 26,56	26,82

Picrato di β -naftiltriazolo simmetrico (C₁₂H₉N₃) C₆H₃O (NO₂)₃. Si ottiene dalla soluzione cloridrica della base per aggiunta di acido picrico e fu cristallizzato dall'alcool, ottenendolo in piccolissimi aghi fs. a 205°.

gr. 0,1855 di sostanza dettero 31,5 cc. d'azoto a 20° e 755 mm.

Trovato %	Calcolato
N. 19,70	19,85

Ecco un confronto fra i punti di fusione di questi derivati del triazolo 1. 3. 4 e quelli corrispondenti del triazolo 1. 2. 4 descritti da uno di noi col dott. Massa (¹).

	1. 3. 4	1. 2. 4
<i>p</i> -toliltriazolo	fs. 83°	fs. 67°
<i>o</i> -toliltriazolo	" 104°	" 45°
α -naftiltriazolo	" 120°	" 99°
β -naftiltriazolo	" 160°	" 111°