

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

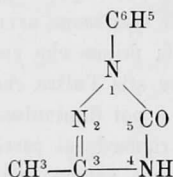
si compiono cicli di grande estensione, ma si deve notare che mentre nel magnetismo la curva dell'intensità si eleva in modo più accentuato quando i valori del campo sono piccoli, per un corpo che si deforma, la cedevolezza cresce invece coll'aumentare della forza agente, onde l'analogia sotto questo punto di vista reggerebbe ancora.

« Si comprende, tenendo conto dei fenomeni d'isteresi relativi ai cicli bilaterali, che la ricerca del modulo di elasticità col metodo dinamico non può condurre ai medesimi valori forniti dal metodo statico, a meno che nei due casi non si producano deformazioni piccolissime, le quali d'altra parte si prestano poco per misure esatte. Le oscillazioni di grande ampiezza servirebbero meglio allo scopo, ma esse tendono a darci i valori medi del modulo per i successivi cicli bilaterali che compie il corpo oscillando, colle incertezze dovute all'applicazione di una teoria che non risponde esattamente all'esperienza.

« Dirò infine che dall'esame dei cicli unilaterali e bilaterali apparisce meno marcata l'influenza del processo di deformazione nel metallo crudo; ma è notevole che la cedevolezza delle lastre per piccole forze a partire dallo *stato non deformato* non si altera quando la sostanza venga ricotta, come ho potuto rilevare dal confronto dei risultati che si riferiscono alla medesima lastra cementata prima e dopo il ricuocimento ».

Chimica. — *Sulla costituzione della dician-fenilidrazina e dei composti triazolici di J. A. Bladin.* Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

« Il prof. Eug. Bamberger e Paul de Gruyter pubblicano nel fascicolo 15°, dei Berl. Ber. del mese scorso, pag. 2385, una Memoria: *Sulla costituzione delle cianfenilidrazine e dei derivati triazolici, che da queste si ottengono.* Gli autori ritengono giusta l'interpretazione da me data alla sintesi del fenilmetil-pirro diazalone (1-3-5)



che preparai per azione della fenilidrazina sull'acetil-uretano (1); e conseguentemente la struttura del pirrodiazolo o triazolo (2) e dei suoi derivati.

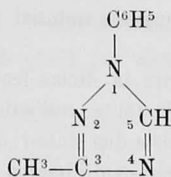
(1) Questi Rendiconti. Vol. V, 2° sem., p. 115; vol. VI, 2° sem., p. 209.

(2) Per maggior chiarezza trovo comodo servirmi delle due nomenclature: do il nome di pirrodiazoli ai miei composti, e quello di triazolici ai composti di Bladin o di altri autori.

Anzi basandosi sulla sicura costituzione dei miei derivati pirrodiazolici e di quella di alcuni altri derivati, da loro recentemente ottenuti per diversa via sintetica (1), dimostrano, che, per conciliare i risultati dei diversi autori, si deve necessariamente modificare l'interpretazione data da J. A. Bladin alla sintesi dei derivati del triazolo e del tetrazolo (2), per mezzo della dician-fenilidrazina e ne rettificano l'interpretazione adottando per la dician-fenilidrazina un'altra formola di struttura.

« Avendo anch'io, due anni fa, in una Memoria sul pirrodiazolo e suoi derivati (3), nella stessa maniera modificata l'interpretazione delle sintesi dei triazoli di Bladin e proposta per la dician-fenilidrazina la stessa formola di struttura, ora provo gran soddisfazione che le mie idee sieno state condivise da una persona autorevole come il prof. E. Bamberger; pertanto credo opportuno ripetere in questo periodico scientifico, quanto in proposito scrissi nella mia Memoria sopra citata.

« J. A. Bladin assegna al suo fenil-metil-triazolo (1-3) (4) la medesima struttura ch'io adotto per il fenil-metil-pirrodiazolo (1-3)



Però queste due sostanze non sono identiche: il composto triazolico di Bladin è liquido e bolle a 240° (5); inoltre per ossidazione egli non riuscì a trasformarlo nel carbo-acido corrispondente; mentre il fenil-metil-pirrodiazolo (1-3) è solido, fonde a 87°, bolle a 271° e per ossidazione, eseguita nelle identiche condizioni, dà facilmente il corrispondente carbo-acido.

(1) Berl. Ber. XXVI, p. 2387.

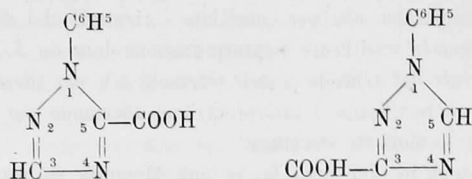
(2) Berl. Ber. XVIII, p. 1544 e 2907; XIX, 2598; XXI, 3063; XXII, 796; XXIII, 1812, 3785; XXV, 741, 1411.

(3) Volume delle Ricerche eseguite nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, durante l'anno scolastico 1890-1891, p. 404-410. — Tipografia della R. Accademia dei Lincei, Roma.

(4) Berl. Ber. XVIII, p. 1545; XIX, 2602.

(5) E. Bamberger e P. de Gruyter hanno osservato che il fenil-metil-triazolo di Bladin non è, come questi aveva detto, un olio che rimane liquido anche a — 15°; ma preparato con certe precauzioni (Berl. Ber. XXVI, p. 2394) è cristallino e fusibile a 191°; però notarono che se si disciolgono i cristalli in un acido, gli alcali poi lo precipitano allo stato di olio.

« Al contrario l'acido fenil-carbo-triazolico (1-5) ⁽¹⁾ e l'acido fenil-carbo-pirroldiazolico (1-3)



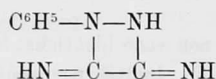
che dovrebbero essere isomeri, invece sono identici; infatti entrambi fondono a 184° con sviluppo di anidride carbonica, cristallizzano in laminette, il loro etere metilico fonde fra 116.5° e 117° e la loro amide cristallizza in lunghi aghi, che rassomigliano all'asbesto e fondono a 194°.

« L'identità di questi due acidi, quantunque non si accordi colla struttura loro assegnata, dimostra evidentemente come il nucleo pirroldiazolico ed il nucleo triazolico devono avere la stessa costituzione.

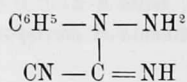
« Rimangono ancora dei dubbj sulla posizione del metile e del carbosile nei derivati sopra ricordati; per togliere questi dubbj, credo opportuno discutere l'interpretazione dei processi sintetici per la produzione di queste sostanze.

« J. A. Bladin facendo agire la dician-fenilidrazina sull'acido formico ottenne il fenil-cian-triazolo (1-5) ⁽²⁾ e coll'anidride acetica il fenil-metil-cian-triazolo (1-3-5) ⁽³⁾. Per queste due sintesi diede le seguenti spiegazioni:

« 1.° Ammise che la dician-fenilidrazina non avesse la struttura assegnata da Fischer ⁽⁴⁾



ma invece quest'altra ⁽⁵⁾



« 2.° Suppose ancora, che nella prima fase della reazione si formasse il formil o l'acetil-derivato della dician-fenilidrazina, e nella seconda fase, per eliminazione di una molecola di acqua da questi derivati, si costituisse il nucleo triazolico.

(1) Berl. Ber. XXIII, p. 1810 e 3785.

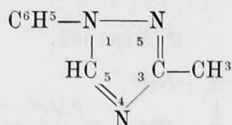
(2) Berl. Ber. XVIII, p. 1549; XXIII, p. 3788.

(3) Berl. Ber. XVIII, p. 1545.

(4) Liebig's Annalen CXV, p. 142.

(5) Berl. Ber. XVIII, p. 1546. — Chemiker Zeitung Cöthen, 7 nov. 1891, p. 1624.

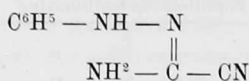
* Dal fenil-metil-cian-triazolo (1-3-5), per trasformazione del gruppo nitrico in carbossile ed eliminazione di questo, si ha il fenil-metiltriazolo (1-3)



che invece di essere identico, è isomero al fenil-metil-pirro diazolo (1-3).

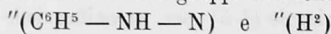
* Queste controversie possono essere eliminate interpretando in altro modo le reazioni sintetiche dei cian-triazoli.

* Propongo perciò di adottare per la dician-fenilidrazina la seguente costituzione :

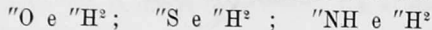


la quale credo sia più razionale di quella adottata dal Bladin ; perchè è molto più probabile, che il cianogeno si saldi all'azoto ammidico del residuo idrazinico NH^2 , che non all'azoto immidico dell'altro residuo idrazinico $\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5$.

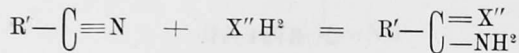
* È anche più razionale ammettere, che la fenilidrazina addizionandosi al cianogeno, si comporti come i due gruppi bivalenti :



analogamente al modo di comportarsi dell' H^2O , dell' H^2S e dell' NH^3 , che reagendo con sostanze contenenti il gruppo nitrico $\text{C}\equiv\text{N}-$, si possono considerare come molecole additive atte a scindersi in due gruppi bivalenti

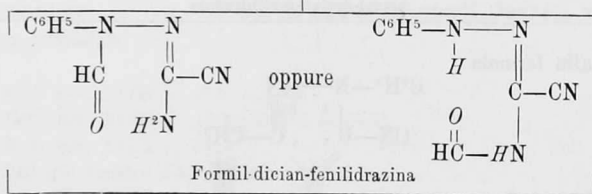
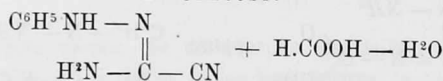


e per generare delle ammidi (1). Ciò che si può rappresentare in generale colla seguente equazione :



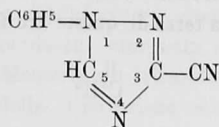
* Dopo ciò, le trasformazioni successive del passaggio della dician-fenilidrazina ai composti triazolici si possono interpretare in quest'altro modo :

1^a Sintesi.



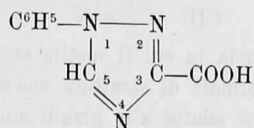
(1) A. Smolka. Monatshefte für Chemie. Wien, XI, p. 181.

conducono al



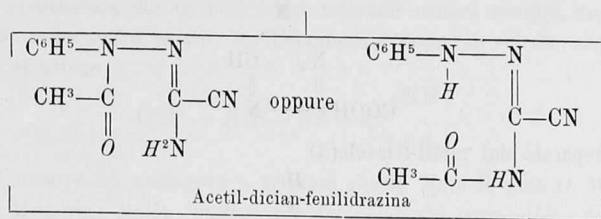
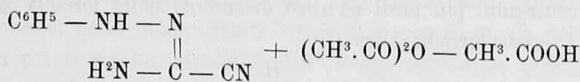
Fenil-cian-triazolo (1-3)

Dal fenil-cian-triazolo (1-3) per saponificazione si ottiene l'acido fenil-carbo-triazolico (1-3)

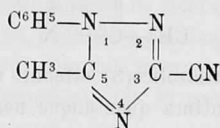


identico al mio acido fenil-carbo-pirroldiazolico (1-3).

2^a Sintesi.

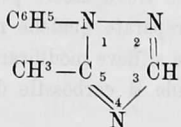


conducono al



Fenil-cian-metil-triazolo (1-3-5)

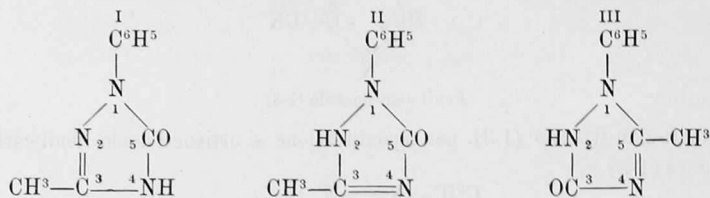
« Dal fenil-cian-metil-triazolo (1-3-5) per eliminazione del gruppo nitrico si ottiene il fenil-metil-triazolo (1-5)



isomero al fenil-metil-pirroldiazolo (1-3).

« Quando si volesse conservare l'interpretazione data dal Bladin alle sintesi dei cian-triazoli, bisognerebbe modificare quella dei pirroldiazoli; am-

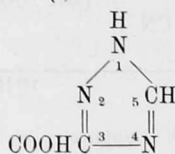
mettendo per il fenil-metil-pirro-diazolone, da cui deriva il fenil-metil-pirro-diazolo, invece della prima, la terza di queste tre forme schematiche possibili



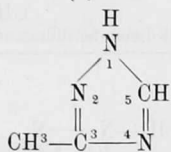
poichè essa è la sola formola in cui il metile si trova nella posizione 5.

« Però questa terza formola di struttura non si può adottare perchè essa, come ho dimostrato, non si adatta alle grandi analogie esistenti fra i derivati pirrodiazolonici e pirrodiazolici coi corrispondenti pirrazoloni e pirrazoli, e di più non spiega tutte quante le trasformazioni e le reazioni dei derivati del pirrodiazolo.

« E conseguito più tardi un altro disaccordo nella formola di struttura dell'acido (3)carbo-pirrodiazolico (1)



da me preparato dal metil-triazolo(3)



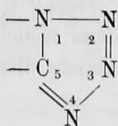
e quella dell'acido carbo-triazolico(3) ottenuto da Bladin (2), che rappresenta colla stessa formola di struttura quantunque non sieno identici; infatti, il mio acido è cristallino, incomincia a svolgere già a 80° anidride carbonica, fonde a 120° trasformandosi rapidamente e completamente nel pirrodiazolo; mentre quello di Bladin è amorfo, solo a 100° sviluppa tracce di CO² e fonde a 137° trasformandosi nel triazolo, che trovò essere per tutte le sue proprietà identico al pirrodiazolo, da me preparato qualche mese prima.

« Per le ragioni suesposte si deve modificare la formola dell'acido carbo-triazolico di Bladin trasportando il carbossile dalla posizione 3 a quella 5.

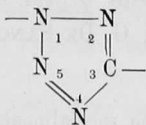
(1) Sulla sintesi dell'acido fenil-carbo-pirrodiazolo (1-3), del metil-pirrodiazolo (3) e del pirrodiazolo libero. Questi Rendiconti, VII, 2° sem., p. 458 (seduta del 20 dicembre 1891); e Berl. Ber. XXV, p. 225 (9 gennaio 1892).

(2) Sul triazolo. Berl. Ber. XXV, p. 741 (25 febbraio 1892).

« Avendo inviato, a suo tempo, al dott. J. A. Bladin la mia Memoria completa *sul pirrodiazolo e suoi derivati*, ritengo che d'allora in poi deve aver dubitato della struttura da lui assegnata ai suoi composti; perchè in una nota inserita nella sua Memoria sul tetrazolo (1) ammette possibile per il nucleo tetrazolico, invece della costituzione che ha sempre adottato

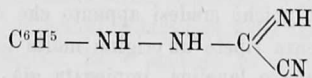


anche quest'altra :



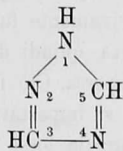
la quale non si può derivare, se non che, attribuendo alla dician-fenilidrazina una formola, nella quale risulti come il cianogeno si sia saldato alla fenilidrazina per il residuo idrazinico NH^2 e non per l'altro $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH}$.

« La costituzione dei triazoli e dei tetrazoli resterà sempre modificata nello stesso modo, anche se per la dicianfenilidrazina si volesse ammettere quest'altra struttura:



« Nel mentre mi accingeva a scrivere questa Nota il prof. O. Widman, in una sua Memoria: *Sulla costituzione dei composti tetrazolici e triazolici preparati da Bladin ed Andreocci* (2), viene colle sue ricerche a confermare le mie interpretazioni. Contemporaneamente ho ricevuto una Memoria di Bladin sui composti triazolici e tetrazolici, pubblicata nei Rend. R. S. Scienze di Upsala, nella quale trovo delle obbiezioni alle mie interpretazioni. A queste risponderò quando avrò finito delle esperienze già in corso su questo soggetto.

« Proposi per il sistema:



il nome di *pirrodiazolo* sembrandomi più razionale di quello di *triasolo*:

(1) Berl. Ber. XXV, p. 1413.

(2) Berl. Ber. XXVI, p. 2617.

« 1° perchè ricorda il *pirrolo*, dal quale si può considerare che derivi per sostituzione di due =CH— con altrettanti atomi di =N—;

« 2° per la grande parentela che hanno i derivati del suddetto sistema coi *pirrasoli*, avendo fra loro molte analogie nelle proprietà chimiche e fisiche ed ottenendosi con simili metodi sintetici;

« 3° perchè il nome di *triasoli* è troppo generico, potendosi così chiamare anche i derivati di sistemi ciclici di 4, 6 ecc., atomi; purchè tre di questi atomi, in qualunque maniera disposti, sieno d'azoto ».

Chimica. — *Sugli acidi grassi combinati che si riscontrano nella Lanolina* (1). Nota di G. DE-SANCTIS, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« Antichissimo è l'uso che specialmente le popolazioni montane fanno della lana sucida, quale involgente in certe affezioni reumatiche. E quest'uso invalse forse dal fatto che la lana sucida genera, in contatto della pelle, una sostanza grassa untuosa, cui si attribuiscono varie virtù medicamentose. Questa sostanza grassa vien poi utilizzata ancora per rendere più facile l'assorbimento delle pomate od unguenti, in quanto che in varie regioni di montagna non si fa un'unzione di qualche importanza senza che s'involga poi la parte unta con la lana sucida, poichè credesi appunto che essa ne faciliti l'assorbimento. E questa credenza ripete un'origine molto lontana.

« Il grasso della lana o lanolina, impiegata già dai medici arabi sotto il nome di *jufaratab* e dai greci sotto quello di *οισυπος*, prese dai latini l'appellativo *Oesyplus*, che venne quindi tradotto in isopo ed anche molto impropriamente in isopo umido. E fin da tempi remotissimi fu descritto il processo di una sua preparazione, processo mediante il quale si otteneva un prodotto non solo simile, ma, almeno in apparenza, molto preferibile a quello che ottiensì attualmente.

« Per preparare la lanolina od isopo impiegavasi, fin dai tempi di Dioscoride e di Plinio, della lana sucida, la quale veniva trattata con la radice dell'erba che si chiama lanaria (saponaria), e lavata con acqua calda in modo da spremene tutto il sudiciume. Quest'acqua sporca si metteva in un vaso a bocca larga ove si sbatteva vivamente fino a che avesse formato un'altissima schiuma, e vi si aggiungeva quindi dell'acqua salata e si lasciava in riposo finchè la schiuma erasi dispersa. Ciò fatto si raccoglieva la parte grassa che sopramontava sul liquido e si impastava con le mani sotto un zampillo di acqua salata, finchè ogni sporcizia fosse sparita e la massa avesse acquistato un bel color bianco splendente. Si depurava anche con successive fusioni

1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.