



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze morali, storiche e filologiche

Estratto dal vol. VII^o. 2^o Semestre, fasc. 12 — Seduta del 20 dicembre 1891.

S I N T E S I
DELL'ACIDO (1)FENIL(3)CARBO-PIRRODIAZOLICO
DEL (3)METIL-PIRRODIAZOLO

DELL'ACIDO (3)CARBO-PIRRODIAZOLICO E DEL PIRRODIAZOLO LIBERO

NOTA PRELIMINARE

DI

AMERICO ANDREOCCI



R. ACCADEMIA DEI LINCEI	
Concorso al PREMIO	<i>Neale</i>
Per	<i>Calchirivia</i>
Scadenza	<i>31 Dic.</i> 1891
N ^o	<i>447</i>
R. MA	

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

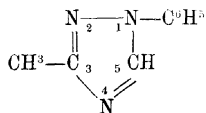
PROPRIETA' DEL CAV. V. SALVICCI

1891

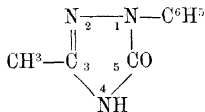
LIBRARY OF THE
ACADEMY OF SCIENCES
AND ARTS
OF THE UNITED STATES
OF AMERICA
WASHINGTON, D. C.

Chimica. — *Sintesi dell'acido (1)fenil(3)carbo-pirrodiazolico, del (3)metil-pirrodiazolo, dell'acido (3)carbo-pirrodiazolico e del pirrodiazolo libero.* Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCHI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

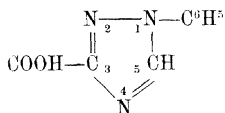
« L'(1)fenil(3)metil-pirrodiazolo



da me ottenuto (1) per l'azione del pentasolfuro di fosforo sull'(1)fenil (3)metil(5)pirrodiazolone (2), rappresentato dalla formola seguente:

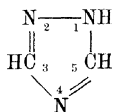


quando viene ossidato con permanganato potassico, in soluzione alcalina, si trasforma nell'acido (1)fenil(3)carbo-pirrodiazolico,



il quale è identico all'acido fenil-carbo-triazolico, che fu ottenuto da Blandin per eliminazione di un carbossile dall'acido bicarbo-fenil-triazolico (3), e più tardi per saponificazione del fenil-cian-triazolo (4).

« L'identità delle due sostanze dimostra evidentemente come i miei composti pirrodiazolici e quelli triazolici di Blandin, sieno i derivati di uno stesso nucleo carbo-azotato, che ha la seguente struttura:



e che si può chiamare *pirrodiazolo* o *triazolo*.

(1) Questi Rendiconti, vol. VI, 2^o sem. p. 212.

(2) " " " V, " " 115.

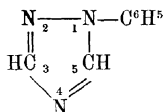
(3) Berichte 1890, p. 1812.

(4) " " " 3785.

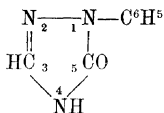
« Però sulla costituzione dell'acido sopra menzionato, resta a chiarsi la posizione del carbossile, poichè il Blandin gli assegnò quella 5, mentre io ho ragioni e fatti sufficienti per dimostrare che esso si trova nella posizione 3.

« Non credo qui opportuno ripetere le discussioni che ho già fatto in proposito nella mia Memoria sui *Derivati pirrodiazolici*, Memoria, che fra poco apparirà nel 1° volume degli Annali dell'Istituto Chimico di Roma.

« L'acido (1)fenil(3)carbo-pirrodiazolico perde per l'azione del calore l'anidride carbonica del carbossile e si trasforma nell'(1)fenil-pirrodiazolo, corrispondente alla formola

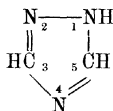


il quale è identico al fenil-pirrodiazolo, che io aveva già ottenuto ⁽¹⁾ coll'azione del pentasolfuro di fosforo sull'(1)fenil (5)pirrodiazolone ⁽²⁾.



« Senza dubbio il fenil-pirrodiazolo è identico al fenil-triazolo ottenuto da Blandin ⁽³⁾, per riscaldamento del suo acido fenil-carbo-triazolico, perchè come ho già fatto rilevare, tale acido ed il mio acido fenil-pirrodiazol-carbonico sono una sola sostanza. Non posso però addurre altri fatti allo scopo di dimostrare questa identità, perchè il Blandin, per difetto di materiale non ha nè studiato, nè purificato il fenil-triazolo ma l'ha soltanto descritto come un olio; mentre quando è puro, è solido, ben cristallizzato, fonde a 47° e bolle a 266°.

« Ho voluto ossidare energicamente il (1)fenil(3)metil-pirrodiazolo, onde distruggere il fenile ed il metile ed arrivare così al pirrodiazolo libero:



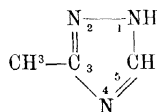
« Ora ossidando il fenil-metil-pirrodiazolo suddetto con permanganato in soluzione acida, il metile resta inalterato, mentre che il fenile brucia

(1) Questi Rendiconti, vol. VI, 2° sem. p. 212.

(2) Loco citato p. 210.

(3) Berichte 1890, 1812.

completamente trasformandosi in anidride carbonica ed acqua e così si viene ad ottenere il metil-pirro diazolo:



« Questa ossidazione è assai singolare perchè non vi sono altri esempi di combustione completa del fenile nei derivati fenilati di nuclei carbo-azotati; soltanto il Pechmann (1) nell'ottenere l'osotriazolo libero, potè distruggere il fenile dell'acido fenil-osotriazol-carbonico con permanganato potassico in soluzione alcalina, solo quando lo ebbe reso meno resistente sostituendone un atomo d'idrogeno con un gruppo NH².

« La genesi del metil-pirro diazolo è importante, poichè è quella del primo derivato pirrodiazolico o triazolico, che non contenga il fenile, od altro radicale della serie aromatica.

« Speri dopo questi risultati di arrivare al pirrodiazolo libero per mezzo dei tre processi seguenti:

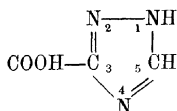
« a) ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina del (3)metil-pirro diazolo;

« b) ossidazione dell'acido (1)fenil(3)carbo-pirro diazolico con permanganato in soluzione acida;

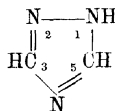
« c) ossidazione dell'(1)fenil-pirro diazolo con permanganato in soluzione acida.

« Coi primi due processi dovrei avere l'acido pirrodiazol-carbonico, dal per eliminazione del carbossile dovrei ottenere il pirrodiazolo libero, e coll'ultimo direttamente il pirrodiazolo.

« Intanto ho già ossidato il (3)metil-pirro diazolo ed ho ottenuto l'acido (3)carbo-pirro diazolico



il quale perde facilmente anidride carbonica e dà il pirrodiazolo,



« Ho pure ottenuto per ossidazione dell'(1)fenil-pirro diazolo il pirrodiazolo.

(1) Annalen, vol. CCLXII, pag. 317.

« L'acido (1)fenil(3)carbo-pirro diazolo, $C^8H^5N^3-COOH$ ottenuto per ossidazione dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo con permanganato potassico in soluzione alcalina è identico all'acido (1)fenil(5)carbo-triazolico di Blandin perchè come questo:

- « 1° cristallizza in aghi fusibili a 183-184°;
- « 2° al punto di fusione perde il CO^2 del carbossile;
- « 3° è poco solubile nell'acqua fredda, un po' più nell'acqua calda, ed è facilmente solubile nell'alcool;
- « 4° dà un nitrato;
- « 5° il suo etere metilico ($C^8H^5N^3-COO.CH^3$) fonde fra 116°,5 e 117°;
- « 6° la sua amide ($C^8H^5N^3-CO.NH_2$) ha l'apparenza dell'asbesto e fonde a 194°.

« I dati analitici della determinazione dell'azoto contenuto nell'acido (1)fenil(3)carbo-pirro diazolo sono i seguenti:
grammi 0,1450 diedero c.e. 27,7 di azoto alla temperatura di 18° e pressione 745,5^{mm}.

calcolato per $C^8H^5N^3O^2$	trovato
22,22	22,09

« Il (3)metil-pirro diazolo $C^8H^5N^3$ ottenuto per ossidazione dell'(1)fenil (3)metil-pirro diazolo con permanganato potassico in soluzione acida è incolore, cristallino, solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, solubile nell'etere, e pochissimo nella ligroina. Assorbe avidamente l'umidità atmosferica e va in deliquescenza.

« Fonde verso 94°; bolle a 265° sotto la pressione di 760^{mm} distillando inalterato.

« Dà, col nitrato d'argento ammoniacale, un composto argenteo amorfo e voluminoso.

« Il suo cloroplatinato cristallizza in prismi che sono solubili nell'acqua.

« I dati analitici sono i seguenti:

« Densità di vapore. — Grammi 0,0672, introdotti nell'apparecchio Meyer, riscaldato coi vapori di difenilammina, spostarono cc. 19,4 di aria, misurati alla temperatura di 14° e pressione di mm. 758.

	calcolato	trovato
Densità riferita all' $H = 1$	41,5	41,42
" " " aria = 1	2,87	2,87
Peso molecolare	83,00	82,84

« Determinazione del carbonio, dell'idrogeno e dell'azoto:

- I. grammi 0,1925 diedero grammi 0,3032 di anidride carbonica e 0,1088 di acqua.

- II. grammi 0,1709 diedero cc. 73 di azoto, alla temperatura di 10°,8 e alla pressione di mm. 755,6.
 III. grammi 0,0980 diedero cc. 42,3 di azoto, alla temperatura di 12°,2 e alla pressione di mm. 753,3.

Calcolato per $C^3H^2N^3$		trovato		
		I	II	III
C	43,37	42,96	—	—
H	6,03	6,28	—	—
N	50,60	—	50,68	50,74

« *L'acido pirrodiazol-carbonico*, $C^3H^2N^3 - COOH$, ottenuto per ossidazione del (3)metil-pirrodiazolo con permanganato potassico in soluzione alcalina, è una polvere bianca, cristallina, quasi insolubile nell'acqua, nell'etere e nell'alcool.

« Si discioglie a freddo nei carbonati alcalini e ne viene riprecipitato da un acido energico.

« L'acqua bollente lo decompone in anidride carbonica e nel pirrodiazolo libero, che si discioglie nell'acqua.

« Riscaldato a secco, perde già verso 80° l'anidride carbonica; a 120° si trasforma completamente in pirrodiazolo.

« *Il pirrodiazolo libero* $C^3H^2N^3$ così ottenuto distilla a 260°; fonde fra 120°-121°; sublima in aghi anche prima di fondere. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, ma non è deliquescente come il (3)metil-pirrodiazolo; non è molto solubile nell'etere anidro, dal quale però cristallizza in lunghi aghi. Ha un odore pirrazolico, che ricorda anche quello della difenilammina. Dà i composti ramici, mercurici e argenticco. Forma un cloridrato cristallino quando nella sua soluzione eterea si fa passare del gas acido cloridrico secco.

« I dati delle analisi, che ho eseguito sino ad oggi, sono i seguenti:

« Densità di vapore. — Grammi 0,0647 (apparecchio Meyer riscaldato nei vapori di difenilammina) spostarono c.c. 21,3 di aria alla temperatura di 11°,6 e pressione di mm. 755,2.

	calcolato	trovato
Densità riferita all' H = 1	34,50	35,94
" " aria = 1	2,39	2,49
Peso molecolare	69	71,88

« Determinazione del carbonio, dell'idrogeno e dell'azoto:
 grammi 0,1020 diedero grammi 0,1311 di anidride carbonica e grammi 0,0429 di acqua.

grammi 0,0789 diedero c.c. 40,1 di azoto alla temperatura di gradi 10,2 ed alla pressione di mm. 758,5.

	calcolato per $C^2H^3N^2$	trovato
C	34,78	35,05
H	4,35	4,67
N	60,87	60,70
	<u>100,00</u>	<u>100,42</u>

“ Mi riservo di dare fra breve tempo notizie più dettagliate sul metil-pirrodiazolo e sul pirrodiazolo ”.

40745

=====





BOOKED BY AIR