

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

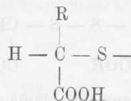
1903

la quale dista 7°.6' della testa della cometa; la detta coda principale, nella fotografia apparisce formata da strisce discontinue. Il pennacchio a sud è lungo circa un grado, e forma colla coda principale un angolo di circa 13°.

I particolari di questa cometa sono così delicati, che riuscirono solo parzialmente nelle positive su carta sensibile che presentiamo, e sarebbe poi impossibile riprodurli in zincotipia.

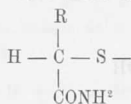
Chimica. — *Preparazione dei tio-acidi aromatici e delle loro amidi* (1). Nota di C. ULPANI e U. CIANCARELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel campo della serie aromatica non si conoscono attualmente tio-acidi del tipo:



quindi in questo studio ci siamo proposto appunto di giungere a composti di questo tipo nella serie aromatica sottoponendo all'azione dell'idrogeno solforato l'acido benzoilformico.

Inoltre tanto nel campo della serie grassa, quanto in quella dell'aromatica non si conoscono amidi dello stesso tipo:



per cui abbiamo voluto studiare il comportamento dell'idrogeno solforato sulla benzoilformamide.

Löven nella sua prima memoria sui tioderivati ottenuti per azione dell'idrogeno solforato sull'acido piruvico (2) descrive il tiolattico, il tiodilattico, il ditiodilattico ed accenna ad un acido tritiodilattico, credendolo un prodotto secondario e solo in una pubblicazione molto più recente (3) sugli stessi tio-acidi riesce a delineare in modo netto l'andamento delle reazioni.

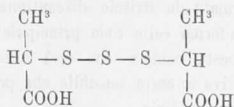
Egli scopre anzitutto che il primo prodotto che si otteneva direttamente dall'acido piruvico esposto per un certo tempo ad una corrente di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

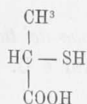
(2) Journ. f. prakt. Ch. B. 29, pag. 366.

(3) Journ. f. prakt. Ch. B. 47, pag. 178.

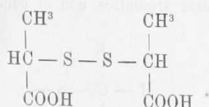
idrogeno solforato era appunto il tritiodilattico:



prodotto cristallizzato, da cui per idrogenazione otteneva il tiolattico:

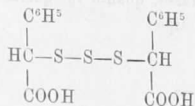


e da questo per ossidazione con Fe Cl^3 il ditio-dilattico:

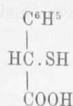


A composti perfettamente analoghi siamo giunti partendo dall'acido benzoilformico ed abbiamo potuto confermare anche per essi l'andamento generale descritto da Löven ossia il passaggio graduale dell'acido benzoilformico ai composti:

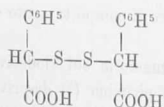
tritiodifenilacetico:



tiofenilacetico:

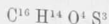


e ditiodifenilacetico:

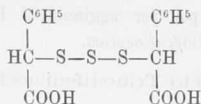


seguendo un procedimento simile con una sola modificazione nel passaggio del tritio al tio a causa del diverso comportamento del tritio-difenilacetico all'azione dell'idrogeno nascente.

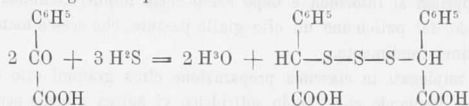
Sottoponendo all'azione dell'idrogeno solforato una soluzione di acido benzoilformico, tre molecole di idrogeno solforato reagiscono sul gruppo chetonicico di due molecole d'acido formando acqua ed un composto insolubile in acqua avente la formola grezza



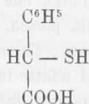
a cui attribuiamo la formola di struttura



chiamandolo *tritiodifenilacetico*. La reazione, che avviene, può essere espressa dalla seguente equazione:



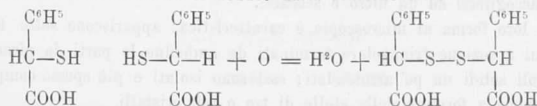
Quest'acido trattato a caldo con una quantità calcolata di potassa o di soda caustica e poi demolito con acido cloridrico, svolge H_2S e dà luogo ad un composto oleoso della formola grezza $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{S}$ a cui diamo la formola di struttura:



chiamandolo *tiofenilacetico*. Esso ha la proprietà caratteristica di dare una colorazione bleu ad una soluzione di cloruro ferrico riducendo il cloruro ferrico in ferroso e formando, ossidandosi, un prodotto di condensazione cristallino della formola grezza



la cui formola di struttura si deduce dalla reazione stessa:

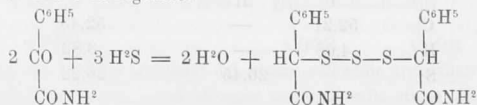


e che chiamiamo *ditiodifenilacetico*. Da questo per azione dell'idrogeno nascente si ha la reazione inversa e si ottiene così l'acido *tiofenilacetico*.

Ugualmente, sottoponendo all'azione dell'idrogeno solforato una soluzione di benzilformamide, si ha un precipitato cristallino insolubile in acqua che ha la formola grezza



La reazione è la seguente:



Tale prodotto può chiamarsi: *tritiodifenilacetamide*.

Essa, trattata con potassa o soda, svolge NH_3 , poichè l'alcali saponifica il gruppo amidico e poi per aggiunta di HCl dà luogo agli stessi acidi *tiofenilacetico* e *ditiofenilacetico*.

Acido Tritiodifenilacetico.

Sottoponendo una soluzione al 10 % di acido benzoilformico, preparato secondo il metodo di Claisen (1), ad una corrente di idrogeno solforato, la soluzione dapprima si intorbidisce e dopo sei o sette minuti comincia a comparire al fondo del palloncino un olio giallo pesante, che cresce mano mano, dando un ottimo rendimento.

Si sono impiegati in ciascuna preparazione circa grammi otto di acido benzoilformico, lasciando che l'acido solfidrico vi agisca almeno per 24 ore.

Quest'olio, scaldato anche leggermente, assume una colorazione rosea, che diventa sempre più intensa per maggior riscaldamento. Lasciato a se stesso, dopo alquanti giorni comincia a cristallizzare lentamente in piccoli cristallini, che possono liberarsi dall'olio, che li avvolge succhiandoli alla pompa o ponendoli su una mattonella porosa. Essendo questo prodotto solubilissimo in molti solventi come l'etere, l'alcool, l'acido acetico, l'acetone, l'etere acetico, il cloroformio ecc. ed affatto insolubile in altri, come l'acqua, la benzina, la ligroina ecc. è difficile ricristallizzarlo, poichè non si trova un solvente adatto. Dopo ripetute prove si è trovato che il miglior modo di cristallizzazione consiste nello sciogliere in poco alcool l'olio, e poi gettare la soluzione in molta acqua. L'acqua diviene così lattiginosa, e dopo qualche giorno cominciano a comparire sulle pareti e al fondo del recipiente dei cristallini bianchissimi e non più untuosi che possono, a cristallizzazione completa, raccogliersi su un filtro e seccarsi.

La loro forma al microscopio è caratteristica: appaiono sotto forma di prismi a sezione triangolare terminati da ambedue le parti da piramidi, con angoli solidi un po' arrotondati; essi sono isolati o più spesso compenetrati insieme a formare delle stelle di tre o più cristalli.

Fonde a $145^\circ\text{--}148^\circ$.

Dall'analisi risulta la seguente formula:

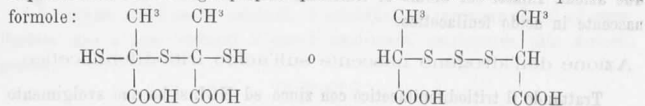


gr. 0,2645 hanno dato gr. 0,5063 di CO_2 e gr. 0,0972 di H_2O
gr. 0,6520 hanno dato gr. 1,2560 di BaSO_4 .

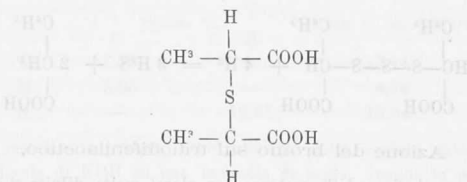
| | Trovato % | | Calcolato % per $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{S}^3$ |
|---|-----------|-------|--|
| | I | II | |
| C | 52,21 | — | 52,45 |
| H | 4,08 | — | 3,82 |
| S | — | 26,45 | 26,22 |

(1) Ber. 10, pag. 430.

Circa la formula di struttura d'attribuire a questo composto seguiamo l'opinione di Löven. Egli propone per suo acido tritiodilattico queste due formole:

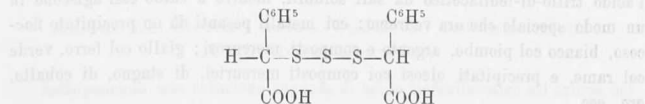


Nella prima lo zolfo apparisce sottoforma di solfuro e solidrato, nella seconda come trisolfo. Ma Löven avendo osservato nell'acido tiolattico:



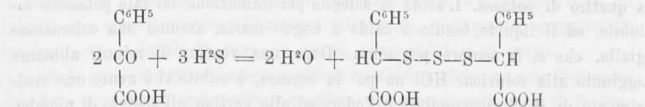
che lo zolfo, il quale lega i due atomi di carbonio, non si riduce con l'idrogeno nascente, mentre nel tritiodilattico si riduce a preferenza degli altri due, e che i gruppi solfidrilici —SH dovrebbero facilmente ossidarsi, come di fatto avviene nel tiolattico, mentre nello stesso tritiodilattico non si ossidano affatto, nè col cloruro ferrico, nè coll'aria, nè col sodio e neppure con l'acido nitroso, esclude la prima di queste due formole e giudica la seconda come corrispondente alla proprietà dei suoi composti.

Attendoci a queste conclusioni, applicabili anche ai tio-acidi della serie aromatica, attribuiamo al composto la formula



chiamandolo acido *tritiodifenilacetico* e considerandolo come acido fenilacetico, in cui un idrogeno del metilene è sostituito con uno zolfo, il quale essendo bivalente s'attacca a un terzo zolfo, che così lega due molecole.

Nella formazione di esso 3 molecole di H²S agiscono sul gruppo chetonico di due molecole di acido benzoilformico secondo la reazione:

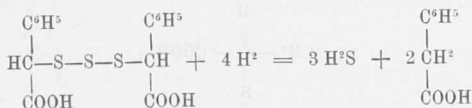


Löven per l'azione ossidante del bromo sull'acido tritiodilattico ottiene l'acido a-sulfopropionico, e con idrogeno nascente sullo stesso acido ottiene l'acido tiolattico.

Il tritiodifenilacetico invece si comporta diversamente sottoposto a queste due azioni. Infatti col bromo si trasforma in acido benzoico e con idrogeno nascente in acido fenilacetico.

Azione dell'idrogeno nascente sull'acido tritiodifenilacetico.

Trattando il tritiodifenilacetico con zinco ed HCL si ha uno svolgimento d'idrogeno solforato, e si forma una sostanza bianca cristallina che fonde a 76° e che si è identificata per acido fenilacetico. Reazione:



Azione del bromo sul tritiodifenilacetico.

Ad una soluzione della sostanza con alcool molto diluito si è aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa di bromo fino a completa scolorazione: si è ottenuto un liquido perfettamente limpido, che, analizzato, risulta contenere una quantità rilevante di acido solforico e di acido benzoico. Adunque il bromo agendo sul tritiodifenilacetico invece di dare un sulfone, come avviene pel tritiodilattico di Löven, si comporta soltanto come un energico ossidante.

Sali dell'acido tritiodifenilacetico.

Coi metalli alcalini ed alcalino terrosi in soluzione diluita ed a freddo l'acido tritio-di-fenilacetico dà sali solubili, mentre a caldo essi agiscono in un modo speciale che ora vedremo: coi metalli pesanti dà un precipitato fioccoso, bianco col piombo, argento e composti mercuriosi; giallo col ferro, verde col rame, e precipitati oleosi coi composti mercurici, di stagno, di cobalto, oro, ecc.

Azione della potassa sull'acido tritiodifenilacetico.

Acido tiofenilacetico. — A grammi due di acido tritiodifenilacetico spesso in acqua si sono aggiunti cm.³ 22 di KOH normale, la quale quantità è calcolata in modo che una molecola di acido tritiodifenilacetico corrisponda a quattro di potassa. L'acido si scioglie per formazione del sale potassico solubile, ed il liquido, tenuto a caldo a bagno maria, assume una colorazione gialla, che si fa sempre più scura. Dopo una ventina di minuti abbiamo aggiunto alla soluzione HCL un po' in eccesso, e subito si è avuto uno svolgimento di H₂S riconoscibile all'odore ed alla cartina all'acetato di piombo. Il liquido intanto è divenuto lattiginoso, ed è comparso un olio che si è estratto con etere. Esso ha un colore giallo, d'odore speciale che ricorda quello del tiolattico di Löven, e come questo ha la caratteristica di ridurre a fer-

roso il cloruro ferrico colorandone una soluzione in bleu. Per eccesso di cloruro ferrico su questo olio si ha un precipitato giallo fioccoso.

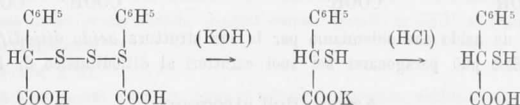
In acqua non è molto solubile; è solubilissimo invece in alcool ed etere. Portato fino a peso costante e quindi analizzato, corrisponde alla formola grezza:



gr. 0,2818 hanno dato = gr. 0,5929 ed H²O = gr. 0,1290
gr. 0,5580 hanno dato = gr. 0,7880.

| | Trovato % | | Calcolato % per C ⁸ H ⁸ O ² S |
|---|-----------|-------|--|
| | I | II | |
| C | 57,38 | — | 57,14 |
| H | 5,08 | — | 4,76 |
| S | — | 19,35 | 19,04 |

Nella reazione la potassa, come abbiamo detto, è stata calcolata per quattro molecole di KOH su una molecola di acido, dunque la potassa in queste proporzioni attacca lo S, che tiene uniti gli altri due atomi di S nell'acido tritiodifenilacetico e forma il sale potassico del tiofenilacetico, che con HCL ci ha dato l'acido secondo:



Questo acido dà dei sali molto simili a quelli del tritiodifenilacetico.

Azione del cloruro ferrico sull'acido tiofenilacetico.
Acido ditiofenilacetico.

Sottoponendo una soluzione acquosa di acido tiofenilacetico all'azione del cloruro ferrico in soluzione diluita, che facciamo scendere a goccia a goccia da una buretta, nel punto, ove cade la goccia, si osserva una colorazione bleu, che subito scompare agitando il liquido. Si giunge però ad un certo punto in cui la colorazione diviene persistente; allora, estraendo con etere, si ha una sostanza dapprima oleosa, ma che dopo poco tempo si rapprende in cristallini, i quali al microscopio appaiono in forma di grani d'orzo; allungati con spigoli ricurvi, abbastanza rifrangenti, variamente compenetrati fra loro; sono solubili in etere, in alcool, meno solubili in acqua.

Onde purificare questa nuova sostanza ne abbiamo fatto un sale di piombo, che, dopo aver lavato più volte su un filtro, abbiamo demolito con H₂S. Svaaporato il liquido filtrato fino a cacciare l'eccesso di H₂S, e tornando a concentrare, abbiamo ottenuto il prodotto cristallizzato, però con un rendimento piuttosto piccolo.

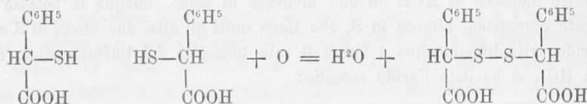
Esso fonde a 198°-200°.

Si può seguire anche un altro metodo per preparare questo composto, ossia, aggiungendo cloruro ferrico in eccesso alla soluzione del tiofenilacetico fino a completa precipitazione. Naturalmente la prima porzione di cloruro ferrico serve per ossidare il composto e l'altra dà il sale ferrico del composto ossidato.

gr. 0,2505 hanno dato gr. 0,5256 di CO² e gr. 0,1021 di H₂O.

| | Trovato % | Calcolato % per C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ S ² |
|---|-----------|---|
| C | 57,16 | 57,48 |
| H | 4,56 | 4,25 |

L'azione del cloruro ferrico sul tiofenilacetico ha per effetto la formazione di una molecola di acqua con l'idrogeno del gruppo SH di due molecole di tiofenilacetico, ed allora i due atomi di zolfo che rimangono, si attaccano insieme con la loro valenza libera dando luogo a un prodotto di condensazione:



ossia ad un acido che chiamiamo per la sua struttura *acido ditiodifenilacetico*. Esso può paragonarsi nei suoi caratteri al ditiodilattico di Löwen.

Azione dell'idrogeno nascente sull'acido ditiodifenilacetico.

Aggiungendo zinco ed acido cloridrico ad una soluzione di acido ditiodifenilacetico si ha la reazione inversa a quella descritta pel cloruro ferrico, ossia si spezza il legame fra i due atomi di zolfo, tornando l'H nascente a formare il gruppo —SH, ossia si torna ad avere il tiofenilacetico, riconoscibile sempre per la reazione del cloruro ferrico. Questa reazione inversa, il potere ottenere, in modo netto, l'un composto dall'altro e viceversa, non lascia alcun dubbio sulla costituzione molecolare di questi composti.

Tritiodifenilacetamide. — Sottoponendo la benzoilformamide preparata secondo il metodo di Cloisen (1) all'azione dell'idrogeno solforato, si ha un composto che risulta essere l'amide dell'acido tritiodifenilacetico. Adoperiamo qui soluzioni al 5% di amide benzoilformica, ma non occorre che essa sia completamente sciolta in acqua, poichè man mano che essa reagisce con H₂S la rimanente si va lentamente sciogliendo. Dopo un quarto d'ora circa comincia a depositarsi una sostanza bianca polverulenta che va lentamente aumentando. La reazione dell'H₂S sull'amide si compie più lentamente che sull'acido; adoperando gr. 10 d'amide occorrono almeno tre giorni

(1) Ber. 10, pag. 1663.

prima che tutta passi allo stato di tritiodifenilacetamide. Raccolta questa su un imbuto alla pompa, è bene sottoporre di nuovo il filtrato all'azione di H₂S, poichè in esso si trova spesso ancora disciolta dell'amide benzolfornica.

Il rendimento in questo caso è quasi teorico, ed il prodotto grezzo è già abbastanza puro. È insolubile affatto in acqua, insolubile anche in etere, un po' solubile in acetone, etere acetico, molto meno in ligroina, cloroformio e solfuro di carbonio; abbastanza solubile a caldo in alcool, poco a freddo. L'alcool, dunque, è un solvente adattatissimo per ricristallizzare questa sostanza. In un palloncino a ricadere si mette alcool e man mano l'amide finchè non ve ne se disciolga più; si filtra ed il filtrato si abbandona a sè stesso senza agitarlo, in un cristallizzatore. Molto lentamente cominciano a depositarsi dei cristallini; dopo 12 ore la cristallizzazione è completa, con una perdita minima di sostanza.

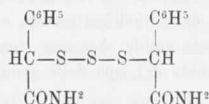
I cristalli, esaminati al microscopio, appaiono sotto una forma proprio caratteristica; ciascuno risulta dalla riunione di tre cristallini prismatici a sezione rombica, terminati da piramidi, dei quali due compenetrati fra loro ad *x* ed uno più piccolo che traversa nel mezzo questa *x* in senso orizzontale; tutti in uno stesso piano.

Spesso si osservano questi cristallini riuniti a loro volta fra loro in modo da dare delle configurazioni svariatissime. Questi cristalli si frammentano molto facilmente.

Fonde a 217°.

Anche questo prodotto, come il tritiodifenilacetico, scaldato diviene rosso.

Dalle analisi e dalle proprietà di questa amide risulta ammissibile la formula:



gr. 0,3020 hanno dato gr. 0,5578 di CO² e gr. 0,1300 di H₂O

gr. 0,2060 hanno dato gr. 0,3786 di CO² e gr. 0,9135 di H²O

gr. 0,2856 hanno dato gr. 0,5250 di CO² e gr. 0,1252 di H²O

gr. 0,3142 hanno dato cm. 3 20,5 di azoto alla pressione di 754,7
e alla temperatura di 16°

gr. 0, 3292 hanno dato cm. 3 21,2 di azoto alla pressione di 756,7
e temperatura di 16°

gr. 0,5318 hanno dato gr. 0,9840 di Ba SO₄.

| | Trovato % | | | | | | Calcolato per C ¹⁸ H ¹⁶ O ² N ² S ³ + H ² O |
|---|-----------|-------|-------|------|------|-------|--|
| | I | II | III | IV | V | VI | |
| C | 50,36 | 50,09 | 50,14 | — | — | — | 50,26 |
| H | 4,76 | 4,92 | 4,87 | — | — | — | 4,71 |
| N | — | — | — | 7,54 | 7,47 | — | 7,33 |
| S | — | — | — | — | — | 25,40 | 25,13 |

L'acqua di cristallizzazione viene dimostrata scaldando la sostanza secca prima pesata, a 150° e facendo varie pesate fino ad ottenere un peso sensibilmente costante.

| | |
|------------------------|------------|
| Prima pesata | gr. 0,1456 |
| Ultima " | " 0,1381 |
| | 0,0075 |

che ci rappresenta l'acqua di cristallizzazione.

| | | |
|------------------|-----------|-------------|
| | Trovato ‰ | Calcolato ‰ |
| H ² O | 5,15 | 4,71 |

Azione della potassa sull'amide tritiodifenilacetica. — A grammi 2,55 di tritiodifenilacetamide spappolata in acqua si sono aggiunti cm.³ 26,8 di KOH N in modo che ad una molecola d'amide ne corrispondano quattro di KOH: scaldando a bagno maria l'amide si scioglie con sviluppo d'ammoniaca ed il liquido si colora in giallo.

Aggiungendo quindi HCL si ha sviluppo di H²S., il liquido diviene latiginoso; compare un olio che estratto con etere si è identificato per acido *tiofenilacetico*, dal quale si arriva ugualmente al *ditiodifenilacetico* per mezzo del cloruro ferrico.

L'alcali caustico agisce sullo zolfo di questa amide non meno facilmente che sul gruppo amidico; infatti aggiungendo metà della potassa calcinata, si ha sempre l'azione contemporanea sul gruppo amidico e sullo zolfo, onde rimane una parte d'amide indisciolta e perfettamente inalterata.

Il fatto di ottenere nella stessa maniera anche dalla tritiodifenilacetamide acido *tiofenilacetico*, dimostra che la struttura molecolare di essa è perfettamente simile a quelle del *tritiodifenilacetico*, e bisogna quindi escludere che nella reazione di questa amide chetonica con l'idrogeno solforato, si possa avere un aggruppamento del tipo delle comuni tioamidi: CSNH².

Geologia. — *Il Flysch del Montenegro sud-orientale.* Nota II⁽¹⁾ del dott. ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Le alture che delimitano la zona scistosa del Montenegro orientale da quella carsica più ad occidente, sono costituite da strati mesozoici la cui direzione è da nord-nord-ovest a sud-sud-est. La carta geologica del Hassert, la quale per ciò che riguarda il territorio intorno a Rikavac completa quella del Tietze secondo le vedute di questo geologo, mette in diretto contatto le formazioni scistose segnate come strati di Werfen e come paleozoiche con quelle del calcare triassico. Vedremo più avanti che ciò non si verifica sempre, tant'è vero che in alcuni punti, come pure per esempio presso Jablan dove tutti i visitatori sono passati osservando il distacco fra la zona carsica dei Bratonožići e quella

(¹) V. pag. 166.