

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

L'analisi e la determinazione di peso molecolare dimostrano che gli spetta la formula empirica



Infatti:

gr. 0,2076 di sostanza diedero gr. 0,3228  $CO_2$  e gr. 0,0538  $H_2O$   
 gr. 0,1148 " " " 13,2 cc. di azoto a  $24^\circ$  e  $756^{mm}$ .

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_3NO_3$
C	42,41	42,47
H	2,90	2,65
N	12,78	12,40

Determinazione di peso molecolare.

gr. 0,0493, gr. 0,0982 di sostanza in gr. 15,958 di acido acetico dettero rispettivamente  $A = 0,12$  e  $A = 0,225$ .

Trovato	Calcolato per $C_4H_3NO_3$
100	
109	113

Si scioglie facilmente negli alcali e in quasi tutti gli ordinari solventi. E monobasico. La sua soluzione acquosa reagisce fortemente acida e può venir titolata con potassa impiegando qualsivoglia indicatore.

Dà un sale argentario stabile, che si ottiene sotto forma di precipitato caseoso giallastro quando si tratta la soluzione del suo sale ammonico con nitrato d'argento, e che fonde decomponendosi con leggiera esplosione a  $165^\circ$  circa.

Il rendimento di queste sostanze è, purtroppo, scarsissimo tanto che per metterne assieme una quantità sufficiente per alcune ricerche, occorre il lavoro assiduo di un paio di mesi: noi non possiamo quindi, per ora, dir nulla di sicuro riguardo alla loro costituzione.

Nutriamo fiducia che la presente Nota ci permetta di proseguire indisturbati le nostre ricerche.

**Chimica.** — *Derivati trisostituiti del Triazolo 1. 3. 4* <sup>(1)</sup>.  
 Nota di GUIDO PELLIZZARI e ANTONIO ALCIATORE, presentata dal Socio PATERNÒ.

Del triazolo 1. 3. 4 o simmetrico, non si conoscevano fino ad ora che alcuni derivati monosostituiti in posizione 1, due con radicale grasso, ottenuti da M. Freund <sup>(2)</sup> e cinque con radicale aromatico preparati in questo labo-

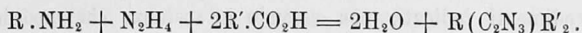
<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

<sup>(2)</sup> Berichte, vol. XXIX, pag. 2483-2486.

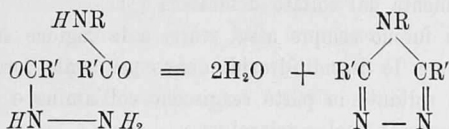
ratorio (1). Scopo del presente lavoro fu la sintesi di derivati trisostituiti e precisamente:

- 1 fenil 2-5 dimetiltriazolo simmetrico
- 1 *o*-tolil 2-5 dimetiltriazolo       "
- 1 *p*-tolil 2-5 dimetiltriazolo       "
- 1. 2. 5 trifeniltriazolo               "

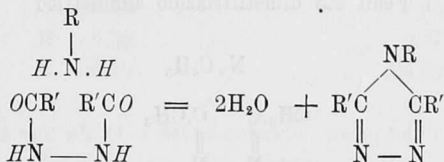
Per ottenere questi prodotti ci siamo serviti della reazione colla quale fu ottenuto il feniltriazolo (l. c.) simmetrico, adoperando in luogo dei derivati formilici dell'idrazina e dell'amina primaria, i derivati di acidi superiori. Anche in questo caso possiamo dire che i derivati trisostituiti del triazolo simmetrico si possono considerare come la condensazione di una molecola di amina, una di idrazina e due di acido per eliminazione di due molecole d'acqua



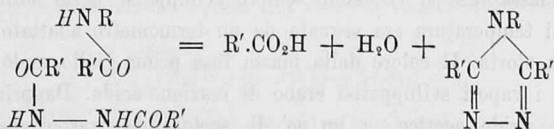
Praticamente la reazione si compie prendendo i derivati acidilici dell'amina primaria e della idrazina



Un secondo metodo consiste nel far reagire le diacidilidrazidi sull'amina, ed in tal caso il meccanismo della reazione è chiaramente spiegato dal seguente schema:



Prendendo poi una diacidilidrazide ed il derivato acidilico dell'amina, si arriva allo stesso prodotto ma colla eliminazione di una molecola di acido ed una di acqua invece di due di acqua.



(1) Vedi le due Note precedenti: Pellizzari e Massa, Pellizzari e Bruzzo, a pag. 363 e 414 di questo volume.

Un quarto modo sarebbe nel fare agire la diacetilanilina sull'idrazina. Però è da notare che i prodotti presi possono, prima di reagire nel senso espresso dalle formule, modificarsi in modo da formare, per doppia decomposizione, altri prodotti che però saranno sempre tra quelli considerati in uno dei quattro procedimenti contemplati; così per esempio è certo che dalla diacetilanilina e idrazina si formerà della mono o della diacetilidrazide, rimanendo quindi della acetanilide o della anilina.

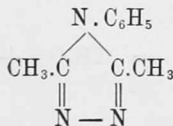
È questa anzi la ragione per la quale il metodo non è praticamente applicabile alla produzione di triazoli sostituiti con tre radicali differenti ed in posizione determinata, giacchè partendo da idrazidi ed amidi derivanti da acidi diversi, nella reazione può avvenire uno scambio parziale dei radicali acidi ed allora si formerebbero vari isomeri triazolici la cui separazione sarebbe difficile.

I procedimenti indicati, non essendo in sostanza che modificazioni di uno stesso concetto generale di reazione, non abbiamo creduto necessario eseguirli tutti per ciascun caso, ed abbiamo preferito quei due che si eseguono colle diacidilidrazidi per la facilità colla quale queste si possono preparare direttamente dal solfato d'idrazina (1).

I rendimenti furono sempre assai scarsi e la ragione sta nel fatto che tanto le mono come le diacidilidrazidi danno per conto loro derivati tetrazolinici, e quindi soltanto in parte reagiscono coll'amina o col suo derivato acidilico per formare il nucleo triazolico.

### Parte sperimentale.

#### 1 Fenil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico



Descriviamo prima il metodo che ci dette il miglior risultato. Gr. 10 di diacetilidrazide e gr. 11,6 di acetanilide furono messi in una storta tubulata e scaldati a bagno di sabbia. Il riscaldamento si regolava in modo che dalla massa fusa si vedessero sempre svilupparsi delle bollicine di vapore, la cui temperatura era segnata da un termometro adattato alla tubulatura della storta. Il colore della massa fusa prima giallo, andò sempre più scurendosi; i vapori sviluppatasi erano di reazione acida. Dapprima distillarono acqua, acido acetico, e un po' di acetanilide trasportata dal vapor

(1) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. VIII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 7.

d'acqua. Aumentando infine la temperatura fino a distillare tutto il prodotto, si raccolse separatamente la porzione che passa oltre i 260° che contiene il fenildimetiltriangolo. L'operazione durò in tutto quattro ore e mezzo. Il prodotto distillato fu sciolto in acqua bollente e per raffreddamento si separarono delle lamine madreperlacee fusibili a 115° che erano di acetanilide che non aveva preso parte alla reazione. La soluzione acquosa liberata più che fu possibile dall'acetanilide per concentrazione, fu poi fatta bollire a ricadere per qualche ora con soda ed un po' di alcool: quindi saturato l'alcali con anidride carbonica, si tirò a secco e si estrasse con alcool forte il fenildimetiltriangolo. Esso venne decolorato con carbone animale eppoi cristallizzato dal benzolo. Il rendimento fu molto scarso e cioè di gr. 1,60.

Per ottenere il fenildimetiltriangolo dalla diacetilidrazide e anilina abbiamo preso gr. 4 della prima e gr. 3,20 della seconda, che messi in una storta furono scaldati come nella reazione precedente, e del distillato non si tenne conto che della porzione passata oltre i 260°, trattandola nel modo su esposto. Il rendimento fu piccolissimo e quindi questo procedimento non è consigliabile.

Quantità equimolecolari di monoacetilidrazide ed acetanilide fatte reagire nello stesso modo ci condussero pure alla formazione dello stesso prodotto.

L'1 fenil 2.5 dimetiltriangolo simmetrico cristallizzato dal benzolo si ottiene in piccoli aghetti bianchi serici fusibili a 237°.

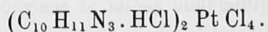
gr. 0,2330 di sostanza dettero  $\text{CO}_2 = 0,5935$  e  $\text{H}_2\text{O} = 0,1323$ ;

gr. 0,1507 di sostanza dettero 31,1 cc. di N a 16°,5 e 754 mm.

Trovato %	Calcolato
C 69,44	69,36
H 6,30	6,35
N 24,24	24,27

È solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile nell'acqua e nel benzolo, meno nell'etere e poco nella ligroina. È solubile negli acidi minerali e riprecipita con potassa concentrata. Scaldato sulla lamina di platino o in tubetto di vetro si mostra volatile.

*Cloroplatinato di 1 fenil 2.5 dimetiltriangolo simmetrico*



Sciogliendo la base in acido cloridrico concentrato ed aggiungendo cloruro platinico, si separò in cristalli giallo-aranciati che furono raccolti e lavati prima con acido cloridrico concentrato eppoi con poco alcool. Cristalliz-

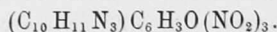
zato dall'acido cloridrico, si ha in aghetti riuniti a ciuffo che fondono decomponendosi a 256-257°.

gr. 0,5584 di sostanza dettero gr. 0,1431 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 25,62	25,69

La soluzione acquosa di questo cloroplatinato bollita, anche per diverso tempo, non dette nessun precipitato che indicasse la formazione di un composto secondo la reazione di Anderson.

*Picrato di 1 fenil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*

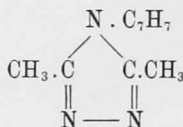


La soluzione acquosa della base trattata con acido picrico precipita in fiocchi gialli, i quali cristallizzati dall'acqua o meglio dall'alcool danno dei bei cristalli gialli allungati di discreta grandezza fusibili a 175°.

gr. 0,1579 di sostanza dettero 29 cc. di N a 24°,1 e 760 mm.

Trovato %	Calcolato
N 21,09	20,94

*1 o- Tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*



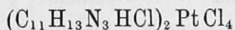
Questa sostanza fu preparata soltanto col seguente metodo: gr. 15 di diacetilidrazide e gr. 19,2 di aceto-*o*-toluide furono scaldati in una storta a bagno di rena, in modo che si avesse sempre un regolare sviluppo di bollicine dalla massa fusa. Un termometro immerso nei vapori che distillavano ci indicò che prima passava del vapor d'acqua eppoi dell'acido acetico. Incalzando col riscaldamento distillavano altri prodotti, e si tenne conto soltanto di ciò che passava oltre i 200°. Quest'ultima porzione riunita a quel poco di sostanza che era rimasta nella storta, venne portata in un bicchiere sciogliendola in poco alcool, e quindi aggiungendo acqua si scacciò l'alcool e per raffreddamento si separò dell'acetotoluide che non aveva reagito. Concentrando la soluzione si aggiunse poi della potassa, la quale precipitò il tolildimetiltriazolo, che raccolto sul filtro e cristallizzato poi dal benzolo si ebbe in cristallini bianchi fusibili a 168°.

gr. 0,2400 di sostanza dettero  $\text{CO}_2 = 0,6207$  e  $\text{H}_2\text{O} = 0,1498$ ;  
gr. 0,1427 di sostanza dettero 27,5 cc. di N a  $16^\circ,5$  e 754 mm.

Trovato %	Calcolato
C 70,50	70,58
H 6,91	6,95
N 22,53	22,45

È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile nel benzolo, discretamente nell'etere ed un po' meno nella ligroina. Scaldato in tubettino si volatilizza facilmente. Sciolto negli acidi riprecipita con potassa concentrata in cui è poco solubile.

*Cloroplatinato di 1 o- tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*

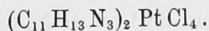


Si ottenne aggiungendo cloruro di platino alla soluzione della base in poco acido cloridrico concentrato. Cristallizzato dall'acido cloridrico si ebbe in aghi di discreta grossezza raggruppati a ciuffo e fusibili con decomposizione a  $244-245^\circ$ .

gr. 0,4367 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1089 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 24,93	24,77

*Tetracloroplatato 1 o- tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*

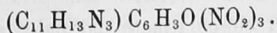


Si ottiene dal cloroplatinato normale, per eliminazione di due molecole di acido cloridrico, facendolo bollire per circa mezz'ora in soluzione acquosa diluita. È una polvere amorfa giallo-chiara, insolubile nell'acqua, che si decompone verso  $255^\circ$ .

gr. 0,4528 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1234 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 27,25	27,32

*Picrato di o- tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*



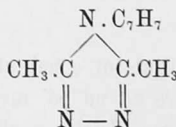
Si ottiene come precipitato giallo aggiungendo acido picrico ad una soluzione acquosa della base. Cristallizzato dall'alcool si ebbe in bellissimi cristalli aghiformi fusibili a  $164^\circ$ .



gr. 0,1565 di sostanza dettero 27,8 cc. di N a 24° e 759 mm.

Trovato %	Calcolato
N 20,37	20,24

1 *p*-Tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico



Gr. 10 di diacetilidrazide e gr. 12,8 di aceto-*p*-toluide furono scaldati in storta tubulata a bagno di rena in modo che dalla massa si svolgevano numerose bollicine di vapore di acqua, che si condensava poi nella tubulatura della storta. Aumentando il riscaldamento, distillò anche dell'acido acetico ed infine altri prodotti secondari insieme ad un po' di acetotoluide che non aveva reagito. Un termometro immerso nei vapori segnò dapprima 100° circa per quasi un'ora, poi innalzando la temperatura gradatamente andò a 250° impiegando altre tre ore; a questo punto si cessò il riscaldamento, avendo in complesso la reazione durato quattro ore. Il prodotto rimasto nella storta era bruno e solido; fu portato in una capsula sciogliendolo a caldo in poco alcool, quindi si aggiunse acqua, si evaporò l'alcool e per concentrazione si separò molta acetotoluide. Le acque madri ridotte a piccolo volume separarono il tolildimetiltriazolo per aggiunta di potassa. Fu cristallizzato dal benzolo e si ebbe in minutissimi aghi fusibili a 228°.

gr. 0,2497 di sostanza dettero  $\text{CO}_2 = 0,6458$  e  $\text{H}_2\text{O} = 0,1550$ ;  
gr. 0,1480 di sostanza dettero 28,1 cc. di N a 16°,3 e 759 mm.

Trovato %	Calcolato
C 70,52	70,58
H 6,88	6,95
N 22,36	22,45

È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool e nel cloroformio, un po' meno nel benzolo e nell'etere e pochissimo nella ligroina.

*Tetracloroplato 1 p-tolil 2.5 dimetiltriazolo simmetrico*



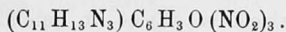
Sciolta la base nell'acido cloridrico concentrato per aggiunta di cloruro di platino non si ebbe il cloroplatinato normale, e anche concentrando rimase un sciroppo che non cristallizzava. Aggiungendo acqua e facendo bollire si ottenne una polvere gialla insolubile che corrisponde alla formula soprascritta. Fonde decomponendosi fra 250-254°.



gr. 0,3845 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1055 di platino.

Trovato %	Calcolato
Pt 27,41	27,32

*Picrato di 1 p-tolil 2.5 dimetiltriangolo simmetrico*

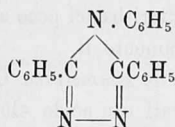


Si ottiene come i precedenti, e cristallizzato dall'alcool, in cui è molto più solubile che nell'acqua, si presenta in minutissimi, leggeri cristallini gialli fusibili a 158°.

gr. 0,1496 di sostanza dettero 26,3 cc. di N a 24° e 761 mm.

Trovato %	Calcolato
N 20,20	20,24

1. 2. 5. Trifeniltriangolo simmetrico.



Gr. 20 di dibenzoidrazide e gr. 16,4 di benzanilide furono scaldati in storta a bagno di rena. A 200° la massa era fusa e cominciò la reazione svolgendosi numerose bollicine gassose. Si aumentò la temperatura della miscela fino a circa 290° e si mantenne così per 6 ore. Distillò vapor d'acqua, acido benzoico ed altri prodotti secondari fra cui un po' di benzonitrile. Tolto il termometro dalla materia fusa e lasciato il bulbo nei vapori che distillavano, si seguitò a scaldare finchè il termometro non si vide salire, quasi ad un tratto sopra i 300°, per un'onda di vapore che s'innalza lentamente e che lo porterebbe a temperature ancora più elevate se non si cessasse subito il riscaldamento. Il prodotto verde cupo, rimasto nella storta, fu sciolto a caldo in molto alcool, e quindi si filtrò per togliere qualche impurezza insolubile e dalla soluzione limpida cristallizzò per raffreddamento il trifeniltriangolo in minutissimi aghi. Per concentrazione delle acque madri si ebbe ancora un po' di prodotto; poi cristallizzò del difenilbiazossolo impuro che, come ha dimostrato uno di noi, si forma per perdita di acqua dalla dibenzoidrazide. Nell'ultime acque madri ed in piccola quantità si trova anche del difeniltriangolo, che si può separare e purificare approfittando della sua solubilità nella potassa diluita.

Il trifeniltriangolo fu preparato anche nel seguente modo che crediamo raccomandabile: Gr. 10 di dibenzoidrazide e gr. 3,87 di anilina furono scaldati in una storta a circa 250° per 6 ore, quindi tolto il termometro

dalla sostanza e tenuto invece nei vapori, si aumentò gradatamente il riscaldamento finchè, come si è già detto pel caso precedente, un'onda di vapore non fece salire la temperatura rapidamente oltre i 300°. Il prodotto verde rimasto nella storta, trattato nel modo suindicato, dette un discreto rendimento di trifeniltriazolo, e maggiore di quello che non si aveva avuto nella reazione colla benzanilide. Il trifeniltriazolo simmetrico cristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene in minutissimi e leggeri aghetti bianchi fusibili a 304°-305°.

gr. 0,2260 di sostanza dettero  $\text{CO}_2 = 0,6681$  e  $\text{H}_2\text{O} = 0,1078$ ;  
gr. 0,1594 di sostanza dettero 19 cc. di N a 11°,6 e 759 mm.

Trovato %	Calcolato
C 80,61	80,80
H 5,26	5,05
N 14,27	14,14

È insolubile nell'acqua, nell'etere e nella ligroina, assai poco solubile nell'alcool e nel benzolo. Ha caratteri basici poco accentuati; sciolto nell'acido cloridrico caldo dà per raffreddamento il

*Cloridrato di trifeniltriazolo simmetrico*  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  in cristallini bianchi che furono raccolti, lavati con acido cloridrico e seccati sulla calce.  
gr. 0,1078 di sostanza nella determinazione del cloro col metodo di Volhard consumarono 3,1 cc. di soluzione N/10 di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,011 di cloro.

Trovato %	Calcolato
Cl 10,28	10,64

Non si ebbe nè il cloroplatinato, nè il picrato di questo derivato triazolico.

**Chimica.** — *L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia.* Nota V di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

Nella trattazione della chimica inorganica a partire dai primi capitoli s'incontrano spesso delle quistioni intorno alle quali l'insegnante, più di tutti, resta perplesso, perchè male definite e con notizie talvolta anche contraddittorie.

Alcune di queste ho cercato di risolvere in lavori precedenti (2); di altre, che non riuscii allora a definire (3), ho continuato ad occuparmi, e nella serie di ricerche che pubblico ho voluto studiarle:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(2) Gazz. chim. ital. XXIX (1899), II, 318, 330, 343 e 345; Rend. Accad. Lincei 1899, 244, 252, 281, 328.

(3) Gazz. chim. ital., ibid. 352; Rend. Acc. Lincei, ibid. 288.