



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. II°, 2° Semestre, fasc. 10° — Seduta del 26 novembre 1893

SULLA COSTITUZIONE
DELLA DICIAN-FENILIDRAZINA E DEI COMPOSTI TRIAZOLICI

DI J. A. BLADIN

NOTA

DI

AMERICO ANDREOCCI



R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Concorso al PREMIO *Nelle*

per *la Chimica*

Seduta *31 di* 1893

ROMA: *447*

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

15

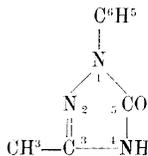
PROPRIETA' DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

1964 FEBRUARY 18
1964 FEBRUARY 18
1964 FEBRUARY 18
1964 FEBRUARY 18

Chimica. — *Sulla costituzione della diecian-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 fenil-metil-pirroldiazolone (1-3-5)



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

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

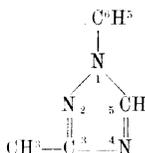
(2) Per maggior chiarezza trovo comodo servirmi delle due nomenclature: do il nome di pirroldiazoli ai miei composti, e quello di triazololi ai composti di Bladin o di altri autori.



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)



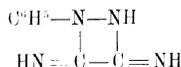
che dovrebbero essere isomeri, invece sono identici; infatti entrambi fondono a 184° con sviluppo di anidride carbonica, cristallizzano in laminette, il loro etere metilico fonde fra 116.5° e 117° e la loro amide cristallizza in lunghi aghi, che rassomigliano all'asbesto e fondono a 194°.

* 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.

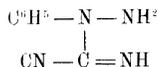
* Rimangono ancora dei dubbj sulla posizione del metile e del carbosile nei derivati sopra ricordati; per togliere questi dubbj, credo opportuno discutere l'interpretazione dei processi sintetici per la produzione di queste sostanze.

* 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.

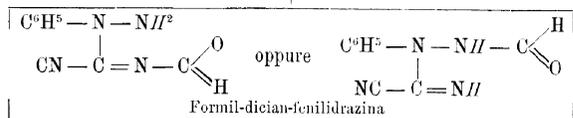
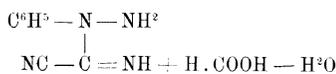
(3) Berl. Ber. XVIII, p. 1515.

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

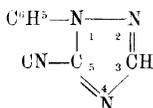
(5) Berl. Ber. XVIII, p. 1546. -- Chemiker Zeitung Cöthen, 7 nov. 1891, p. 1621.

« Così le trasformazioni pel passaggio dalla dician-fenilidrazina al composto triazolico si possono interpretare nel modo seguente:

1^a Sintesi.

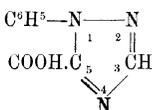


conducono alla formola



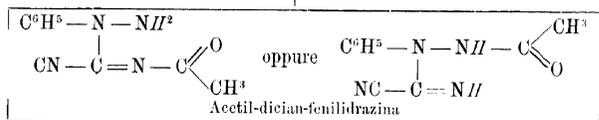
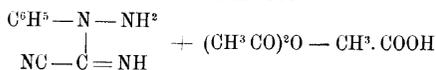
Fenil-cian-triazolo (1-5)

« Dal fenil-cian-triazolo (1-5) per saponificazione si ha l'acido fenil-carbo-triazolico (1-5)

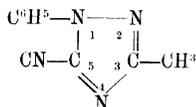


che invece di essere isomero all'acido fenil-carbo-pirro-diazolico (1-3), è identico.

2^a Sintesi.

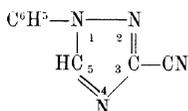


conducono alla formola



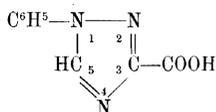
Fenil-metil-cian-triazolo (1-3-5)

conducono al



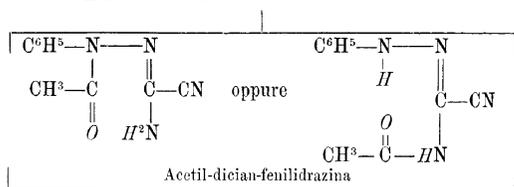
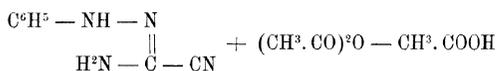
Fenil-cian-triazolo (1-3)

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

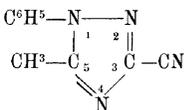


identico al mio acido fenil-carbo-pirroldiazolico (1-3).

2^a Sintesi.

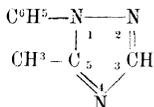


conducono al



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

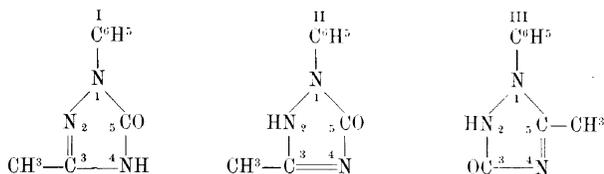
* Dal fenil-cian-metil triazolo (1-3-5) per eliminazione del gruppo nitrico si ottiene il fenil-metil-triazolo (1-5)



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; an-

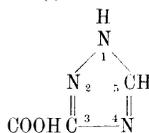
mettendo per il fenil-metil-pirro-diazolone, da cui deriva il fenil-metil-pirro-diazolo, invece della prima, la terza di queste tre forme schematiche possibili



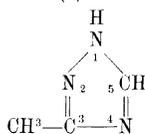
poichè essa è la sola formola in cui il metile si trova nella posizione 5.

« 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 (sestata del 20 dicembre 1891); e Berl. Ber. XXV, p. 225 (9 gennaio 1892).

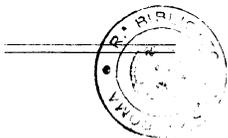
(2) Sul triazolo. Berl. Ber. XXV, p. 741 (25 febbraio 1892).

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

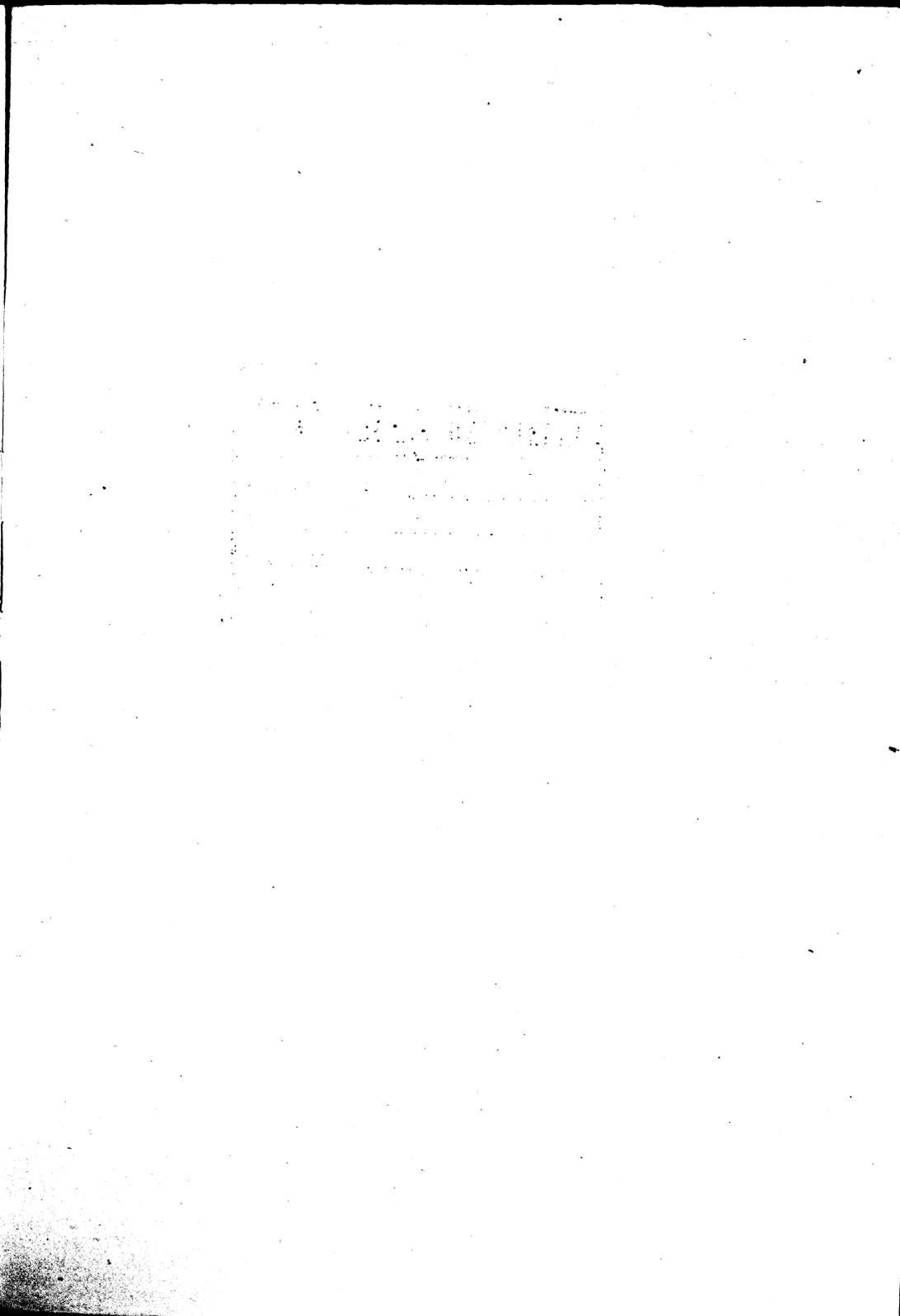
« 2° per la grande parentela che hanno i derivati del suddetto sistema coi *pirrazoli*, avendo fra loro molte analogie nelle proprietà chimiche e fisiche ed ottenendosi con simili metodi sintetici;

« 3° perchè il nome di *triazoli* 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 ».

40756







100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200