



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 settembre 1890.

Estratto dal vol. VI, 2° Semestre, fasc. 6.

AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SULL'ACETIL-URETANO

(1) FENIL (3) METIL (5) PIRO-DIAZOLONE

E SUOI DERIVATI

NOTA

DI

AMERICO ANDREOCCI



**R. ACCADEMIA DEI LINCEI**

Concorso al PREMIO Reale

Per Chimica

Scadenza 21 Dic. 1890

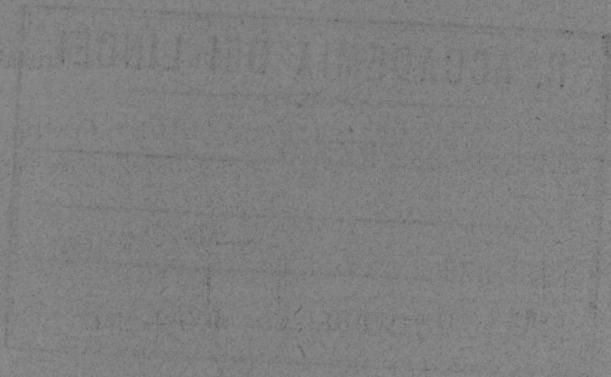
N<sup>o</sup> 447 2

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

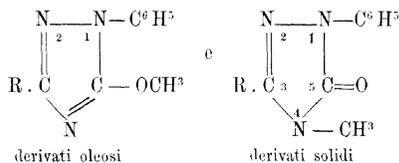
1890



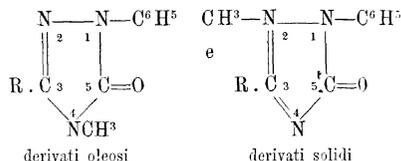




caso di trasposizione molecolare, devono derivare dai seguenti tipi di struttura, nei quali R vale o per un H o per un CH<sup>3</sup>



« Se invece si ammette una struttura analoga a quella che il Knorr (1) ha voluto attribuire all'*Antipirina* si avrebbero quest'altre formole :



« Il (1)-*fenil-isometil-(5)-piro-diazolone solido* (C<sup>9</sup>H<sup>9</sup>ON<sup>3</sup>) è isomero oltrechè all'olio, anche al (1)-*fenil-(3)metil-(5)-piro-diazolone*. Cristallizza dall'acqua in aghi che fondono a 94°-95°, rassomiglia a quest'ultimo suo isomero, sia per il sale d'argento acido (C<sup>9</sup>H<sup>8</sup>AgON<sup>3</sup> + C<sup>9</sup>H<sup>9</sup>ON<sup>3</sup>.), come per la facile dissociabilità del suo cloridrato e cloroplatinato.

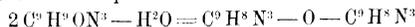
« Il (1)-*fenil-bimetil-(5)-piro-diazolone solido* cristallizza in lunghi prismi aciculari fusibili a 83° che danno un cloridrato ed un cloroplatinato dissociabili.

« Questo derivato bi-metilato sta all'*Antipirina* come l'acetil-uretano sta all'etere aceto-acetico.

*Azione dei cloruri di fosforo sul (1)-fenil-(3)-metil-(5)-piro-diazolone.*

« Il penta-cloruro di fosforo non cambia l'ossigeno del (1)-*fenil-(3)-metil-(5)-piro-diazolone* col cloro; ma invece (a 159°-170°) sostituisce un atomo d'idrogeno con uno di cloro. Il prodotto meno clorurato, C<sup>9</sup>H<sup>8</sup>ClON<sup>3</sup>, che si ottiene cristallizza in aghi, fusibili a 246°,5-247°,5.

« Se il penta-cloruro agisce col suddetto composto piro-diazolonico (a b. maria), insieme a del tricoloruro di fosforo, che fa da solvente, si ottiene un ossido; cioè una sostanza che deriva da due molecole del composto piro-diazolonico meno una d'acqua.



(1) Annalen 238 - Pag. 208.

« Lo stesso ossido si può preparare anche coll'anidride fosforica. Cristallizza, quest'ossido dall'etere acetico in belle tavole esagonali fusibili a 140° — 141°.

*Azione del penta solfuro di fosforo sul (1)-fenil-(5)-piro-diazolone  
e sui suoi derivati metilati.*

« Il penta-solfuro di fosforo agisce sul (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirodiazolone in un modo assai singolare: dico singolare, perchè le analisi del prodotto finale della reazione portando alla formola  $C^9H^9N^3$  (che differisce solamente per un atomo d'ossigeno in meno del (1)-fenil-(3)-metil-(5)-pirodiazolone  $C^9H^9ON^3$  dal quale deriva) fanno ammettere una riduzione.

« Non posso ancora spiegare il meccanismo di questa curiosa reazione; ma ritengo sin d'ora probabile che la riduzione sia dovuta piuttosto a delle reazioni secondarie e non direttamente al penta-solfuro, che è un'agente solforante e disidratante per eccellenza.

« Infatti uno sviluppo d'idrogeno solforato accompagna la reazione, e prova che v'è eliminazione d'acqua, per lo meno parziale. Quando poi si fa agire col penta-solfuro il (1)-fenil-bimetil-(5)-piro-diazolone (fusibile a 83°) si arriva alla stessa base  $C^9H^9N^3$ , con sviluppo di solfidato o solfuro di metile.

« Il (1)-fenil-(5)-piro-diazolone si comporta col penta-solfuro di fosforo in un modo analogo, formando la base omologa inferiore  $C^8H^7N^3$ . Quest'ultima base si può pure preparare per l'azione del pentasolfuro sul (1)-fenil-isometil-(5)-piro-diazolone (fusibile a 95°); in questo caso si ha eliminazione del metile, come solfuro o come solfidato.

« La base  $C^9H^9N^3$  cristallizza dall'acqua in lunghissimi aghi o in grossi prismi, fusibili 86-87°, volatili col vapor d'acqua e sublimabili ad una temperatura inferiore a 100°.

« Questa base è stabilissima, distilla inalterata; dà un cloridato ed un cloroplatinato alterabili solamente dall'azione prolungata dell'acqua bollente.

« È una base terziaria perchè addiziona il joduro di metile dando un composto jodometilato,  $C^9H^9N^3CH^3I$ , che cristallizza in belle tavole fusibili a 185°-186°.

« Gli altri sali del metilammonio,  $(C^9H^9N^3CH^3)'$ , per esempio: solfato, cloruro, e nitrato si ottengono per doppia scomposizione coi corrispondenti sali d'argento dal composto jodo-metilato.

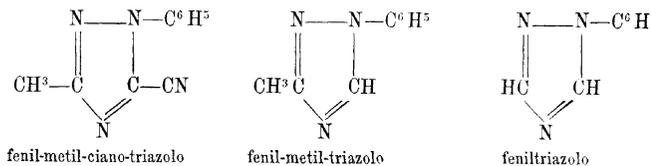
« Caratteristico è il *cloroplatinato*  $(C^9H^9N^3CH^3)^3PtCl^6$  per la sua insolubilità nell'acqua fredda, e per cristallizzare in quella calda, come il cloroplatinato d'ammonio, in ottaedri regolari.

« L'idrato  $C^9H^9N^3CH^3, OH$ ; si ottiene dal solfato colla quantità calcolata d'idrato di bario; e alcalino come l'idrato di potassio; precipita e ridiscioglie l'idrato di alluminio.

« La base  $C^8H^7N^3$ , cristallizza in prismi fusibili a  $42^\circ$ .

« Questa base ha tutte le sue proprietà somiglianti alla base  $C^9H^9N^3$ ; si rassomiglia pure nel suo cloridato, cloroplatinato e nello jodo-metilato che fonde  $142^\circ$   $145^\circ$  e ancora nei sali, nel cloroplatinato e nell'idrato del suo metil ammonio ( $C^8H^7N^3$ ).

« Infine noterò che la base  $C^9H^9N^3$  è l'altra  $C^8H^7N^3$  sono probabilmente isomere colle sostanze oleose, fenil-metil-triazolo <sup>(1)</sup> e fenil-triazolo <sup>(2)</sup> ottenute da Blandin come derivati del fenil-metil-ciano-triazolo



« Ho detto le mie basi sono probabilmente isomere a questi derivati del triazolo, perchè il Blandin, non ha potuto farne uno studio completo, a causa delle piccole quantità di materiale di cui potè disporre.

« Mi sono proposto di proseguire lo studio di tali derivati piro-diazolonici e specialmente di quest'ultime basi, onde potere scoprirne la vera struttura ».

(1) Berichte 18 — 1547; 19. 2602.

(2) Berichte 23. 1812.

40759



