

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Con ogni verosimiglianza la reazione si compie attraverso fasi ben diverse da quelle che si hanno nella reazione di Cannizzaro (1).

Fra le interpretazioni appare più probabile quella che dà anche la spiegazione dell'azione catalizzatrice dello iodio. Lo ioduro di benzoile, che si forma in un primo tempo per azione dello iodio sull'aldeide (2) potrà reagire coll'acido iodidrico rigenerando iodio e formando alcool benzilico:



il quale ultimo in presenza di altro ioduro di benzoile darà l'etere:



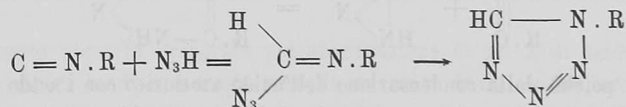
Che i cloruri dei radicali acidi per azione di riducenti possano originare eteri più o meno complessi è noto da lungo tempo (3).

Quest'interpretazione è in accordo anche col fatto, che la reazione non si compie al buio.

Infatti l'ioduro di benzoile che, secondo Wöhler e Liebig (4), pare non si formi per diretta azione dello iodio sull'aldeide benzoica, si origina invece da queste sostanze sotto l'influenza della luce (5).

**Chimica.** — *Azione dell'acido azotidrico sopra alcuni acidi della serie acetilenica. Sintesi dei derivati dell'osotriazolo* (6).  
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ e A. COPPOLA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In una Nota precedente uno di noi (7) ha dimostrato che l'acido azotidrico si condensa con la metil-carbilammina in derivato del tetrazolo:



Era però prevedibile che quest'acido si fosse addizionato anche a composti acetilenici, in modo simile nel quale avviene pel suo etere fenilico, la

(1) Siccome recentemente il prof. Angeli ebbe a far cenno ad una nuova interpretazione di questa reazione (Rendic. R. Acc. Lincei, 1908, I, 313), così ho voluto consigliarmi con lui al riguardo.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 19, I, 386 (1910).

(3) Klinger e Schmitz, Berichte d. d. Chem. Ges., 24, 1271 (1891); Anderlini, Gazz. Chim. It., 25, II, 46 (1895).

(4) Annalen d. Chemie, 3, 262 (1832).

(5) Mascarelli, l. c.

(6) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.

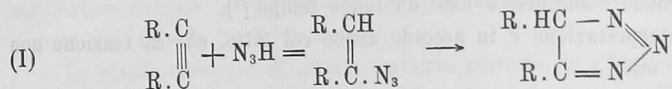
(7) Oliveri, Questi Rendiconti, vol. 14, serie 5ª, fasc. 4º, pag. 228.

diazobenzolimide, che non solo si condensa con taluni derivati dell'acetilene <sup>(1)</sup>, ma mostra in genere grande facilità di reazione di fronte a svariate sostanze: etere acetico, acetoacetico, propionico, malonico, cianuro di benzile, etere cianacetico ecc. <sup>(2)</sup>.

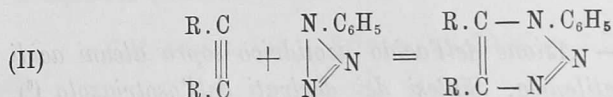
Ed infatti l'esperienza ha confermato le nostre previsioni; in quanto che l'acido azotidrico si è condensato con gli acidi propargilico, acetilen-dicarbonico e fenil-propionico, e da tutti abbiamo ottenuto i corrispondenti derivati dell'osotriazolo.

Teoreticamente sono possibili i due seguenti casi:

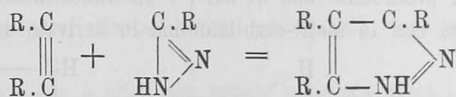
O che l'acido azotidrico, come gli idracidi, si addizioni in un primo tempo ai composti acetilenici e l'azide così formata subisca poi una trasposizione intramolecolare secondo lo schema seguente:



oppure che avvenga una condensazione analoga a quella, con la quale A. Michael ed in seguito Michael, Luehn e Highbee dagli eteri fenil-propionico ed acetilendicarbonico e diazobenzolimide passarono ai corrispondenti triazoli:



Questa seconda reazione troverebbe la sua analogia nelle condensazioni dei diazoidrocarburi grassi ai legami acetilenici, da cui si ottengono i derivati del pirazolo <sup>(3)</sup>:



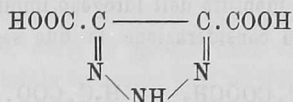
Ora poichè dalla condensazione dell'acido azotidrico con l'acido acetilendicarbonico si è ottenuto un acido triazol-dicarbonico, identico a quello preparato da Bladin e che per eterificazione con il diazometano ha fornito un etere trimetilico, in cui uno dei metili è attaccato indubbiamente ad azoto, perchè con potassa fornisce metil-ammina, è da concludere che la condensazione è avvenuta secondo lo schema (II), a meno che non si vogliano considerare le due formule sopra scritte come tautomere. In tal caso le due sostanze risulterebbero identiche e la condensazione si può interpretare egualmente bene con ambedue gli schemi.

<sup>(1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., 1893; 48, 94 — Am. Chem. Journ., 1898; 20, 392.

<sup>(2)</sup> Cfr. Otto Dimroth, Berichte, 35, 1029 — Ann. der Chem., 335, 1 e seg.

<sup>(3)</sup> Buchner e Fritsch, Berichte, 1893; 26, 256 e seg. — Buchner, Berichte, 1889, 22, 842.

Acido osotriazol-dicarbonico.



Gr. 5 di acido acetilen-dicarbonico <sup>(1)</sup> sciolti in etere furono addizionati ad una soluzione eterea ugualmente concentrata di acido azotidrico in grande eccesso. Sembra che a freddo la condensazione non abbia luogo o per lo meno essa avvenga molto lentamente: se si riscalda invece per poco tempo (circa un quarto d'ora) a b. m. alla temperatura di 45-50° in un recipiente di vetro a pressione, si deposita una sostanza bianca polverosa che tappezza completamente le pareti della boccia. La sostanza lavata con etere fonde a 96°. Cristallizzata dall'acido cloridrico acquoso o meglio sciolta in acqua ove è discretamente solubile, e precipitata con acido cloridrico fonde a 99°. Essa è identica all'acido osotriazol-dicarbonico preparato quasi contemporaneamente da Bladin <sup>(2)</sup> e da Zincke <sup>(3)</sup> per ossidazione con permanganato potassico rispettivamente dall'azimido-toluolo e dall'acido azimido-benzoico.

L'acido seccato a 115° diede all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0,1129 di sostanza fornirono cc. 25,4 di N a 14° e 764 mm.

Su 100 parti:

Calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Trovato
N 26,78	26,80

Etere dimetilico dell'acido N-metil-osotriazol-dicarbonico.

Questo etere fu preparato per eterificazione di gr. 2 di acido (1 mol.) con tre molecole di diazometano svolto da cc. 8 di nitrosometiluretano. Terminato lo sviluppo gassoso si evapora l'etere. Rimane in questo modo un olio di odore gradevole. Per aggiunta di qualche goccia di acqua e per forte fregamento si solidifica tosto in una massa cristallina lievemente colorata in giallo. La sostanza è solubile a freddo in etere, poco solubile in acqua e alcool. Essa si può cristallizzare dall'etere di petrolio. È più conveniente però di sciogliere la sostanza a caldo in etere, essendo necessaria una grande quantità di solvente per cristallizzarla e riprecipitarla con etere di petrolio. L'etere comincia a fondere a 55° ed a 60° è completamente fuso.

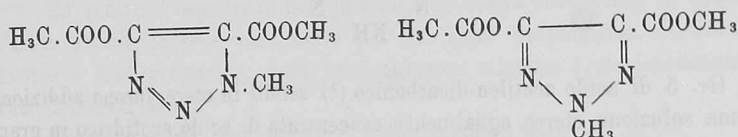
<sup>(1)</sup> Preparato assieme all'acido propiolicco secondo le indicazioni di Perkin, Journ. Chem. Soc., 1907; 91, 834.

<sup>(2)</sup> Berichte, 1893; 26, 545 e 2736.

<sup>(3)</sup> Ann. Chem. Pharm., 1896; 291, 341.



Bollito con una soluzione acquosa concentrata di alcali sviluppa metil-ammina, una prova che la sostanza contiene il gruppo —N.CH<sub>3</sub>. Per l'etere in parola, data la facile mobilità dell'idrogeno immidico nel nucleo del triazololo, possono prendersi in considerazione le due seguenti formule isomere:

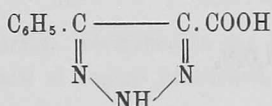


All'analisi:

- 1) gr. 0,1732 di sostanza fornirono cc. 31 di N a 14° e 760 mm.
  - 2) gr. 0,2720 di sostanza diedero gr. 0,1172 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,4207 di CO<sub>2</sub>.
- Su 100 parti:

	Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Trovato	
		1	2
C	42,11	42,18	—
H	4,52	4,78	—
N	21,10	—	20,89

Acido-C-fenil-osotriazol-carbonico.



Gr. 10 di acido fenil-propioico sciolti in etere furono fatti reagire in un modo analogo con una soluzione eterea concentrata di acido azotidrico in grande eccesso. La reazione avviene molto lentamente e fa ricordare l'addizione degli idracidi, specialmente dell'acido cloridrico, che tanta analogia mostra con l'acido azotidrico, agli acidi acetilen-carbonici.

Infatti, mentre l'acido cloridrico, come l'acido azotidrico, si addiziona molto facilmente all'acido acetilen-carbonico e propargilico, esso invece si condensa con l'acido fenil-propioico dopo una settimana <sup>(1)</sup>. Ed analogamente mettendo a reagire l'acido azotidrico e l'acido fenil-propioico a b. m. alla temperatura di 45-50° in una piccola boccia a pressione, dopo sei giorni di riscaldamento si riesce a condensare solamente circa 7/10 della quantità di acido fenil-propioico impiegato.

Dopo questo tempo le pareti del recipiente si trovano rivestite di una sostanza bianca cristallina che è il prodotto della reazione.

<sup>(1)</sup> Michael, Pendleton, Journ. Prak. Chem. [3] 40, 65.

L'acido C-fenil-osotriazol-carbonico fonde a 205-206° decomponendosi in CO<sub>2</sub> e feniltriazolo. Anche i carboacidi degli altri nuclei ciclici azotati (pirrolo, pirazolo, pirro-diazolo) eliminano con eguale facilità CO<sub>2</sub> dal carbossile, il quale si trova, come in questo caso, vicino al radicale fenilico.

La sostanza è insolubile in acqua, poco solubile in alcool, insolubile in etere, benzolo, etere di petrolio. Si scioglie negli alcali e riprecipita per aggiunta di acidi forti in polvere bianca amorfa.

Cristallizza dall'alcool acquoso. All'analisi ha dato numeri concordanti con la formula C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Non si riesce però in alcun modo a disidratare l'acido, nè su acido solforico nel vuoto, nè riscaldando in corrente di aria secca a 130°. Verso 140° comincia a disidratarsi; nello stesso tempo però perde lentamente CO<sub>2</sub>. Infatti sulle pareti fredde del tubo in cui era posta la navicella con la sostanza a seccare si osservarono dopo tre ore di riscaldamento degli aghetti bianchi che al punto di fusione furono identificati per fenil-triazolo.

All'analisi:

- 1) gr. 0,1537 di sostanza fornirono gr. 0,3074 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0514 di H<sub>2</sub>O
- 2) gr. 0,1453 di sostanza fornirono gr. 0,2887 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0503 di H<sub>2</sub>O
- 3) gr. 0,1582 di sostanza diedero cc. 29,4 di N a 16° e 760 mm.

Ed in 100 parti:

Calcolato per C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O		Trovato		
		1	2	3
C	54,54	54,21	54,52	—
H	4,21	3,85	3,72	—
N	21,21	—	—	21,56

*Sale di bario.* — Si ottiene nel miglior modo sciogliendo l'acido in una soluzione acquosa diluita di ammoniaca e aggiungendovi cloruro di bario.

Precipita dopo un po' di tempo il sale di bario corrispondente, il quale cristallizza con due molecole di acqua che perde per lungo stare nel vuoto su acido solforico:

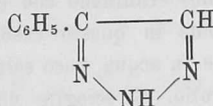
gr. 0,2540 di sostanza perdettero gr. 0,0155 di acqua.

gr. 0,2751 di sostanza fornirono gr. 0,1154 di BaSO<sub>4</sub>.

In 100 parti:

Calcolato per (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba + 2H <sub>2</sub> O		Trovato	
H <sub>2</sub> O	6,53	6,10	—
Ba	24,80	—	24,64

C-fenil-osotriazolo.



Gr. 1,5 di acido fenil-osotriazol-carbonico furono riscaldati in un tubo d'assaggio immerso in un bagno ad olio alla temperatura di 210-215°. Terminato lo sviluppo di anidride carbonica la massa fusa solidificò di nuovo per raffreddamento. Una parte del fenil-triazolo sublimò in piccoli aghi bianchi sulle pareti fredde del tubo. La sostanza è insolubile in acqua, etere acetico, poco solubile a freddo in benzolo, discretamente a caldo. Cristallizza dall'alcool acquoso o anche dal benzolo, in squamette soffici, di color madreperlaceo, le quali fondono a 143-145°.

Una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,1541 di sostanza svolsero cc. 38,8 di N a 17° e 759 mm.

Calcolato per  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$

Trovato

N 28,95

28,93

Il fenil-triazolo ha proprietà tanto basiche che acide: e pertanto dà un sale di argento, si scioglie negli alcali diluiti, precipitando poi per aggiunta di acidi, e forma con l'acido cloridrico e con l'acido cloroplatinico i sali corrispondenti.

Il *cloruro*  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  si precipita sotto forma di polvere bianca cristallina quando si fa passare acido cloridrico gassoso in una soluzione eterea del fenil-triazolo. Esso è insolubile in acqua fredda. A caldo vi si scioglie e si decompone lentamente. Fonde intorno ai 140°:

gr. 0,2125 di sostanza diedero gr. 0,1638 di Ag Cl corrispondenti a gr. 0,0409 di Cl.

In 100 parti:

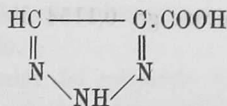
Calcolato

Trovato

Cl 19,71

19,24

Acido osotriazol-carbonico.



È stato preparato come il precedente. La separazione di quest'acido dalla soluzione eterea avviene dopo circa 20 minuti di riscaldamento. Cri-

stallizzato dall'acqua fonde a 219°. È insolubile in etere, acetone e cloroformio. L'acido osotriazol-carbonico è stato estesamente descritto da Pechmann (1) che per il primo lo preparò per ossidazione dell'acido amido-n-fenil-osotriazol-carbonico con permanganato potassico e da Zincke (2) che l'ottenne per azione della liscivia di soda sul tricloroacetil-pirro(a, b)diazolo.

Infine O. Dimroth (3) lo preparò ossidando l'acido amino-fenil-1,3 triazol-5-carbonico e ne dimostrò l'identità con quelli preparati da Pechmann e da Zincke, i quali prima venivano ritenuti come isomeri.

**Fisiologia vegetale. — Metodo di sterilizzazione di piante vive per esperienze di fisiologia e di patologia (4).** Nota dei dottori EVA MAMELI e GINO POLLACCI, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

Una delle difficoltà che si presentano in molte esperienze di biologia, di fisiologia e di patologia vegetale, è quella di riuscire a sterilizzare dei vegetali superiori senza impedire il loro normale sviluppo. I mezzi sterilizzanti fin'ora tentati a tale scopo, furono i lavaggi con acqua sterilizzata e con alcuni disinfettanti, quali il bicloruro di mercurio, l'acido cloridrico, alcuni sali di rame, di ferro, ecc. Ma l'uso dell'acqua sterilizzata dà risultati incompleti (come noi stessi potemmo sperimentare) perchè nella massima parte dei casi non asporta completamente i germi infettivi; e in quanto ai diversi disinfettanti fin'ora usati, se possono servire, ad una data concentrazione, per sterilizzare alcuni semi senza ucciderli, non servono invece per la sterilizzazione dei tessuti in vegetazione, che ne restano danneggiati più o meno fortemente.

Il prof. Giacomo Rossi, in un lavoro intitolato: *Terzo contributo allo studio della macerazione della canapa, Portici, 1907*, riuscì ad ottenere la sterilizzazione di pezzi di canapa senza alterare la loro struttura anatomica, usando una soluzione di acqua ossigenata al 3% (pari a volumi 9 di ossigeno). Egli però non estese le sue ricerche a piante vive.

L'acqua ossigenata, com'è noto, è un potentissimo disinfettante. Miquel, Bert, Regnard, Ebell, Bruns, ecc., dimostrarono la sua potente azione distruttrice sui microrganismi, ed ora essa viene considerata come uno dei più forti antisettici conosciuti. Bruns infatti trovò che l'acqua ossigenata usata in soluzione al 3% per la disinfezione delle ferite, ha un potere disinfettante

(1) Ann. der Chem., 1893; 262, 317.

(2) Ann. der Chem., 1900; 311, 317.

(3) Berichte, 1902: 35, 1044.

(4) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia.