

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

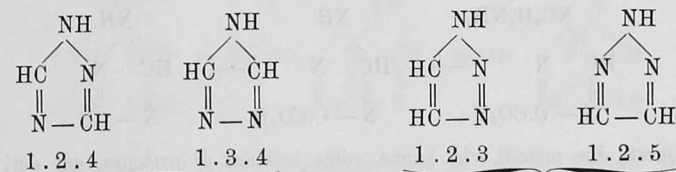
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

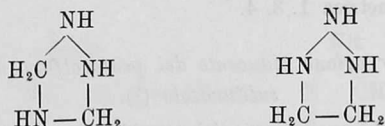
1901

Chimica. — *Sulla formula del Triazolo*. Nota di GUIDO PEL-
LIZZARI, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

Dei quattro triazoli preveduti dalla teoria se ne conoscono tre e del quarto, che è l'1. 3. 4, si hanno soltanto dei derivati. Questi possibili quattro nuclei possono considerarsi secondo due coppie a seconda che il ciclo è formato con gli atomi di carbonio e di azoto alternati oppure contigui.



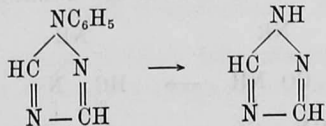
La relazione fra i triazoli della stessa coppia apparisce evidente considerando che corrispondono ad uno stesso ipotetico tetraidroderivato.



Senza occuparmi per ora della coppia seconda e riferendomi soltanto ai triazoli 1. 2. 4 e 1. 3. 4, dirò subito che le presenti mie ricerche hanno portato alla conclusione che essi sono rappresentati da un'unica sostanza.

Fra i sei modi coi quali questo triazolo è stato ottenuto, due soli giustificano pienamente la formula asimmetrica 1. 2. 4, gli altri quattro, per l'identità del prodotto ottenuto, potevano e dovevano ragionevolmente interpretarsi con schemi che conducono a quella stessa formula, ma potrebbero anche spiegarsi colla formula simmetrica 1. 3. 4.

I. — *Per ossidazione del 1 feniltriazolo 1. 2. 4 con permanganato potassico in soluzione acida* (2).



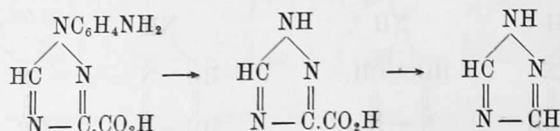
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

(2) Rend. Acc. Lincei 1892, vol. VII, pag. 459; Ber. 1892, pag. 225.

Quest'importante reazione è dovuta, come è noto, al compianto prof. Andreocci, il quale dall'acetiluretano e fenilidrazina ottenne l'1 fenil- 3 metil- 5 triazolone 1. 2. 4, e da questo per una serie di trasformazioni arrivò all'1 fenil- triazololo asimmetrico.

II. — *Per riscaldamento al punto di fusione dell'acido carbotriazolico 1. 2. 4* ⁽¹⁾.

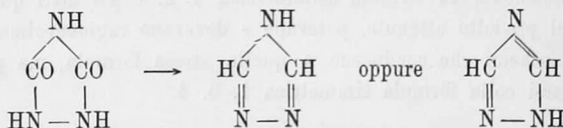
Quest'acido fu preparato da Bladin dall'acido 1 amidofenil- 3 carbotriazolico per ossidazione col permanganato potassico in soluzione alcalina.



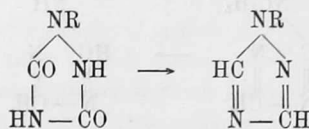
Questi due metodi, che hanno, come sostanze di partenza, dei derivati del triazololo 1. 2. 4, sono i soli che fino ad oggi giustificassero pienamente la formula ammessa. Gli altri quattro metodi possono interpretarsi arbitrariamente con schemi che conducono sia alla formula asimmetrica 1. 2. 4 come a quella simmetrica 1. 3. 4.

III. — *Per azione riducente del pentasolfuro di fosforo sull'urazolo* ⁽²⁾.

L'urazolo essendo un derivato del tetraidrotiazololo, corrisponde, come si è detto, sia al triazololo 1. 2. 4 come a quello 1. 3. 4; perciò, rispetto alla costituzione della sostanza impiegata, rimane arbitrario il dare al prodotto di riduzione una formula piuttosto che l'altra. Fu ammessa quella asimmetrica perchè il prodotto era eguale a quello di Andreocci.



In seguito Pellizzari e Ferro ⁽³⁾ dimostrarono che dagli alchilurazoli asimmetrici si arriva colla stessa reazione agli alchiltiazololi 1. 2. 3.



⁽¹⁾ Ber., XXV, 744.

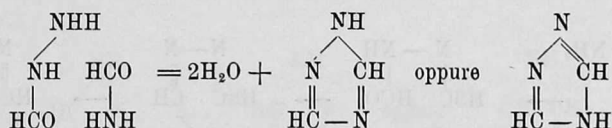
⁽²⁾ Pellizzari e Cuneo, Gazz. chim. it., XXIV, p. I, pag. 508.

⁽³⁾ Gazz. chim. it. XXVIII, p. II.

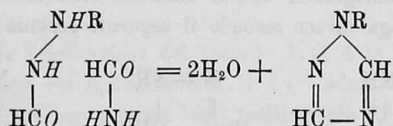
Ma questa analogia di reazione coi derivati asimmetrici non ha nessun valore assoluto ed è anzi probabile che coi derivati simmetrici dell'urazolo si ottengano i composti corrispondenti del triazolo 1. 3. 4.

IV. — *Per azione della formamide sulla formilidrazide* (1).

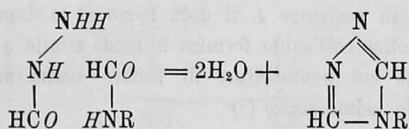
La formazione della catena triazolica, per eliminazione di acqua fra queste due sostanze può evidentemente spiegarsi secondo le due formule



Fu interpretata secondo lo schema che conduce al triazolo 1. 2. 4 perchè il prodotto era identico a quello dell'Andreocci e perchè collo stesso schema si spiega la formazione degli *n*-derivati del triazolo asimmetrico, ottenuti coi derivati formilici delle idrazine primarie e colla formamide.



Questa considerazione di analogia perde però ogni valore dal momento che colla formilidrazide e coi derivati formilici delle amine primarie si ottengono anche gli *n*-derivati del triazolo simmetrico (2).



V. — *Dalla tiosemicarbazide* (3).

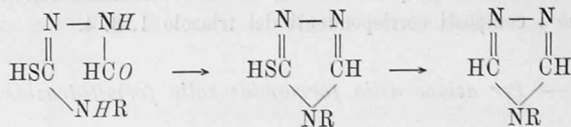
M. Freund, dai derivati formilici delle tiosemicarbazidi sostituite in posizione 4, ottenne per eliminazione d'acqua gli alchilmercaptotriazoli e quindi

(1) Pellizzari, Gazz. chim. it. XXIV, p. II, pag. 222.

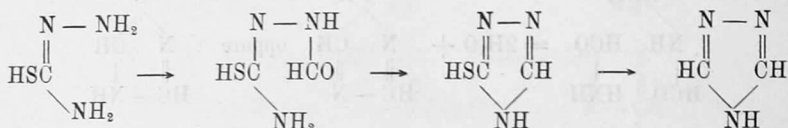
(2) Pellizzari e Massa; Pellizzari e Bruzzo, Gazz. chim. it. XXXI, p. II, pagg. 105 e 111.

(3) Berichte XXXIX, 2483.

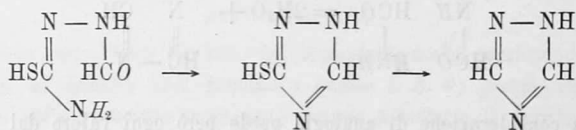
eliminando lo zolfo coll'acqua ossigenata passò agli alchiltriazoli 1. 3. 4.



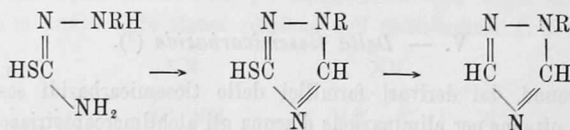
Partendo dalla tiosemicarbazide, per analogia, ammise che con identico processo si dovesse arrivare al triazolo simmetrico



E siccome il prodotto che ottenne è eguale a quello di Andreocci e di Bladin, alcuni autori⁽¹⁾ pensarono alla possibile oscillazione dell'idrogeno dalla posizione 1 alla 4. Questa ipotesi però è del tutto arbitraria perchè la sintesi di Freund non è una dimostrazione diretta della formula simmetrica. Infatti può immaginarsi che la chiusura della catena dalla formiltiosemicarbazide avvenga invece secondo il seguente schema



D'altra parte l'analogia di reazione coi derivati 4 alchilici della tiosemicarbazide perde inoltre ogni valore quando si rammenti che colle tiosemicarbazidi sostituite in posizione 1, il dott. Ferro ed io siamo riusciti a chiudere la catena triazolica coll'acido formico in modo simile a Freund, e quindi eliminando lo zolfo col pentasolfuro di fosforo siamo arrivati ai derivati alchilici del triazolo asimmetrico⁽²⁾



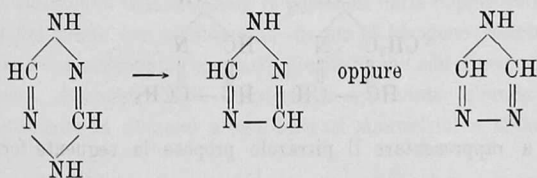
(1) Hautzsch e Silberrad, Berichte 1900, pag. 58.

(2) Gazz. chim. it., XXVIII, p. II, pag. 531. Scrivo qui la tiosemicarbazide e conseguentemente il prodotto che ne deriva colla formula tautomerica solfidrica come ha adottato il Freund, benchè le stesse considerazioni si possano fare anche ammettendo la solita formula.

Il caso è identico a quello del IV metodo, cioè a seconda dei derivati che si prendono si ottengono composti del triazolo 1. 2. 4 o 1. 3. 4 e quindi nessuna preferenza neppure per analogia, si può dare ai due schemi che dalla tiosemicarbazide conducono all'uno o all'altro triazolo.

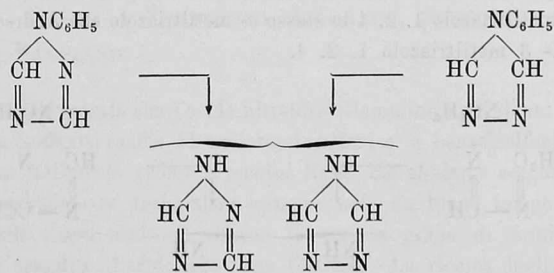
VI. — Azione dell'acido nitroso sulla tetrazolina.

La reazione fu studiata da Hantzsch e Silberrad (1) e gli autori stessi ammettono che possa essere interpretata tanto coll'una come coll'altra formula.



Fin qui dunque nessuna dimostrazione era stata data dell'identità dei due triazoli, ammessa soltanto da Freund con un ragionamento che abbiamo dimostrato ingiustificato.

Per tentare la preparazione del triazolo 1. 3. 4 in modo sicuro, mi si presentava l'occasione col feniltriazolo 1. 3. 4 (2) adoperando lo stesso metodo trovato dall'Andreocci per passare dal feniltriazolo 1. 2. 4 al triazolo corrispondente. L'eliminazione del fenile si compie, come è noto, per ossidazione col permanganato potassico in soluzione acida. Il prodotto ottenuto si mostrò identico a quello dell'Andreocci.



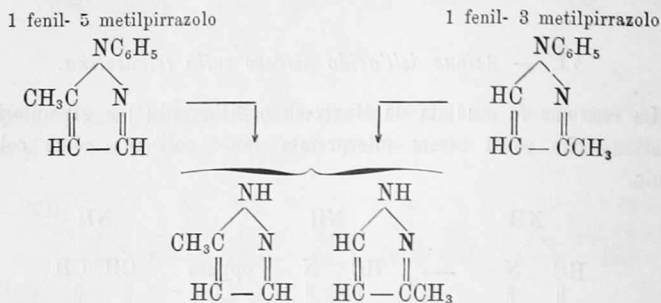
Questo risultato era tutt'altro che imprevedibile, giacchè Knorr (3) aveva dimostrato che nel pirrazolo l'atomo d'idrogeno iminico può oscillare fra i

(1) Berichte, XXXIII, pag. 58.

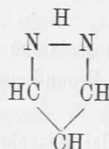
(2) Pellizzari e Massa, Gazz. chim. it. 1901, p. II, pag. 105.

(3) Liebig's. Ann 279, pag. 188.

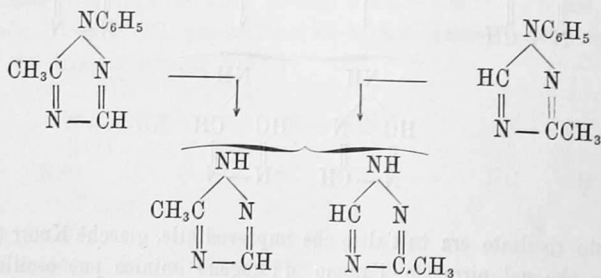
due atomi di azoto per modo tale che le due posizioni 3 e 5 si equivalgono e ciò dimostrò ottenendo uno stesso metilpirrazolo eliminando il fenile col metodo di Andreocci dai due seguenti isomeri:



Perciò a rappresentare il pirrazolo propose la seguente formula oscillatoria:

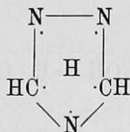


Nel triazolo l'oscillazione dell'idrogeno iminico avviene fra i tre atomi di azoto: col presente lavoro viene dimostrata fra l'atomo di azoto compreso fra i due atomi di carbonio e uno degli altri due, ma con ricerche, su questo punto complete, fatte col dott. Piaggio (1) è già stata stabilita l'oscillazione dell'idrogeno anche fra i due atomi di azoto contigui, avendo ottenuto col 1 fenil-5 metiltriazolo 1. 2. 4 lo stesso *c*-metiltriazolo che Andreocci ottenne dall'1 fenil-3 metiltriazolo 1. 2. 4.



(1) Abbiamo intanto preparato dalla formanilide e l'acetilidrazide l'*n*-fenil-*c* metiltriazolo 1. 3. 4 (fonde a 68-69° idrato e 110° quando è anidro) ed anch'esso per ossidazione col permanganato deve dare lo stesso *c*-metiltriazolo.

Pertanto essendo dimostrata l'identità della coppia dei triazoli 1. 2. 4 e 1. 3. 4, e non essendoci nessuna ragione di preferire la formula asimmetrica a quella simmetrica, propongo la seguente formula oscillatoria



Con essa rimangono indeterminate le posizioni delle doppie valenze, dipendendo queste dal punto ove s'immagina fissato l'idrogeno iminico e perciò cinque valenze sono accennate con punti piuttosto che con linee. Con formule simili bisognerà esprimere tutti i *c* derivati e soltanto quando l'idrogeno iminico sia sostituito si avranno allora derivati simmetrici o asimmetrici del triazolo.

È probabile che anche per l'altra coppia di triazoli 1. 2. 3 e 1. 2. 5 esista lo stesso caso di tautomeria, tanto più che le proprietà assegnate da Bladin (1) al suo triazolo 1. 2. 3 non sono molto dissimili da quelle dell'osotriazolo di Pechmann e Baltzer (2). In quest'anno mi propongo di fare uno studio comparativo delle due sostanze. Se l'identità loro sarà dimostrata, anche la nomenclatura dei derivati potrà semplificarsi adoperando i soli nomi di triazolo e osotriazolo ed aggiungendo soltanto il distintivo di simmetrico o asimmetrico quando ne sia il caso.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Dopo aver dimostrato che l'acido nitroidrossilamminico ed alcuni composti analogamente costituiti (acido idrossilamminosolfonico e benzolsolfonidrossilamminico) possono facilmente cedere il residuo NOH, noi abbiamo eseguito alcune esperienze per vedere se anche altre sostanze, note da lungo tempo, si comportassero nello stesso modo od almeno fossero in grado di fornire il suo polimero più semplice, l'acido iponitroso (NOH)₂. La ricerca degli iponitriti riesce assai facile; ma nel caso del residuo NOH ci sarebbe stato impossibile svelarne la presenza senza i risultati dei nostri precedenti studi. Noi abbiamo trovato infatti che questo residuo può aggiungersi con somma faci-

(1) Berichte XXVI, 2737.

(2) Liebig's, Ann. 262, pag. 320.