



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 21 marzo 1897.
Estratto dal vol. VI, 1° sem., serie 5ª, fasc. 6ª.

AZIONE DEI CLORURI ED OSSICLORURO DI FOSFORO

SOPRA

ALCUNI DERIVATI OSSIGENATI DEL PIRRODIAZOLO (2.4)

PARTE SPERIMENTALE

NOTA

DI

AMERICO ANDREOCCHI



R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Concorso al PREMIO

Per la Chimica

Scadenza 31.8.

N.º 447

1037

30

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL GAV. V. SALVIUCCI

1897

RENDICONTO DELLA R. ACCADEMIA DI SCIENZE LETTERE E BELLE LETTERE

ANNO DEL CINQUETOCENTO

CONFERENZA

ATTI

ANNO

R. ACCADEMIA DEI LINGUISTI	
CONFERENZA AL PREMIO	
ESTERNA	
ANNO	

ROMA

LIBRERIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINGUISTI

1897



Chimica. — *Azione dei cloruri ed ossicloruro di fosforo sopra alcuni derivati ossigenati del Pirrodiazolo (2.4). Parte sperimentale* ⁽¹⁾. Nota di AMERICO ANDREOCCHI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

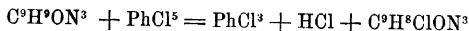
Azione del pentacloruro di fosforo sul fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) alla pressione ordinaria.

Ho fatto reagire quantità equimolecolari di pentacloruro di fosforo e di fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) $C^2N^3 - C^6H^5.CH^3.H.O$ riscaldando in bagno d'olio da 150° a 170° e facendo assorbire dall'acqua i prodotti volatili che si eliminano durante la reazione.

⁽¹⁾ La parte teoretica fu pubblicata in questi Rendiconti nel volume VI, 1° sem., serie 5ª, fasc. 3°, pag. 114.



L'operazione dura pochi minuti, finchè la massa fusa spontaneamente si solidifica. L'acqua che ha ritenuto i prodotti volatili contiene gli acidi cloridrico, fosforoso e fosforico, il che dimostra che non tutto il pentacloruro di fosforo si trasforma in tricloruro; infatti l'acido fosforoso proveniente dall'azione di gr. 2,03 di pentacloruro di fosforo colla quantità equimolecolare di fenil-metil-pirroldiazolone, precipita dal cloruro mercurico gr. 2,96 di cloruro mercurioso; mentre per la reazione:



corrisponderebbero gr. 4,58 di cloruro mercurioso.

La soluzione alcoolica e bollente del prodotto della reazione per raffreddamento depone dapprima, quasi totalmente, l' α -clorofenil(1) metil(3) pirroldiazolone(5), $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.CH}^3.\text{H.O.}$, fusibile a 247° , che è il prodotto principale della reazione; e quindi, filtrata e concentrata, depone l'isomero β -clorofenil(1) metil(3) pirroldiazolone(5), fusibile a 163° , mescolato con una certa quantità di fenil(1) metil(3) pirroldiazolone(5) inalterato, dal quale si separa con difficoltà ed incompletamente, anche dopo ripetute cristallizzazioni frazionate in vari solventi. Infine la soluzione primitiva lascia un residuo bruno e vischioso, dal quale per distillazione in corrente di vapore si ottengono piccolissime quantità di clorofenil(1) metil(3) cloro(5) pirroldiazolo mescolato col fenil(1) metil(3) cloro(5) pirroldiazolo, che in seguito saranno descritti.

α -Clorofenil(1)-metil(3)-pirroldiazolone(5), $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.CH}^3.\text{H.O.}$ — Questo composto clorurato fu già descritto nella mia Memoria: *Sul Pirroldiazolo e suoi derivati* ecc. (1), cristallizza in lunghi aghi sottili, flessibili, fonde a 247° , è poco solubile a freddo e discretamente a caldo nei comuni solventi organici e siccome conserva l'idrogeno acido del fenil-metil-pirroldiazolone dal quale deriva è solubile negli idrati alcalini: col nitrato d'argento ammoniacale dà un composto argenteo cristallino, insolubile nell'acqua bollente e col nitrato d'argento un altro composto cristallizzato in lamine solubili nell'acqua bollente.

Acido α -clorofenil(1)carbo(3)pirroldiazolonico(5), $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.COOH.H.O.}$ — Alla soluzione di una parte di α -clorofenil(1) metil(3) pirroldiazolone(5) e due d'idrato potassico, in venti d'acqua, scaldata a b. m., aggiungo in più volte una soluzione concentrata e bollente di tre di permanganato potassico. Dopo otto ore di riscaldamento la reazione è completa e se occorre decoloro con anidride solforosa. La soluzione separata dagli ossidi del manganese contiene il carboacido come sale bipotassico $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.COOK.K.O.}$, il quale per azione dell'anidride carbonica si trasforma nel sale monopotassico $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.COOK.H.O.}$. Quest'ultimo sale si depone in piccoli cristalli quasi completamente per la sua poca solubilità nell'acqua fredda.

(1) Ricerche eseguite nell'Istituto chimico della R. Università di Roma, nell'anno scolastico 1890-91, pag. 457.

Gr. 1,551 di sale monopotassico, cristallizzato dall'acqua bollente, seccato fra 120° e 130°, danno gr. 1,315 di acido libero (peso totale di tre porzioni) e gr. 0,4054 di KCl, corrispondente a gr. 0,213 di K —. Calcolato gr. 1,338 di acido e gr. 0,218 di K.

L'acido α -clorofenil(1) carbo(3) pirrodiazolonico(5), cristallizza in aghi, è solubile specialmente a caldo nei solventi organici ed è poco solubile nell'acqua. I valori ottenuti dalla determinazione di azoto corrispondono alla formola assegnatagli:

gr. 0,1493 danno cc. 22 di N, a 753^{mm},3 (corr.) e 11°.

	calcolato	trovato
N	17,53	17,41

Riscaldato fra 130° e 200° perde, senza fondere, il carbossile sotto forma di CO², però riscaldato rapidamente fonde a 250° con vivo sviluppo di CO². Gr. 0,4434 di acido perdono gr. 0,0820. Calcolato gr. 0,0815 di CO².

Il *clorofenil(1) pirrodiazolone(5)*, C²N³ — C⁶H⁴Cl.H.H.O, si forma per riscaldamento del suddetto carboacido ed anche direttamente, però in piccola quantità, per azione del pentacloruro di fosforo, alla pressione ordinaria fra 150° e 180°, sul fenil(1) pirrodiazolone(5), C²N³ — C⁶H⁵.H.H.O. Ottenuto con quest'ultimo metodo, si separa dagli altri prodotti per la sua poca solubilità nell'alcool freddo. Cristallizza in aghetti duri, fonde a 256°-257°, è poco solubile a freddo nei solventi organici ed ancor meno nell'acqua. Si scioglie negli idrati alcalini.

La quantità del cloro in esso contenuto è corrispondente alla formola data:
I. gr. 0,1693 (provenienti dal carboacido) danno gr. 0,1227 di AgCl.
II. " 0,2302 (provenienti dal fenil-pirrodiazolone) danno gr. 0,1664 di AgCl.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Cl	18,15	17,93	17,66

Il β -clorofenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5), C²N³ — C⁶H⁴Cl.CH³.H.O, cristallizza in piccoli prismi, fonde a 163°, è molto più solubile del suo isomero nei comuni solventi e, come ho già accennato, si forma in piccola quantità e difficilmente si purifica. I dati analitici di un campione più volte ricristallizzato dall'alcool, mostrano che resta sempre inquinato dal fenil-metil-pirrodiazolone.

I. gr. 0,1960 danno 0,3752 di CO² e 0,0770 di H²O.

II. " 0,2119 danno cc. 36,4 di N, misurato a 749^{mm} e 12°.

III. " 0,1439 danno gr. 0,0802 di AgCl.

	calcolato			
C	51,55	H	3,82	N 20,04
				Cl 16,94
	trovato			
"	52,21	"	4,36	" 20,09
				" 13,79

Il β -clorofenil-metil-pirroldiazolone si discioglie negli idrati alcalini; ossidato con permanganato potassico, nelle stesse condizioni sopra indicate per l'ossidazione del suo isomero, dà un cloro-carboacido cristallizzato in aghetti, facilmente solubile nell'alcool, nell'acqua calda e fredda e fusibile fra 150° - 155° con eliminazione di anidride carbonica, trasformandosi in una sostanza pure clorurata, cristallizzata in aghi fusibili a 152° . Probabilmente all'acido spetta la formola $C^2N^3 - C^6H^4Cl.COOH.H.O$, ed all'altra sostanza la formola $C^2N^3 - C^6H^4Cl.H.H.O$.

Non ho creduto opportuno insistere sopra questi ultimi tre derivati, per non allontanarmi dallo scopo principale delle mie ricerche.

Azione del miscuglio di pentacloruro ed ossicloruro di fosforo sul fenil(1) pirroldiazolone(5), sul fenil(1) metil(3) pirroldiazolone(5) e sul fenil-urazolo sotto pressione.

Riscaldo gradualmente in tubi chiusi, per due o tre ore, sinchè la temperatura raggiunge i 180° , 4 mol. di composto pirroldiazolico con 4 mol. di $PhCl^5$ ed 1 mol. $PhOCl^3$. Solo nei tubi contenenti i prodotti del fenil-urazolo vi è pressione dovuta all'acido cloridrico; negli altri tubi questo gas si combina coi prodotti della reazione. Per separare le diverse sostanze che si formano in ciascuna reazione, tratto il contenuto dei tubi con acqua: estraggo con etere il precipitato vischioso ed una parte della sostanza che rimane disciolta; distillo in corrente di vapore l'estratto eterico; separo dal residuo non volatile e catramoso, con l'acqua, o l'alcool, o la ligroina, delle sostanze cristallizzate. Saturo con carbonato sodico le acque acide, già trattate coll'etere, e se si forma un precipitato, filtro e poi torno nuovamente ad estrarle con etere.

Il rendimento dei cloro-pirroldiazoli, corrispondenti ai composti ossigenati impiegati, cioè con il cloro solo nel nucleo carbo-azotato, è assai meschino poichè non supera il quinto del teorico.

a) Prodotti ottenuti dal fenil(1) pirroldiazolone(5).

La corrente di vapore d'acqua dall'estratto eterico delle acque acide trascina un miscuglio di clorofenil(1) cloro(5) pirroldiazolo e di fenil(1) cloro(5) pirroldiazolo, che in parte si separano dal liquido distillato ed in parte vi restano sciolti; la parte disciolta si recupera ridistillando più volte le acque, poichè passa intieramente col primo terzo di liquido distillato e le acque ridotte così ad un piccolo volume si estraggono coll'etere.

Il miscuglio dei due cloro fenil-pirroldiazoli si distilla alla pressione ordinaria; la prima frazione, che passa da 268° a 272° , è più ricca di composto monoclorurato; l'altra, da 272° a 275° , contiene invece una gran quantità di clorofenil-cloro-pirroldiazolo. Le due frazioni si purificano per cristallizzazione frazionata dalla ligroina, approfittando della proprietà che ha il monocloro di richiedere un tempo maggiore del biclورو per cristallizzare.

Il clorofenil(1) cloro(5) pirrodiazolo, $C^2N^3 - C^6H^4Cl.H.Cl$, cristallizza in lamine perlacee, od in aghi, è solubilissimo nell'alcool, e nell'etere, è solubile nell'acqua e nella ligroina, fonde a 70° , bolle a 275° ; fa un cloridrato dissociabile dall'acqua, un cloroplatinato cristallizzato in piccoli prismi ed è insolubile negli idrati alcalini.

La sua composizione corrisponde alla formola $C^8H^5Cl^2N^3$:

- I. gr. 0,2082 danno gr. 0,3462 di CO^2 e gr. 0,0473 di H^2O .
 II. " 0,2035 danno cc. 33,5 di N, a 762^{mm} (corr.) e $9^\circ,6$.
 III. " 0,1562 danno gr. 0,2070 di $AgCl$.

calcolato			
C 44,86	H 2,34	N 19,63	Cl 33,17
trovato			
" 45,34	" 2,52	" 19,75	" 32,78

Il fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo, $C^2N^3 - C^6H^5.H.Cl$, cristallizza in grossi prismi lucenti, è un po' più solubile del clorofenil(1) cloro(5) pirrodiazolo nei solventi, fonde a 54° , bolle a 270° ; è solubile nell'acido cloridrico concentrato, ma l'acqua lo riprecipita, fa un cloroplatinato cristallizzato in prismi giallo-aranciato ed è insolubile negli idrati alcalini. La quantità del cloro corrisponde alla formola assegnatagli:

gr. 0,1577 danno gr. 0,1287 di $AgCl$.

	calcolato	trovato
Cl	19,78	20,18

Prodotto clorurato dell'anidride del fenil(1) pirrodiazolone(5)? — La parte dell'estratto etero delle acque acide, non volatile in corrente di vapore d'acqua, cede ad un gran volume di acqua bollente una sostanza, che per raffreddamento cristallizza in sottilissimi aghi, poco solubili nei solventi a freddo. Il cloro e l'azoto corrispondono alla probabile formola $C^{16}H^{11}ClN^6O$.

Gr. 0,1871 danno gr. 0,0770 di $AgCl$.

- " 0,1278 danno cc. 26 di N, a $754^{mm},3$ (corr.) e 16° .

	calcolato		
Cl	10,48	N	24,81
	trovato		
"	10,18	"	24,18

Clorofenil(1) pirrodiazolo, $C^2N^3 - C^6H^4Cl.H.H$. — Le acque acide, già esaurite con etere, saturate con Na^2CO^3 danno un tenue precipitato cristallino, il quale, raccolto e lavato, cristallizza dall'acqua bollente in laminette lucenti, fusibili a 133° , solubilissime nell'alcool e nell'etere e discretamente nell'acqua bollente. Questo composto non si discioglie negli idrati alcalini; al contrario, essendo una base energica, come i pirrodiazoli, si discioglie negli acidi diluiti, e su questa proprietà si fonda appunto la sua separazione

dai fenil-cloro-pirro diazoli (col cloro nel nucleo carboazotato) i di cui sali son dissociati dall'acqua. Le quantità di azoto e di cloro contenute nel cloro-fenil(1) pirrodiazolo corrispondono alla formola $C^6H^5N^3Cl$:

- I. gr. 0,1376 danno cc. 27,3 di N, a 763^{mm} (corr.) e 13°,4.
 II. " 0,1280 danno gr. 0,0998 di AgCl

	calcolato		
N	23,39	Cl	19,78
	trovato		
"	23,50	"	19,29

Fenil(1) pirrodiazolo, $C^2N^3 - C^6H^5.H.H.$ — Dalle acque alcaline filtrate l'etere estrae una base, che ha l'odore caratteristico dei pirradiazoli, distilla quasi tutta a 266°, e fonde a 47°, è solubile negli acidi diluiti, fa un cloro platinato che per azione dell'acqua si trasforma in una polvere gialla, analoga alla cloroplato-piridina $(C^5H^5N)^2PtCl^4$ di Anderson (1), ed è per tutte le proprietà identica al fenil(1) pirrodiazolo, da me ottenuto per azione del penta-solfuro di fosforo sul fenil(1) pirrodiazolone(5) $C^2N^3 - C^6H^5.H.H.O$, o per riscaldamento del carboacido $C^2N^3 - C^6H^5.CO.OH.H$ (2). L'identità è confermata dai valori analitici ottenuti colla base e col cloroplatinato:

gr. 0,1645 di base danno cc. 40,4 di N, a 752^{mm} (corr.) e 10°.

	calcolato per $C^6H^5N^3$	trovato
N	29,37	29,10

gr. 0,6070 di cloroplatinato perdono fra 100°-120° gr. 0,0324 di H^2O e danno

gr. 0,1586 di Pt.

	calcolato per $(C^6H^5N^3)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$	trovato
H^2O	4,90	5,33

	calcolato per $(C^6H^5N^3)^2H^2PtCl^6$	trovato
Pt	27,78	27,60

b) Prodotti ottenuti dal fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5)

La corrente di vapore d'acqua, dall'estratto eterico delle acque acide, trascina il clorofenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo ed il fenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo, che si purificano nel modo che ho già indicato per i due fenil-cloro-pirro diazoli volatili in corrente di vapore.

Il cloro fenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo, $C^2N^3 - C^6H^4Cl.CH^3.Cl$, cristallizza dall'etere in lunghi aghi lucenti, fusibili a 95°, è solubilissimo nei

(1) Liebig Ann. XCVI, p. 200.

(2) Loco citato, p. 480.

solventi organici ed abbastanza nell'acqua bollente; si discioglie nell'acido cloridrico concentrato, ma è riprecipitato dall'acqua e fa un cloroplatinato cristallizzato in aghi aranciati.

I risultati analitici corrispondono alla formola assegnatagli:

I. gr. 0,2211 danno gr. 0,3842 di CO^2 e gr. 0,0650 di H^2O .

II. " 0,1727 danno cc. 26,5 di N, a 764^{mm} (corr.) e $9^{\circ},6$

III. " 0,1794 danno gr. 0,2190 di ClAg .

			calcolato	
C	47,37	H	3,07	N 18,42
				Cl 31,14
			trovato	
"	47,39	"	3,26	" 18,49
				" 30,20

Il fenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo, C^2N^3 — $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{Cl}$, cristallizza in prismi fusibili ad 84° , bolle a 271° , è solubilissimo nei solventi organici, solubile nell'acqua bollente ed anche nell'acqua fredda; si discioglie nell'acido cloridrico concentrato e ne è precipitato dall'acqua, fa un cloroplatinato in laminette giallo-aranciate lucenti ed è insolubile negli idrati alcalini. La quantità del cloro corrisponde alla sua formola:

gr. 0,1642 danno gr. 0,1230 di AgCl .

	calcolato	trovato
Cl	18,34	18,53

Il cloro fenil(1) metil(3) pirrodiazolo, C^2N^3 — $\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{H}$, si depone in piccolissima quantità, quando si saturano con carbonato sodico le acque acide, già esaurite dall'etere, e cristallizza dall'acqua bollente in lunghi aghi fusibili a 123° . È solubile negli acidi diluiti e per le sue proprietà si rassomiglia al fenil(1) metil(3) pirrodiazolo.

La quantità di cloro in esso contenuto corrisponde alla formola $\text{C}^6\text{H}^4\text{ClN}^3$:

gr. 0,0833 danno gr. 0,0593 di AgCl .

	calcolato	trovato
Cl	18,34	17,61

c) Prodotto principale ottenuto dal fenilurazolo.

Il fenil(1) bicloro(3.5) pirrodiazolo, C^2N^3 — $\text{C}^6\text{H}^2.\text{Cl}.\text{Cl}$, si separa dalle altre sostanze colla distillazione in corrente di vapore, cristallizza dall'etere in prismi fusibili a $95-96^{\circ}$, bolle fra 290° e 291° ; è solubilissimo nei solventi organici e discretamente nell'acqua bollente, si discioglie con difficoltà nell'acido cloridrico concentrato. La sua formola è confermata dall'analisi:

gr. 0,1979 danno gr. 0,3242 di CO^2 e gr. 0,0443 di H^2O .
 " 0,1745 danno cc. 28,2 di N, a $768^{\text{mm}}8$ (corr.) ed $8^{\circ},5$.
 " 0,1695 danno gr. 0,2302 di AgCl .

calcolato				
C	44,86	H	2,34	N 19,63 Cl 33,17
trovato				
"	44,68	"	2,48	" 19,58 " 33,61

Azione dell'ossicloruro di fosforo sul fenil(1) pirrodiazolone(5) sul fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) sul fenil-urazolo e sul fenil(1) ossi(3) pirrodiazolo, sotto pressione.

Riscaldo in tubi chiusi per un paio d'ore sino che la temperatura della stufa arriva a 200° , ciascuno dei quattro derivati ossigenati del pirrodiazolo colla quantità equimolecolare di PhOCl^3 . Per ogni reazione tratto con acqua il contenuto dei tubi e con l'etere asporto quasi tutta la sostanza organica precipitata e quella disciolta nelle acque acide. Dall'estratto eterico per cristallizzazione frazionata dall'etere, o dalla ligroina, o semplicemente per distillazione in corrente di vapore, separo dalle altre sostanze il prodotto clorurato corrispondente. Il rendimento dei cloro-pirrodiazoli con uno, o due, atomi di cloro, nel nucleo carbo-azotato, è assai superiore (oscilla dal 50 all'80 % del peso del composto pirrodiazolico impiegato) a quello che può fornire il miscuglio di penta ed ossicloruro di fosforo.

a) Prodotti ottenuti dal fenil(1) pirrodiazolone(5).

Il fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo, $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^5.\text{H}.\text{Cl}$, fusibile a 54° , è identico a quello preparato col miscuglio di penta ed ossicloruro di fosforo.

L'anidride del fenil(1) pirrodiazolone(5), $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{ON}^6$, fusibile a 162° , è identica a quella da me ottenuta dal fenil-pirrodiazolone coll'anidride fosforica ⁽¹⁾. L'identità è anche confermata dalla seguente determinazione di azoto. gr. 0,1398 danno cc. 32,3 N, a 768^{mm} (corr.) e $12^{\circ},8$

	calcolato	trovato
N	27,63	27,60

b) Prodotti ottenuti dal fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5).

Il fenil(1) metil(3) cloro(5) pirrodiazolo $\text{C}^2\text{N}^3 - \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3.\text{Cl}$, fusibile a 84° e bollente a $270^{\circ}-71^{\circ}$, è identico a quello preparato col miscuglio di penta ed ossicloruro di fosforo.

L'anidride del fenil(1) metil(3) pirrodiazolone(5) $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{ON}^6$, fusibile a 142° , corrisponde in tutte le sue proprietà a quella ⁽²⁾ da me preparata

⁽¹⁾ Loco citato pag. 465.

⁽²⁾ Loco citato pag. 460

per azione del miscuglio di penta e di tricloruro di fosforo, o dell'anidride fosforica, sul fenil-metil-pirroldiazolone.

c) Prodotto ottenuto dal fenil-urazolo.

Il *fenil(1) bicloro(3.5) pirrodiazolo*, $C^2N^3 \cdot C^6H^5 \cdot Cl \cdot Cl$, fusibile a 95-96° e bollente a 290°, è identico a quello che si ottiene col miscuglio di penta ed ossicloruro di fosforo.

d) Prodotto ottenuto dal fenil(1) ossi(3) pirrodiazolo di O. Widman (1).

Il *fenil(1) cloro(3) pirrodiazolo*, $C^2N^3 \cdot C^6H^5 \cdot Cl \cdot H$, fus. a 76°, boll. a 299°, si rassomiglia in tutte le proprietà ai cloro-pirrodiazoli. I seguenti dati analitici confermano la sua formola:

I. gr. 0,2035 danno gr. 0,3975 di CO^2 e gr. 0,0658 di H^2O .

II. " 0,1658 danno cc. 33,5 di N, a 747^{mm} (corr.) e 12°.

III. " 0,2003 danno gr. 0,1566 di Ag Cl.

calcolato			
C 53,48	H 3,35	N 23,39	Cl 19,78
trovato			
C 53,32	H 3,59	N 23,57	Cl 19,34

Questa sostanza, che ho ottenuta dopo la pubblicazione della parte teorica, sarà descritta dettagliatamente quando, terminate alcune ricerche in corso, comunicherò le mie idee sulla struttura dei derivati ossigenati del Pirrodiazolo(2.4), poichè tale sostanza ed il suo isomero *fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo* (fus. a 54°), confermano che l'ossigeno negli ossi(3)-triazoli di O. Widman si trova in una posizione differente da quella che ha nei miei pirrodiazoloni(5).

Azione del tricloruro di fosforo sul fenil(1) pirrodiazolone(5), sotto pressione.

Anche questa reazione l'ho fatta in tubi chiusi riscaldando sino a 180°.

I tre prodotti che si formano, si separano trattando la massa con acqua; nelle acque acide resta disciolto il *fenil(1) pirrodiazolo* (fus. a 47°, boll. a 266°); coll'etere si estrae l'*anidride* $C^{16}H^{12}ON^6$ (fus. a 162°) ed il *fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo* $C^2N^3 \cdot C^6H^5 \cdot H \cdot Cl$ (fus. a 54°). L'identità di quest'ultimo col fenil(1) cloro(5) pirrodiazolo, preparato per azione del miscuglio di $PhCl^3$ e $PhOCl^3$, oppure del solo $PhOCl^3$, è confermata dalla seguente determinazione d'azoto:

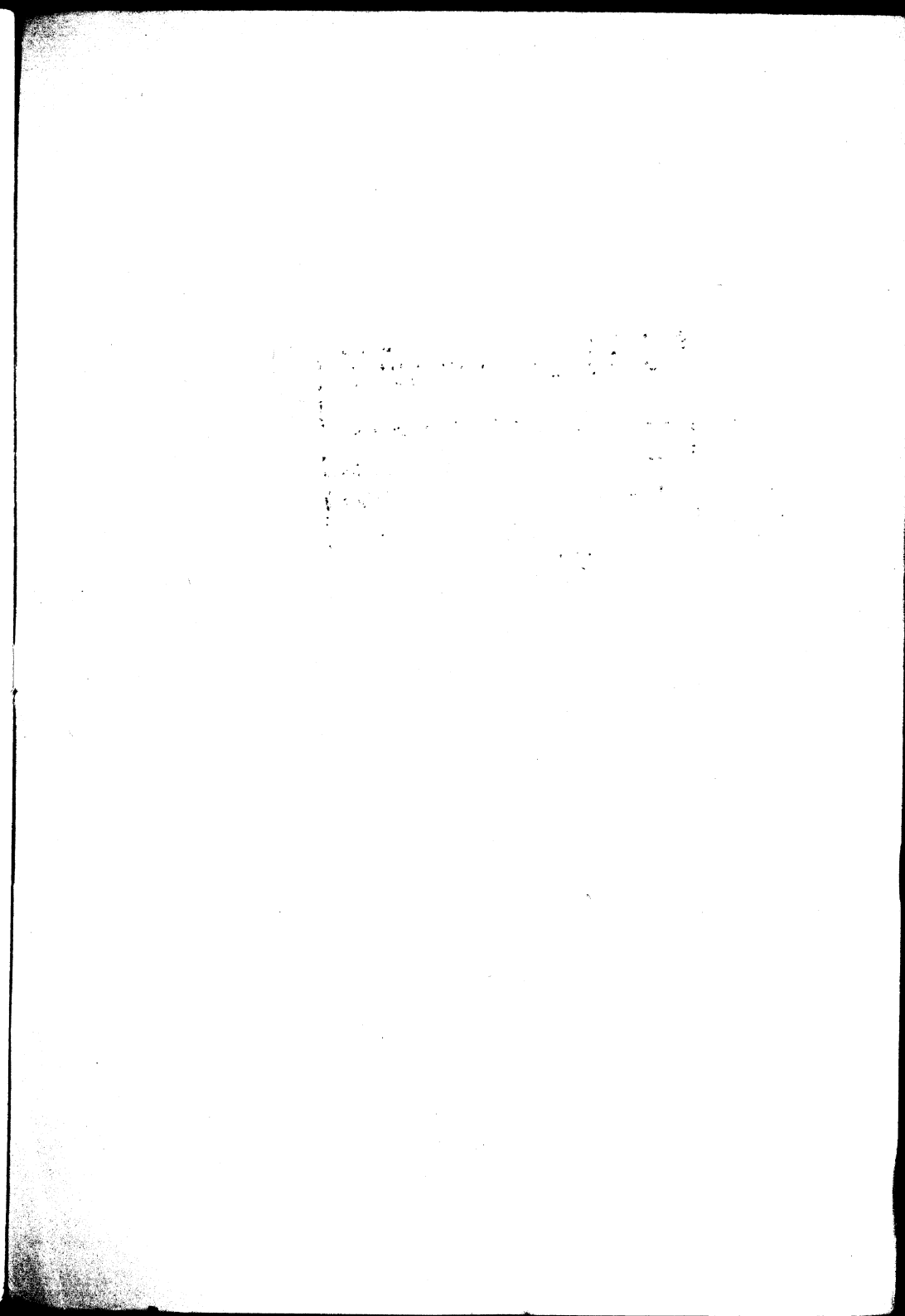
gr. 0,2150 danno cc. 42,2 di N, a 752^{mm} (corr.) e 9°,5

	calcolato	trovato
N	23,39	23,30

(1) Berl. Berich. XXVI, p. 2612.







1.

1

1