

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

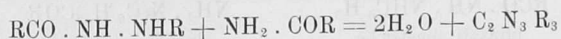
1894

Chimica. — Nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati (1).

Nota di GUIDO PELLIZZARI, presentata dal Socio PATERNÒ.

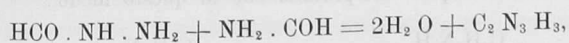
« Dopo le ricerche di Bladin sulla dicianfenilidrazina (2) che condussero alla scoperta dei composti triazolici e dopo gli studi di Andreocci sui derivati del pirrodiazolo (3) che portarono un largo contributo alla conoscenza di questa serie di sostanze, pochi altri lavori furono fatti su questo argomento. Soltanto nell'ultimo anno Bamberger e Guyter (4); Widman (5); E. Fischer e Müller (6) ottennero con nuove reazioni dei composti triazolici. Io (7) ho ottenuto i guanazoli, e in collaborazione col dott. Cuneo (8), l'urazolo; sostanze che devono considerarsi come derivati del triazolo. Fra tutte le reazioni studiate nessuna ha però fin qui condotto direttamente alla sintesi del triazolo o dei suoi derivati alchilici, e, se alcuni di essi furono preparati, non fu che in seguito a molteplici reazioni sopra i prodotti ottenuti coi diversi citati procedimenti.

« Un metodo diretto di sintesi del triazolo e dei suoi derivati e nello stesso tempo facile e speditivo, è dato dalla reazione che espongo in questa Nota e che consiste nell'azione delle idrazidi sopra le amidi

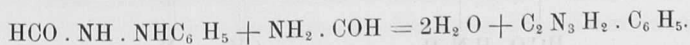


« Per ora non l'ho applicato che alla sintesi del *triazolo* e dell'*1-fenil-triazolo*; ma questi due esempi mi sembrano sufficienti per prevedere la estensione del metodo e per discutere il modo col quale la reazione si compie.

« Il triazolo si ottiene per azione della monofornilidrazide sulla formamide



e il feniltriazolo per l'azione della formilfenilidrazina sulla formamide



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

(2) Ber. 1885, p. 1549 e 2907; 1886, p. 2598 e seguenti annate.

(3) Ricerche eseguite nell'Istituto chimico di Roma nell'anno 1891-1892.

(4) Ber. 1893, p. 2385.

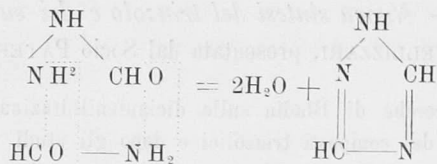
(5) Ber. 1893, p. 2612.

(6) Ber. 1894, p. 185.

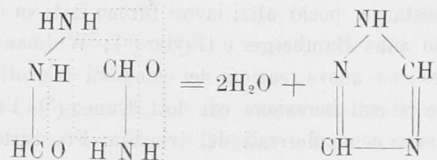
(7) Gazz. chim. it. 1891, p. 141 e 1894, fasc. VI.

(8) Annali di Chim. e Farmacologia 1894, fascicolo di maggio.

• La formazione del triazolo in questa reazione può essere interpretata secondo i due seguenti schemi:

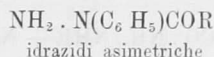
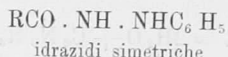


oppure

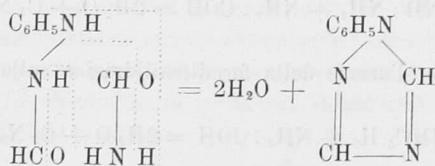


• La formazione dei C derivati, che spero si otterranno colle idrazidi e colle amidi derivanti dagli omologhi dell'acido formico, non potrebbe servire a risolvere la questione, ma quella degli N derivati per mezzo delle idrazine primarie, può subito far conoscere quale è l'andamento della reazione.

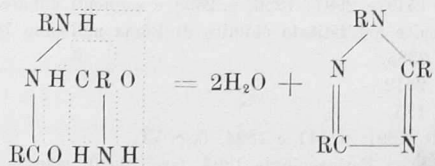
• Infatti le idrazine primarie, ad esempio la fenilidrazina, danno due specie di derivati coi radicali acidi



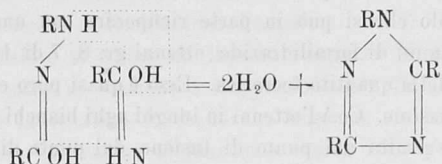
• Le prime che sono quelle ordinarie e che si ottengono cogli stessi metodi coi quali si formano le anilidi, possono reagire soltanto nel modo indicato nel secondo schema, mentre le asimetriche, che si ottengono dai cloruri dei radicali acidi sopra la sodio fenilidrazina, potrebbero solo reagire secondo il primo schema. La formazione quindi dell'1-feniltriazolo colla formilfenilidrazina ordinaria non può interpretarsi che in questo modo:



e perciò la reazione generale viene espressa così:



« Se per le amidi e per le idrazidi si vuole ammettere che possano agire anche secondo la forma tautomera ossidrilica, allora la reazione potrà esprimersi così



Azione della formilidrazide sulla formamide.

« La monoformilidrazide fu preparata secondo quelle brevi indicazioni date dal prof. Curtius⁽¹⁾ e che riassumono diversi lavori eseguiti dai suoi allievi sopra l'idrazina. La formilidrazide fu preparata dal sig. Schöfer e fonde a 54°. Ho aggiunto quindi a piccole porzioni, ed evitando il riscaldamento, l'etere formico alla quantità equimolecolare di idrato d'idrazina, e lasciata la miscela in riposo per un giorno, fu poi concentrata nel vuoto sull'acido solforico. Si ebbe così il prodotto in cristalli bianchi fusibili a 54° e per meglio assicurarmi che veramente era monoformilidrazide, fu fatto il seguente dosamento d'azoto.

gr. 0,1006 di sostanza fornirono 40,1 cc. d'Azoto a 21° e 750^{mm} corrispondenti a gr. 0,0467 di Azoto

	trovato per cento	calcolato per HCONH.NH ₂
N	46,69	46,60

« Quantità equimolecolari di formilidrazide e formamide, poste in un palloncino a distillazione frazionata, furono scaldate a bagno di rena. A leggero calore la sostanza solida si scioglie completamente e si ottiene un liquido omogeneo leggermente paglierino. Ben presto comincia a reagire e si ha sviluppo di vapor d'acqua e di ammoniaca.

« Non aumentando la temperatura, la reazione procede regolarmente e il termometro immerso nei vapori si mantiene verso 100°. Dopo una mezz'ora circa si aumenta la temperatura e la distillazione si compie, mentre il termometro segna temperature più elevate ed arriva a 260°. Allora si raccoglie separatamente il triazolo quasi puro che distilla, e bisogna anzi riscaldare il tubetto del matraccio, altrimenti solidificandosi l'ostruisce e si va incontro ad una rottura. Per ovviare a ciò si può fare la reazione in una stortina, ma allora le indicazioni del termometro non sono così giuste come con un palloncino. Durante la distillazione il liquido bollente acquista una tinta sempre più scura, e alla fine si separa un po' di sostanza solida color marrone che rimane nel matraccio e produce qualche sussulto. Il liquido che distilla avanti 260°

(1) Ber. 1893, p. 403.

ha dapprima reazione alcalina per l'ammoniaca che si forma, poi acquista reazione acida, probabilmente per un po' di acido formico, e quindi nuovamente ritorna alcalina per nuova quantità d'ammoniaca, contiene anche una certa quantità di triazolo che si può in parte recuperare con una seconda distillazione. Da 15 grammi di formilidrazide ottenni gr. 8,7 di triazolo, che corrisponde al 50 % della quantità teoretica. Esso è quasi puro e per sublimazione si può avere purissimo. Così l'ottenni in lunghi aghi bianchi fs. a 120-121°. La sua identificazione risulta dal punto di fusione, dal punto di ebullizione, dalla proprietà di sublimarsi a bassa temperatura, dalla grande solubilità nell'acqua e nell'alcool da cui però cristallizza in lunghi aghi; anche dall'acqua si può ottenere in grossi prismi lunghi circa un centimetro.

« La soluzione acquosa dà i noti precipitati col nitrato d'argento, col cloruro mercurico e col solfato di rame:

gr. 0,930 di sostanza dettero 49,4 cc. d'Azoto a 25°,5 e 750^{mm} corrispondenti

a gr. 0,0568 d'Azoto

e su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2 N_3 H_3$
N	61,07	60,87

« In questa azione della formilidrazide sulla formamide avvengono certamente delle reazioni secondarie, e a ciò è dovuta la produzione di ammoniaca che si nota fin da principio della reazione. Già per se stessa ciascuna di queste due sostanze scaldata si decompone; ma è ancora probabile che possano reagire in un altro senso, e cioè dare diformilidrazide eliminando appunto ammoniaca. Ho tralasciato di fare delle ricerche in proposito per non entrare nel campo di studio del prof. Curtius e dei suoi allievi. Benchè il rendimento ottenuto sia molto soddisfacente, ho speranza che possa aumentare modificando le condizioni dello esperimento. Stabilita così la reazione s'intende come si ottenga del triazolo anche partendo da altre sostanze, che reagendo fra loro si trasformino in formilidrazide e formamide. Così ad esempio l'ho ottenuto coll'idrato o col monocloridrato di idrazina e formamide (2 mol.), oppure col formiato ammonico (2 mol.). Si ottiene anche col monocloridrato di idrazina (1 mol.), cloruro ammonico (1 mol.) e formiato sodico (2 mol.).

« Però in tali modi le reazioni secondarie hanno un più ampio sviluppo e quindi il rendimento del triazolo è minore.

Azione della formilfenilidrazide sulla formamide.

« La formilfenilidrazide fu ottenuta la prima volta da me per azione della fenilidrazina sulla formamide (1), ma dovendone preparare una certa quantità, ho preferito di fare agire l'etere formico sulla fenilidrazina, giacchè si ha subito un prodotto puro ben cristallizzato fusibile a 145°.

« Per la preparazione del feniltriazolo è utile prendere un eccesso di for-

(1) Gazz. chim. it. 1886, pag. 200.

mamide, giacchè poi si separa facilmente e il rendimento del prodotto è maggiore che colle quantità calcolate.

« Parti eguali di formilfenilidrazide e formamide furono scaldate a bagno di rena in un palloncino a distillazione frazionata.

« A leggero calore si forma un liquido omogeneo un po' colorato in rosastro che presto entra in reazione sviluppando vapor d'acqua e ammoniaca. Si lascia compiere la reazione in modo che essa non sia troppo vivace, ed il termometro immerso nel vapore si mantiene così a 100° per circa mezz'ora, poi si aumenta la temperatura e si completa la distillazione, mentre nel palloncino non rimane che un po' di materia pastosa e scura. Benchè si possa subito separare fra 260 a 270° una gran parte di feniltriazolo, ho trovato più conveniente non tener conto delle varie porzioni che distillano alle diverse temperature, ma raccogliere invece tutto insieme il distillato e quindi in un imbuto a rubinetto sbatterlo con acqua ed etere. Si separa il liquido acquoso che contiene ammoniaca, formiato ammonico e formamide, e nell'etere rimane il feniltriazolo e un po' d'anilina. Si dissecca la soluzione eterea con qualche pezzetto di cloruro di calcio, e quindi si distilla in un palloncino a distillazione frazionata.

« Dopo che l'etere è passato il termometro, si arresta per un po' di tempo fra 180-190° ed allora distilla l'anilina; quindi sale a 266° circa ed allora passa il feniltriazolo puro che dopo poco si rapprende in una massa cristallina. La porzione che distilla avanti 266° si rettifica un'altra volta, e così si ricava un altro poco di prodotto. Da 20 grammi di formilfenilidrazina ottenni 14 grammi di feniltriazolo ossia circa il 70 per %. Una certa quantità di feniltriazolo però passa sempre coi vapori di anilina e quindi il rendimento è certamente superiore a quello surriferito.

« Il feniltriazolo ottenuto mostra tutte le caratteristiche descritte dall'Andreocci. Fonde a 47°, distilla col vapor d'acqua, è solubilissimo nei comuni solventi fuori che nell'acqua. Sciolto nell'acido cloridrico dà col cloruro di platino un cloroplatinato che ha le proprietà già conosciute.

« *Cloroplatinato di feniltriazolo* $(C_8 H_7 N_3 HCl)_2 Pt Cl_4$ cristallizzato dall'acido cloridrico concentrato e fumante si ottenne in aghi color rosso-arancio contenenti due molecole di acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Tenuto a 180° fino a peso costante si trasforma in una polvere gialla e la perdita di peso corrisponde a 2 molecole di acido cloridrico. gr. 0,5319 di cloroplatinato seccato all'aria persero a 100° gr. 0,0259 di acqua e a 180° la perdita di peso fu di gr. 0,0787. Calcinato dette gr. 0,1400 di Platino:

trovato per cento	calcolato per $(C_8 H_7 N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 \cdot 2H_2 O$
$2H_2 O = 4,86$	4,90
$2H_2 O + 2HCl = 14,79$	14,80
Pt = 27,66	27,85

« Questo cloroplatinato bollito per poco tempo coll'acqua, come già descrisse l'Andreocci, si trasforma in una polvere gialla voluminosa insolubile, la quale corrisponde alla formula $(C_8 H_7 N_3)_2 Pt Cl_4$ e nel liquido acquoso fu riscontrato l'acido cloridrico col nitrato d'argento.

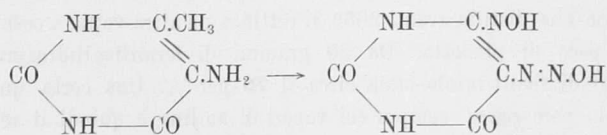
gr. 0,3064 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,095 di Platino

	trovato	calcolato per $(C_8 H_7 N_3)_2 Pt Cl_4$
Pt	31,00	31,07

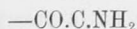
« Intendo proseguire lo studio dell'azione delle idrazidi sulle amidi onde ottenere altri derivati del triazolo, ed ho anche intraprese delle reazioni fra le idrazidi per ottenere in un modo analogo dei composti tetrazinici ».

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sopra l'amminouracile e sopra l'amminoacetone.* Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

« In un lavoro pubblicato lo scorso anno ⁽¹⁾ ha accennato al fatto scoperto da Behrend ⁽²⁾ che l'amminometiluracile, per azione dell'acido nitroso dà un composto diazoico



ed ho fatto rilevare come probabilmente questo comportamento del gruppo amminico dipenda dalla presenza della catena



contenuta nella molecola di questa sostanza ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, 23 II, 345.

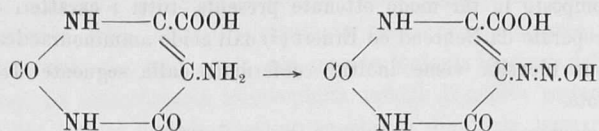
⁽²⁾ Liebig's Annalen, 245, 213.

⁽³⁾ Recentemente Philipps (Chem. Zeit. 1894, 642) e Marckwald (Ber. Berichte 27, 1317) hanno studiata l'azione dell'acido nitroso sopra alcune amminopiridine da essi preparate.

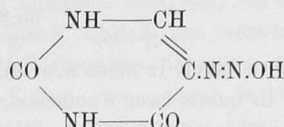
Dai risultati delle sue ricerche Philipps conclude che « le amminopiridine ed i derivati delle stesse, al pari delle ammine della serie alifatica, non sono in grado di dare diazocomposti stabili ».

Questo fatto interessante porta un nuovo appoggio alle mie vedute; il residuo piridico infatti è sprovvisto di carattere negativo.

« Anche l'acido amminouracilcarbonico si comporta in modo analogo, e per azione dell'acido nitroso dà il corrispondente diazocomposto

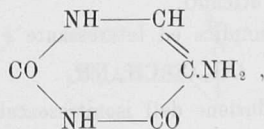


Questo acido, nelle opportune condizioni, può perdere una molecola di anidride carbonica per dare il diazouracile (1)



Siccome però nell'acido amminouracilcarbonico c'è la presenza di un carbossile e dal metilamminouracile si ottiene l'ossima di un diazo composto, così la trasformazione in questi casi non è netta e diretta, e la reazione si potrebbe interpretare in vario modo.

« Era quindi da vedersi se la mia ipotesi era vera, se anche l'*amminouracile* stesso, per il solito trattamento, potesse venir trasformato nel derivato diazoico corrispondente. Anche questo composto contiene infatti il gruppo caratteristico $\text{—CO.C.NH}_2\text{—}$:



e perciò era da aspettarsi che da questa sostanza si dovesse ottenere lo stesso diazocomposto che si può avere dall'acido diazouracilcarbonico, per eliminazione di anidride carbonica.

« Io sono partito, secondo le indicazioni date da Behrend, dall'etere uramidocrotonico, che si ottiene condensando l'urea con l'etere acetacetico. Questo etere venne trasformato nel metiluracile dal quale, per trattamento con acido nitrico e solforico concentrati, ebbi il nitrouracile. Il nitroderivato venne in seguito trasformato nell'amminoderivato per riduzione con stagno ed acido cloridrico.

« L'amminouracile in tal modo ottenuto venne disciolto nella voluta quantità di acido cloridrico diluito, e la soluzione neutra venne trattata con soluzione acquosa e concentrata di nitrito sodico, avendo cura di raffreddare.

(1) Liebig's Annalen, 258, 358

Dopo qualche istante si separa un precipitato rossastro cristallino, che viene purificato ricristallizzandolo con precauzione dall'acqua bollente.

« Il composto in tal modo ottenuto presenta tutti i caratteri del diazouracile preparato da Behrend ed Ernert⁽¹⁾ dall'acido amminouracilcarbonico.

« La sua identità viene inoltre confermata dalla seguente determinazione di azoto.

gr. 0,1770 diedero c. c. 53 di azoto a 15° e 760^{mm}.

« In 100 parti :

	trovato	calcolato per C ₄ H ₄ N ₄ O ₂
N	35,64	35,89.

« Questo risultato prova perciò in modo non dubbio che la presenza del gruppo carbonilico, anche in questo caso, è sufficiente ad imprimere al residuo amminico la facoltà di trasformarsi nel residuo diazoico. Questo esempio presenta inoltre uno speciale interesse, giacchè dimostra che nel caso in cui il carbonio, cui è unito al gruppo amminico, sia sprovvisto di atomi d'idrogeno, il gruppo diazoico esiste a catena aperta

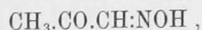


Per dare alle mie vedute un carattere di maggior generalità ho intrapreso lo studio del comportamento di altre chetoammine rispetto all'azione dell'acido nitroso. Sebbene queste ricerche sieno appena incominciate, tuttavia accennerò brevemente ad alcuni risultati i quali non lasciano dubbio veruno sulla natura dei prodotti da me ottenuti.

« Una chetoammina semplice ed interessante è l'*amminoacetone*

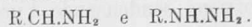


che io ho preparato per riduzione dell'isonitrosoacetone



(¹) Liebig's Annalen, 258, 358,

(²) Si comprende però facilmente che si potranno ottenere diazocomposti a catena aperta anche da taluni amminoderivati della forma



Per gli amminoderivati della prima forma, ancora non sono conosciuti esempi di questo genere. È noto però, dalle belle ricerche di Thiele, che l'amminoguanidina $\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ NH \end{matrix} \diagup C.NH.NH_2$ per azione dell'acido nitroso, in soluzione nitrica, dà il nitrato di diazoguanidina $\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ NH \end{matrix} \diagup C.NH.N:N.NO_3$, in cui il gruppo diazoico è a catena aperta. Ma quando si tratta il nitrato di diazoguanidina con i sali di acidi deboli (carbonati o acetati), oppure con soda, allora la catena si chiude per formare composti anidrici (acido azotidrico ed acido aminotetrazotico). Lo stesso vale probabilmente per tutti quei derivati diazoici (a catena aperta) che conservano ancora sufficienti proprietà basiche per poter venir salificati dagli acidi forti. Questo comportamento si potrebbe anche spiegare in altro modo. Ricordando

seguendo il metodo da me proposto lo scorso anno. Il cloridrato in tal modo ottenuto è identico a quello descritto da Gabriel e Pinkus (1).

« Il cloridrato dell'amminoacetone venne lasciato per molto tempo nel vuoto sopra la calce, affine di eliminare quasi completamente l'eccesso di acido cloridrico, che esso perde con grande lentezza in causa della sua forma sciropposa. La straordinaria igroscopicità infatti di questa sostanza e la difficoltà, o per meglio dire la quasi impossibilità di averla pura (finora non si è potuta analizzare) rendono difficile lo studio di queste reazioni.

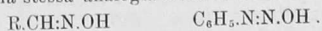
« Alla soluzione del cloridrato dell'amminoacetone nella minor possibile quantità d'acqua, in un imbuto a chiavetta, venne aggiunto etere ed alcuni pezzetti di ghiaccio e quindi trattata con soluzione concentrata di nitrito sodico. Si agita allora sollecitamente dopo aver aggiunto qualche goccia di acido solforico diluito. L'etere viene quindi lavato con carbonato sodico, e quindi, dopo averlo seccato, si evapora nel vuoto.

« Rimane un olio giallo, dotato di odore speciale, e che per azione dell'acido cloridrico si decompone con viva effervescenza. Per azione dell'acido bromidrico si decompone del pari con sviluppo d'azoto, cessato il quale si nota l'odore pungente e caratteristico del bromoacetone.

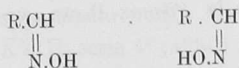
« In causa della piccola quantità di sostanza di cui io potevo disporre, non ho potuto studiare ulteriormente queste reazioni nè i prodotti che in tal modo si formano. Tale comportamento però dimostra che con tutta probabilità anche in questo caso si ottiene un composto diazoico, che altro non potrà essere che il *diazoacetilmetano* (monochetazometilgliossal):



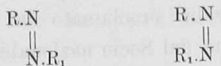
il parallelismo, da me rilevato l'anno scorso, fra i derivati dell'acido nitroso e quelli del diazobenzolo, è chiaro che la stessa analogia sussiste anche fra le ossime ed il diazobenzolo:



E siccome le ossime possono esistere nelle due forme stereoisomere



si potrebbe ammettere che lo stesso valga anche per i derivati dei diazocomposti:

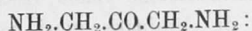


Nei composti diazoici della seconda forma dovrebbe essere maggiore la tendenza di anidrificarsi fra il gruppo R ed il residuo R₁.

Sopra queste considerazioni ritornerò a suo tempo.

(1) Berl. Berichte, 27, 2197.

Come era prevedibile, la reazione procede diversamente quando si sottoponga ad analogo trattamento il cloridrato del *diamminoacetone*



Questa sostanza è stata preparata la prima volta da Rügheimer; io però l'ho ottenuta seguendo le indicazioni di Gabriel e Posner per riduzione del diisnitrosoacetone.

« Trattando il cloridrato del diamminoacetone con nitrito sodico e quindi acidificando con una goccia di acido acetico diluito, improvvisamente avviene un copiosissimo sviluppo di azoto. In questo caso, finora, non mi è stato possibile di avere un composto diazoico. Questo fatto, come ho accennato, si poteva prevedere. Nel diamminoacetone infatti vi sono due gruppi amminici, disposti simmetricamente rispetto al carbonile. L'azione positiva dell'uno compensa il carattere negativo del gruppo carbonilico, e perciò questa sostanza si comporta rispetto all'acido nitroso come le ammine a residui positivi od indifferenti.

« In un'altra comunicazione descriverò dettagliatamente i prodotti che si ottengono dall'amminoacetone ».

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria I, per l'*Astronomia*: TACCHINI PIETRO.

Fu eletto Corrispondente:

Nella Categoria II, per la *Chimica*: PICCINI AUGUSTO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria II, per la *Fisica*: ROWLAND ENRICO; per la *Chimica*: VON BAEYER ADOLFO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: PRESTWICH GIUSEPPE e HALL GIACOMO.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 17 luglio 1894; le nomine del Socio nazionale e dei Soci stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

P. B.