

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

**Fisica.** — *Sopra la forza elettromotrice di alcuni sistemi di pile a concentrazione e di pile Rame-Zinco con solventi organici.* Nota preliminare di ROBERTO SALVADORI, presentata dal Corrisp. NASINI.

**Fisica terrestre.** — *Confronti degli strumenti magnetici italiani con quelli degli osservatori di Parc Saint-Maur e di Kew.* Nota di LUIGI PALAZZO, presentata dal Socio TACCHINI.

**Chimica fisica.** — *Di una modificazione al pimometro di Sprengel.* Nota di A. MINOZZI, presentata dal Corrisp. NASINI.

Queste Note saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sulla preparazione di alcune idrazidi e sui loro prodotti di trasformazione* (1). Nota di GUIDO PELLIZZARI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Le idrazidi degli acidi organici furono ottenute da Curtius e dai suoi scolari partendo dall'idrato di idrazina (2) il quale si ha in commercio a prezzo molto elevato e in soluzione diluita, e per prepararlo si richiedono cure ed apparecchi speciali.

In seguito alle mie ricerche sulla sintesi dei composti triazolici (3) nonché su quelli tetrazolinici (4), m'occorsero varie idrazidi e per alcune son riuscito ad ottenerle direttamente dal solfato di idrazina, che è il preparato che più comunemente si trova nei laboratori, e qui rendo conto di tali metodi di formazione ed anche sommariamente di alcuni prodotti ottenuti dalle idrazidi per azione del calore.

*Preparazione della dibenzoilidrazide.* — Era stata ottenuta per azione prolungata dell'etere benzoico sopra il derivato monobenzoilico. Io sono riuscito

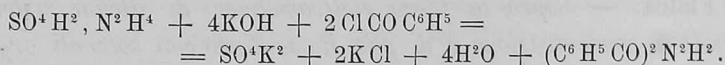
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Genova.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 50, pag. 275.

(3) Gazzetta chim. it. 1894, parte II, pag. 222 e 1896, parte II, pag. 413.

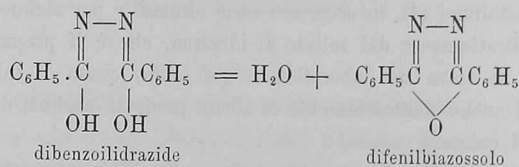
(4) Gazzetta chim. it. 1896, parte II, pag. 430.

a prepararla dal solfato di idrazina in pochi minuti, pura e con rendimento quasi teorico, secondo la seguente equazione:



Il solfato di idrazina (1 mol.) si scioglie prima nella potassa diluita (4 mol.) quindi si aggiunge il cloruro di benzoile e si agita; così il prodotto si separa in grumi bianchi e il rendimento è del 90 %. Cristallizzata dall'alcool si ottiene in lamelle bianche fus. a 238°. Ottenuta dall'etere benzoico si purifica più difficilmente e perciò Curtius e Struve dettero per punto di fusione 233° (1). Col presente metodo si ottiene greggia fusibile già a 235°.

*Trasformazione della dibenzoilidrazide in difenilbiazossolo.* — Gr. 15 di dibenzoilidrazide furono scaldati a bagno di rena in un palloncino a distillazione verso 280° per 6 ore. Tolto il bulbo del termometro dalla miscela e tenuto nel vapore si seguì a scaldare, finchè non si vide salire la temperatura rapidamente oltre i 300°. Distilla così un po' d'acqua, insieme a piccole quantità di materia oleosa di forte odore di mandorle amare. Nel palloncino rimane un liquido scuro che ancora caldo si versa in una capsula e si rapprende in una crosta verde, che fu sciolta in alcool e decolorata col carbone animale. Il prodotto principale che si ricava è il difenilbiazossolo che si separa in lamine splendenti fusibili a 140° e se ne ottennero circa 8 gr. Separai inoltre una piccolissima quantità di prodotto pochissimo solubile e nelle acque madri trovai circa mezzo grammo di difenil(3.5)triazolo, che separai sciogliendolo in potassa e riprecipitandolo coll'acido cloridrico. Il difenilbiazossolo era già stato ottenuto prima da Günter (2) e poi da Pinner (3) con reazioni assai differenti da questa. La reazione avvenuta consiste nella eliminazione di una molecola di acqua dalla dibenzoilidrazide, e l'interpretazione riesce chiarissima se si considera la dibenzoilidrazide secondo la sua formula ossidrilica:



Questa reazione può certamente essere generalizzata per la produzione di altri biazossoli.

(1) Journ. f. prakt. Chem. 50, pag. 299.

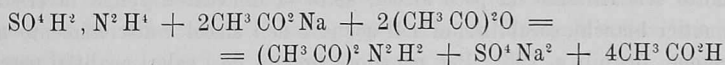
(2) Berichte, 1889, pag. 592 e Annali di Liebig, 252, pag. 44.

(3) Annali di Liebig, 297, pag. 221.

Il difenilbiazossolo bollito a lungo con acido cloridrico, dà acido benzoico e cloridrato di idrazina; colla potassa acquosa non si decompone, mentre colla potassa alcoolica si scinde e si ottiene il sale potassico della dibenzolidrazide.

*Preparazione della diacetilidrazide.* — Per azione dell'etere acetico sull'idrato di idrazina era stata ottenuta la monoacetilidrazide. Per ottenere il derivato diacetilico, non ancora descritto, ho provato a scaldare la monoacetilidrazide a 180°, ma ottenni invece la dimetiltetrazolina; neppure si ottiene questo derivato diacetilico facendo agire l'etere acetico sopra il monoderivato, per molte ore a ricadere, oppure a 150° in autoclave. Sono riuscito nell'intento per azione dell'anidride acetica sopra la monoacetilidrazide: la reazione avviene con sviluppo di calore e perciò è bene aggiungere l'anidride a poco a poco e fino a tanto che sia in piccolo eccesso. Il prodotto si cristallizza dall'alcool e si ottiene in aghi sottili fusibili a 140°. Se l'alcool è un po' acquoso allora si può avere con acqua di cristallizzazione in lamine incolore trasparenti, le quali fondono fra 80° e 100° e perdono l'acqua di cristallizzazione facilmente nella stufa, ed allora diventano opache e fondono a 140°.

Un metodo più comodo di preparazione della diacetilidrazide, consiste nel fare agire l'anidride acetica sopra una miscela di solfato di idrazina e acetato sodico secco secondo la seguente equazione:



Gr. 20 di solfato di idrazina mescolati intimamente con gr. 25,2 di acetato sodico secco furono scaldati per un'ora a 100°, quindi a freddo, e a poco a poco si aggiunsero gr. 31,4 di anidride acetica; la quale reagisce energicamente. Poi si scalda ancora un poco a 100° e si estrae con alcool: la soluzione concentrata si tira a secco a b. m. per scacciare tutto l'acido acetico e lascia come residuo cristallino la diacetilidrazide. Il rendimento è teorico. Cristallizzata dall'alcool forte si ha in cristalli anidri fus. a 140°; dall'alcool acquoso si può ottenere cristallizzata in lamine trasparenti che contengono acqua.

gr. 0,8013 di diacetilidrazide in lamine trasparenti perdettero gr. 0,1085 di acqua;

	trovato %	calc. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$
H <sup>2</sup> O	13,54	13,42

gr. 0,1782 di sostanza anidra dettero 38,2 cc. di azoto a 26° e 754 mm.;

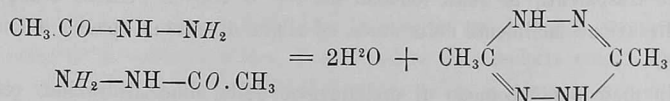
	trovato %	calcolato
N	24,30	24,13

*Preparazione della diformilidrazide.* — Era stata ottenuta per azione di due molecole di etere formico sull'idrato di idrazina. Io la preparai per azione del solfato di idrazina sul formiato sodico secco.



Gr. 15 di solfato di idrazina in polvere finissima furono triturati in un mortaio con gr. 15,7 di formiato sodico secco; in questa operazione la miscela si inumidisce; scaldata a 100°, diventa dapprima pastosa e dopo un'ora rimane una massa solida granulosa. Il prodotto estratto con alcool caldo cede la diformilidrazide formatasi, la quale si ottiene per concentrazione della soluzione. Da questa operazione se ne ricavarono gr. 8,6 che rappresentano un rendimento di circa 77 %.

*Azione del calore sulla monoacetilidrazide.* — La monoacetilidrazide per riscaldamento elimina acqua e si trasforma in dimetiltetrazolina. La reazione può esprimersi col seguente schema:



Gr. 15 di acetilidrazina furono scaldati a 180-190° per circa 8 ore. Il prodotto cristallizzato da poco alcool, dette la dimetiltetrazolina in cristalli prismatici bianchi, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool e discretamente nell'acetone, fusibili a 196°. Per maggiore brevità do i valori analitici percentuali omettendo le pesate:

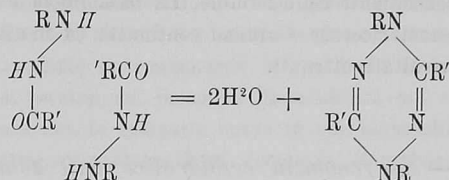
	trovato	calcolato per C <sup>4</sup> N <sup>4</sup> H <sup>8</sup>
C	43,12	42,85
H	7,26	7,14
N	50,00	50,00

Met. ebull. Peso mcl. 118 — 116,8 — 117,3      112 —

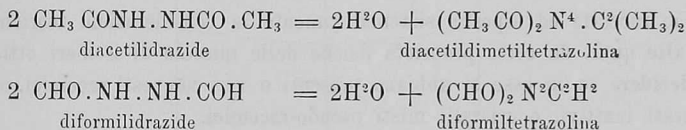
Fu ottenuto il cloridrato, il solfato e il cloroplatinato, il quale bollito a lungo in soluzione acquosa subisce la reazione di Anderson. La dimetiltetrazolina bollita con anidride acetica, dà facilmente il derivato monoacetilico fus. a 163°; con una certa difficoltà si ottiene il derivato diacetilico.

*Azione del calore sopra la diacetil- e diformilidrazide.* — La diacetilidrazide come la diformilidrazide, in luogo di reagire di preferenza nel senso stesso della dibenzoilidrazide, hanno fornito invece come prodotto principale dei composti tetrazolinici. Si eliminano cioè due molecole d'acqua fra due molecole di idrazide. Può essere che in parte formino anche composti diazosolici, ma per ora non sono riuscito a separarli.

La sintesi della *c* dimetiltetrazolina e della tetrazolina dalla diacetil e diformilidrazide è da paragonarsi colla formazione dalla *n* difeniltetrazolina da me ottenuta per riscaldamento della formilfenilidrazina (Gazz. chim. it. 1896, parte II, pag. 430) e possono queste reazioni esprimersi col seguente schema generale:



in cui R può rappresentare un radicale alcoolico come anche acido ed R' l'atomo d'idrogeno del formile o il CH<sup>3</sup> dell'acetile. Nel caso presente, dunque, si formerebbe dapprima la diacetildimetiltetrazolina e la diformiltetrazolina:



I quali derivati nella reazione stessa in parte si saponificano coll'acqua che si forma. Se il prodotto ottenuto si saponifica completamente con un acido diluito, si ha come risultato finale rispettivamente la dimetiltetrazolina e la tetrazolina.

La diacetilidrazide fu scaldata a 180-190° per circa 8-10 ore: si elimina acqua e acido acetico e il prodotto sciropposo che rimane sciolto in poco acetone dà dei bellissimi cristalli prismatici, che seccati alla stufa fondono a 163° e rappresentano la monoacetildimetiltetrazolina identica a quella ottenuta per azione non prolungata dell'anidride acetica sulla dimetiltetrazolina

	trovato	calcolato per (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> N <sup>4</sup> HC <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
N	36,20	N = 36,36

Trattata con acido solforico diluito a caldo, dà acido acetico che distilla col vapor d'acqua, e togliendo poi l'acido solforico colla barite si ricava la dimetiltetrazolina, la quale si può ottenere subito dal prodotto della reazione collo stesso trattamento con acido solforico. Dunque nel caso speciale, almeno in massima parte, uno degli acetili si è saponificato nella reazione stessa coll'acqua sviluppata.

La diformilidrazide scaldata per 7-8 ore a 160° circa svolge acqua e acido formico; il prodotto è costituito da un siroppo dal quale non sono riuscito ad ottenere nessun prodotto cristallizzato, all'infuori di una piccola quantità di sostanza poco solubile in alcool fus. a 263° che rappresenta un prodotto

secondario (1). La parte principale della reazione è non cristallizzabile, fatta bollire a ricadere con acido cloridrico, sviluppa acido formico, e tirando a secco la soluzione e il residuo cristallizzandolo dall'alcool, si ottiene il cloridrato di tetrazolina in belle lamine trasparenti fus. a 150°. Forma un cloroplatinato che dà facilmente la reazione di Anderson. Questi sali analizzati dettero numeri concordanti colle formule. La base libera non è stata ancora separata. Le presenti ricerche verranno continuate ed in altro periodico darò il resoconto dei risultati ottenuti.

**Chimica.** — *Sui fenomeni criodratrici nelle soluzioni degli isomeri enantiomorfi.* Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una recente interessante pubblicazione di H. W. Bakkuis-Roozeboom (2) vengono raccolte ed esposte sistematicamente le considerazioni teoriche, in base alle quali da certe proprietà fisiche delle miscele di isomeri ottici si può decidere se in esse si abbiano presenti o veri composti racemici, o conglomerati inattivi, o cristalli misti pseudo-racemici.

L'utilità di questo lavoro ed i servizi che esso potrà rendere alla chimica organica sono notevoli, poichè a considerazioni più o meno empiriche potranno essere sostituiti ragionamenti strettamente rigorosi basati sulla regola delle fasi.

Fra le proprietà fisiche che possono essere utilizzate come criterio per decidere le questioni suesposte, vengono applicate da Roozeboom la solubilità ed i punti di fusione. Vi sono però altri fenomeni che a questi strettamente si connettono e che possono pure utilmente servire come criterio in simili casi. Sono questi i fenomeni criodratrici.

In un mio precedente lavoro (3) ho dimostrato come l'andamento delle curve di saturazione (congelamento o solubilità) nelle miscele binarie, e quello delle curve criodratriche nelle miscele ternarie corrispondenti, siano perfetta-

(1) Questa sostanza corrisponde per i risultati analitici e pel peso molecolare, determinato col metodo ebulliscopico, alla formula  $C^4N^4H^4$  e sembra essere un derivato tetrazolinico. Tra i prodotti secondari della reazione si trova pure del triazolo, la cui formazione ben si spiega tenuto conto di un po' d'ammoniaca che si ha nel riscaldamento della diformilidrazide. Prendo occasione da questa Nota per annunciare che, seguitando le mie ricerche sulla sintesi dei triazoli per azione delle idrazidi sulle amidi, ho già ottenuto il trifeniltriazolo; il *c* difetiltriangolo; i due *n* fenil-*c* metiltriazoli ed i non ancora conosciuti *c* feniltriazolo f. 117°; il *c* dimeniltriazolo f. 140°, b. 268°; l'*n* fenil-*c* dimetiltriazolo f. 43° b. 281°, e l'*n* feniltriazolo simmetrico f. 119°.

(2) Berl. Berichte XXXII, 537.

(3) Atti di questa Accademia, 1898, 2° sem. 198; Gazz. chim. ital. XXVIII, II, 508.