

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Fatti dunque apparentemente d'indole molto disparata ed appartenenti ai più svariati capitoli della chimica trovano completa, uniforme e semplice spiegazione in questa mia nuova ipotesi della mesoidria, ed alla stregua di pochi concetti fondamentali — i tre adottati nei singoli casi.

Abbiamo visto che anche in chimica inorganica si riscontrano numerosi nuclei mesoidrici tetragonali; sicchè possiamo dire in generale che il concetto della mesoidria va applicato ogni volta che si abbia una triade di elementi polivalenti qualunque, siano essi uguali tutti e tre, come nei diazoamidocomposti; o due soltanto: simmetricamente disposti, come negli acidi ossigenati, ovvero contigui, come nell'isodiazo; o tutti e tre diversi; purchè inoltre nelle formole strutturistiche, attualmente in uso, fra due di questi elementi polivalenti esistano un doppio o triplo legame ed un atomo d'idrogeno, che si faccia appartenere ad uno o all'altro dei due elementi polivalenti estremi.

E concluderò facendo notare che la mesoidria per tutto quanto ho esposto può considerarsi come il primo tentativo per avvicinare la meccanica atomica a quella celeste.

Chimica. — *Azione del solfuro ammonico sulle α -dicloroamidi e sulle α -chetoamidi.* Nota del prof. C. ULPANI e G. CHIEFFI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

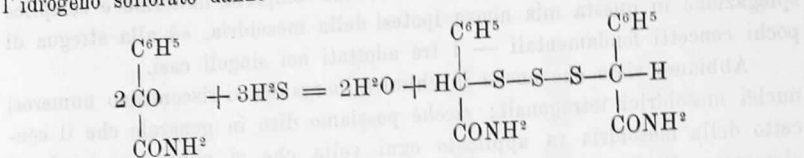
Uno di noi, in un lavoro eseguito in collaborazione col dott. Ciancarella (1), ha studiato l'azione dell' H^2S sugli acidi chetonici aromatici e sulle corrispondenti ammidi prendendo per punto di partenza l'acido benzoilformico e l'ammido benzoilformico, e ottenendo quali prodotti delle due reazioni l'acido tritiodifenilacetico (e da questo il tiofenilacetico e il ditiodifenilacetico) e la tritio-difenilacetammide.

Continuando in questa serie di studi e nella speranza di poter meglio delucidare l'andamento di queste reazioni, abbiamo voluto studiare l'azione dell'idrogeno solforato sulle α -dicloroamidi data anche l'analogia fra il gruppo $—CO—$ e il gruppo $—CCl^2—$.

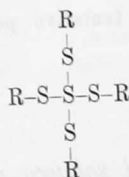
Abbiamo scelto come primo termine delle nostre esperienze l'amide fenildicloracetica e questo per poter meglio paragonare i prodotti risultanti con quelli ottenuti dalla benzoilformammide: in seguito abbiamo esteso le nostre esperienze anche alla α -dicloroammidi alifatiche (dicloroacetammide e α -dicloropropionammide).

(1) Gazz. Chim. It., vol. 34 (1), pag. 161.

Come risulta dal lavoro precedentemente citato, le α -chetoammidi con l'idrogeno solforato danno le tritio-diammidi:



Le dicloroammidi invece con l'idrogeno solforato non reagiscono probabilmente a causa dell' HCl, che si produrrebbe nella reazione, ma reagiscono col solfuro ammonico. Con questo trattamento però non si formano le corrispondenti tritio-diammidi: R-S-S-S-R, ma per tutte e tre le dicloroammidi sperimentate, si origina un aggruppamento molecolare più complesso, in cui cinque atomi di zolfo si legano a quattro residui ammidici, al quale abbiamo creduto di dover assegnare il seguente tipo di struttura:



Per spiegare il meccanismo di questa reazione, abbiamo sottoposto all'azione del solfuro ammonico la benzoilformammide. Questa chetoammide, che con l' H²S dà la tritio-difenilacetammide, col solfuro ammonico ha dato il medesimo prodotto, che si ottiene dalla reazione della *aa*-dicloro-fenilacetammide e solfuro ammonico, una sostanza, cioè, bianchissima, cristallizzata in tavolette rettangolari, fondente a 235°, la pentatio-tetrafenilacetammide. Non solamente: facendo agire l'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide si ottiene pure questa sostanza fondente a 235°.

Da queste esperienze si può concludere, che nella reazione col solfuro ammonico i due gruppi CO e CCl^2 si comportano ugualmente dando origine a un medesimo prodotto, e che i due componenti del solfuro ammonico agiscono con meccanismo perfettamente distinto: in un primo tempo l'idrogeno solforato produce l'aggruppamento tritio-diammidico R-S-S-S-R, e solo successivamente l'ammoniaca forma la molecola più complessa delle pentatio-tetrammidi.

Azione del solfuro ammonico sull'aa-diclorofenilacetammide.

L'ammide fenildicloracetica non era finora stata preparata, perciò abbiamo pensato di ottenerla dall'etere etilico dell'acido fenildiclacético (preparato

alla sua volta secondo il metodo di Claisen) (1) facendolo reagire con ammoniaca alcoolica.

Dopo ventiquattro ore, diluendo la soluzione alcoolica con acqua, precipita una sostanza bianca cristallina. Essa è insolubile in acqua, solubilissima in alcool, etere, cloroformio, solubile solo a caldo in ligroina e benzolo dal quale l'abbiamo cristallizzata. Fonde a 111-112° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

Sostanza		N calcolato	N trovato
0,4939		6,8 %	6,7 %
<i>Cloro</i>			
Sostanza	Ag Cl	Cl trovato	Cl calcolato
0,4081	0,5753	34,9 %	34,8 %
0,3063	0,4319	34,93 %	34,8 %

Non resta alcun dubbio dunque che la sostanza ottenuta è la C^6H^5
 C Cl^2
 CONH^2

Per poter fare reagire il cloro con l' H^2S , abbiamo sostituito questo con solfuro d'ammonio poichè, secondo il nostro concetto, mentre avrebbe rispettato il gruppo ammidico, avrebbe in pari tempo reagito con il cloro.

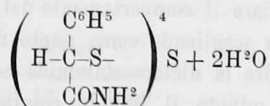
Difatti la $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C Cl}^2 - \text{CONH}^2$ fu sciolta in alcool e venne aggiunto a poco a poco e in varie volte del solfuro ammonico riscaldando il miscuglio a bagno-maria. La soluzione lasciata a sè, dopo un'ora circa comincia ad abbandonare una sostanza bianca polverulenta mista a dello zolfo. Filtrato e lavato con acqua questo precipitato, si è avuta una sostanza bianchissima che al microscopio appare cristallizzata in forma di tavolette rettangolari allungate isolate e variamente incrociate fra loro.

Essa è insolubile in alcool, etere, ed in quasi tutti i solventi organici, un poco solubile in acido acetico glaciale dal quale l'abbiamo potuto cristallizzare tenendola per parecchio tempo a ricadere e quindi filtrando, svaporando un po' d'acido acetico e poi abbandonandola a sè stessa per qualche giorno.

Essa fonde a 235°.

Gli acidi anche a caldo non alterano il gruppo ammidico.

Determinate le principali proprietà, ne abbiamo fatto le analisi, ma da esso risulta che non si è ottenuta la tritio-difenilacetammide, come avevamo sperato, ma un composto di condensazione corrispondente alla formola



(1) Berich. 12, pag. 630.

gr. 0,1941 hanno dato gr. 0,3748 di CO² e gr. 0,0925 di H²O
 gr. 0,2176 " " " 0,4196 " CO² e gr. 0,1060 di H²O
 gr. 0,3360 " " " 0,5395 " BaSO⁴
 gr. 0,4482 " " " 0,7192 " BaSO⁴
 gr. 0,2250 " " " cm.³ 15,2N press. 758 t = 15

	Trovato %		Calcolato %	
C	52,65	52,57	C	52,44
H	5,29	5,40	H	4,91
N	7,73		N	7,65
S	22,01	22,00	S	21,85

Secondo queste analisi ripetute più volte, specialmente per lo zolfo, non può ammettersi che un composto della formola grezza più sopra accennata, nella quale abbiamo 5 atomi di zolfo per 4 molecole d'ammide fenilacetica.

Azione del solfuro ammonico sulla benzoilformammide.

Ottenuto il composto innanzi accennato così differente nella sua costituzione da quello che si ottiene dalla reazione fra H²S e ammidie benzoilformica, abbiamo voluto studiare anche l'azione del solfuro ammonico su quest'ammide chetonica.

Abbiamo sciolto la benzoilformammide in alcool e trattata con S(NH⁴)² nello stesso modo precedentemente descritto.

Dopo circa un'ora precipita la medesima sostanza bianca cristallina, che purificata dall'acido acetico fonde a 235° ed è uguale per tutti i suoi caratteri e pel suo comportamento chimico alla sostanza già descritta.

Azione dell'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide.

Abbiamo sottoposta ad una corrente d'ammoniaca gassosa una soluzione alcoolica di tritio-difenilacetammide. Dopo qualche minuto il liquido assume una colorazione gialla ed incomincia a formarsi un precipitato cristallino che cresce fino a dare un rendimento quantitativo. Anche questa sostanza purificata dall'acido acetico fonde a 235°, ed è uguale per tutti i suoi comportamenti fisici e chimici al prodotto ottenuto con i due metodi già descritti.

Azione del solfuro ammonico sulla dicloracetammide.

Abbiamo voluto studiare il comportamento del S(NH⁴)² con le α-diclorammidi della serie grassa scegliendo come punto di partenza la dicloracetammide. Fu messa a reagire la dicloracetammide con S(NH⁴)² in un pallone a freddo. Dopo qualche minuto il liquido comincia a bollire fortemente, mentre la dicloracetammide va mano mano sciogliendosi.

Il liquido giallo rossastro risultante dalla reazione venne svaporato a bagno-maria per scacciare l'eccesso di solfuro ammonico e portato quasi a secchezza. Resta in definitiva zolfo, cloruro ammonico e una sostanza bianca polverulenta. Il residuo venne purificato prima dall'acqua, nella quale detta sostanza è solubile a caldo. Dalla soluzione acquosa raffreddata cristallizza il prodotto che viene poi ricristallizzato dall'alcool a caldo. Esso fonde a 146-148° e le analisi confermano anche per esso la formola $\left(\begin{array}{c} \text{H}^2\text{-C-S} \\ \text{CONH}^2 \end{array} \right)_4\text{S}$.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

gr. 0,3510 di sostanza diedero gr. 1,0507 di BaSO⁴
 gr. 0,3360 " " " " 0,9912 di BaSO⁴
 gr. 0,3298 " " " " 0,3002 di CO² e gr. 0,2115 di H²O
 gr. 0,3162 " " " " 0,2863 di CO² e gr. 0,1261 di H²O
 gr. 0,2570 diedero cm.³ 31,1 di N-P. 759,55 -t-9°.

	Trovato %		Calcolato %
H	4,4	4,4	4,3
C	24,4	24,6	24,48
S	40,9	40,6	40,8
N	14,52		14,28

Azione del solfuro ammonico sulla α-dicloropropionammide.

Come per l'ammide dicloracetica ho trattato l'ammide α-dicloropropionica con S(NH⁴)². Per questo composto però la reazione non avviene spontaneamente come per quello precedente, ma bisogna aiutarla scaldando il miscuglio a bagno-maria. La dicloropropionammide si scioglie, e il liquido svaporato lascia anche in questo caso insieme allo zolfo ed al ClNH⁴ una sostanza bianca che è stata cristallizzata parecchie volte dall'acqua e dall'alcool. Come le precedenti sostanze ottenute, anche questa appare al microscopio in forma di tavolette rettangolari; fonde a 187-188° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,2270 di sostanza hanno dato gr. 0,5839 di BaSO⁴
 gr. 0,2574 " " " " 0,6700 di BaSO⁴
 gr. 0,1577 " " " " cm.³ 16,8 di N-P 761,65 t = 15°
 gr. 0,1612 " " " " cm.³ 17,4 di N-P 759,9-t = 8°,2

	Trovato %		Calcolato %
S	35,15	35,6	35,5
N	12,79	12,80	12,5

Azione della potassa sull'ammide pentatietetrafenilacetica.

Facendo reagire a caldo su questa ammide spappolata in acqua una quantità calcolata di KOH, in modo che ad una molecola di essa ne corrispondono sei di KOH, essa si scioglie e per aggiunta di HCl si ha pure svolgimento di H²S e formazione di un olio simile al tiofenilacetico. Dà anch'esso con cloruro ferrico la caratteristica colorazione bleu. Seguendo un procedimento simile a quello usato altra volta da uno di noi pel tiofenilacetico (*) si ottiene un prodotto cristallizzato, il quale poco dopo tempo si vede comparire nella soluzione stessa. È abbastanza solubile in acido acetico, meno in etere ed insolubile in acqua. Fonde a 215° e al microscopio appare sotto forma di cristallini rettangolari allungati.

Le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,1914 di sostanza hanno dato gr. 0,3692 di CO² e gr. 0,0923 di H²O
 gr. 0,4412 " " " " " 0,5797 di BaSO⁴

	Trovato %	Calcolato % per C ¹⁶ H ¹⁴ O ⁴ S ² 2H ² O
C	52,61	52,46
H	5,2	4,9
S	18,4	17,46

Azione della KOH sulla pentatio-tetraglicolammide.

Allo stesso modo abbiamo fatto reagire su questo composto la KOH calcolata 6 di KOH per una di ammide. Questa si scioglie a caldo dando un liquido giallo che acidificato con HCl sviluppa H²S. Il liquido acido viene estratto con etere, il quale distillato lascia una sostanza oleosa gialla con odore caratteristico di tiocomposto solubile in acqua. La soluzione acquosa riduce il cloruro ferrico; perciò abbiamo sciolto tutto l'olio in acqua, trattata la soluzione col FeCl³, acidificata con HCl ed estratta con etere. L'etere svaporato ha lasciato un residuo cristallino che ricristallizzato dal benzolo fonde a 100° e riconosciuto per le sue proprietà fisiche e chimiche per l'acido ditiodiglicolico: C⁴H⁶O⁴S².

Azione della KOH sull'ammide pentatietetrapropionica.

Nelle identiche condizioni del precedente è stato anche questo composto trattato con la KOH. Il prodotto ultimo della reazione è stato anche qui un olio giallo solubile in acqua e che ossidato con cloruro ferrico dà l'acido ditiodilattico C⁶H¹⁰O⁴S².

(*) Gazz. Chim. Ital., vol. 34 (1), pag. 168.