

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

luce estranea interviene estinguendo l'effluvio, come è dimostrato dalle esperienze precedenti, viene con ciò a mancare un'energica azione favorente per la scintilla, cosicchè può ben avvenire che in totale la luce renda più difficile la produzione di questa. L'effetto impedito della luce sarebbe quindi, per dir così, un fenomeno apparente, in quanto essa sopprime un'energica causa favorente qual'è l'effluvio.

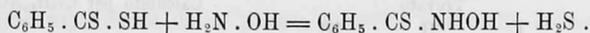
Non è improbabile che la medesima spiegazione valga per il fenomeno analogo trovato da Sella e Majorana con i raggi X <sup>(1)</sup> e da Stefanini e Magri con i raggi del radio <sup>(2)</sup>.

Tutte queste radiazioni agirebbero cioè ostacolando la formazione dell'effluvio per la ionizzazione creata fra gli elettrodi.

**Chimica.** — *Su gli acidi tioidrossamici* <sup>(3)</sup>. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Finora non era noto nessun acido tioidrossamico, contenente il gruppo — CS.NHOH ovvero  $\text{—C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{SH} \end{array}$ . Composti di un tale tipo dovevano avere in parte un comportamento analogo a quello degli acidi idrossamici  $\text{R—C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OH} \end{array}$ , ma dovevano pure differenziarsi da questi: la vicinanza dell'atomo di solfo al gruppo ossimico doveva imprimere a questi corpi una capacità a reagire particolare. D'altro lato, per l'importanza sempre maggiore che va acquistando la chimica dei composti solforati, la sintesi e lo studio di questi acidi presentava un interesse notevole.

L'idrossilamina agisce sui tiochetoni generando le ossime, con formazione di idrogeno solforato <sup>(4)</sup>; reagisce sulla tiobenzamide formando l'amidoossima <sup>(5)</sup>. Analogamente, facendo reagire l'idrossilamina, in rapporti equimolecolari, sull'acido ditiobenzoico, ho ottenuto l'acido tiobenzidrossamico; secondo la reazione:



Ho preparato il sale di potassio dell'acido ditiobenzoico facendo agire il fenilcloroformio sul solfuro potassico, in soluzione alcolica, nelle quantità

<sup>(1)</sup> R. Acc. Lincei, t. V, 1° sem. 1896.

<sup>(2)</sup> Nuovo Cim., serie V, t. VII, pag. 170; 1° sem. 1904.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica-farmaceutica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

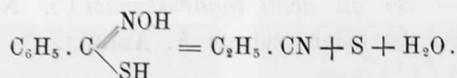
<sup>(4)</sup> Gattermann, Berichte 28, pag. 2870.

<sup>(5)</sup> Tiemann, Berichte, 19, pag. 1668.

calcolate <sup>(1)</sup>; alla soluzione acquosa del sale ho aggiunto quella ottenuta saturando il cloridrato di idrossilamina con la quantità corrispondente di carbonato potassico: la soluzione di colore rosso aranciato intenso del tiosale viene rapidamente decolorata a freddo, con svolgimento di idrogeno solforato.

Il sale dell'acido tiobenzidrossamico formatosi venne estratto con alcool dal residuo di sali ottenuto concentrando nel vuoto la soluzione acquosa, in cui aveva reagito l'idrossilamina. Acidificando invece con acido solforico diluito la soluzione stessa, si libera l'acido idrossamico oleoso, che venne estratto con etere.

La soluzione dell'acido tiobenzidrossamico dà con cloruro ferrico una colorazione azzurro-violacea, e in eccesso un precipitato nerastro. L'acido idrossamico ed i suoi sali alcalini si scompongono facilmente perdendo solfo. L'acido libero si scompone in gran parte in solfo e benzonitrile, secondo la reazione:



Per la facilità con cui l'acido ed i suoi sali si alterano, non sono ancora riuscito ad averli allo stato sufficiente di purezza.

Data l'instabilità dei sali ho cercato di caratterizzare l'acido ottenuto sotto forma di etere: ho fatto reagire il cloruro di benzile sul sale di potassio in soluzione alcoolica. L'eterificazione procede rapida, e per completarla, ho riscaldato per mezz'ora circa all'ebollizione. Distillato l'alcool, ho ripreso il residuo con acqua; si è separato così l'etere  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ : sostanza bianca, cristallina, che venne purificata dal benzolo. Esso fonde a 120-122°.

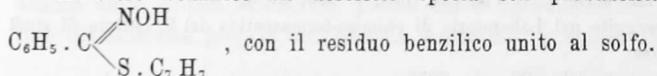
L'analisi ha dato i seguenti risultati:

- I. gr. 0,1667 di sostanza diedero gr. 0,4222 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0795 di  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. gr. 0,3285 di sostanza diedero gr. 0,3166 di  $\text{Ba So}_4$ .
- III. gr. 0,2187 di sostanza diedero ccm. 11,8 di N a mm. 745 e a 22°.

In cento parti:

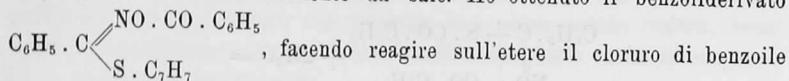
	Trovato			Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$
	I	II	III	
C	69,07	—	—	69,09
H	5,33	—	—	5,38
S	—	13,24	—	13,19
N	—	—	6,11	5,77.

All'etere benzilico su descritto spetta con probabilità la struttura



<sup>(1)</sup> Fleischer, Annalen, 140, pag. 240.

L'etere benzilico si scioglie negli alcali concentrati: in soluzione di etere assoluto, col sodio dà facilmente un sale. Ho ottenuto il benzoilderivato



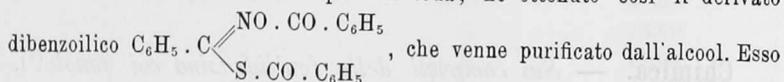
in soluzione piridica. Il composto benzoilico purificato dall'alcool fonde a 135°; la determinazione di azoto ha condotto al risultato seguente:

gr. 0,2520 di sostanza dettero ccm. 9,4 di N a mm. 740 e a 22°.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$
N	4,20	4,04

Per confermare la costituzione dell'acido tiobenzidrossamico ho fatto reagire inoltre, nella soluzione acquosa del sale potassico, il cloruro di benzoile in eccesso, alcalinizzando poi con soda; ho ottenuto così il derivato



crystallizza come il derivato precedentemente descritto in piccoli prismi incolori, fonde a 90-92°.

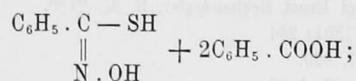
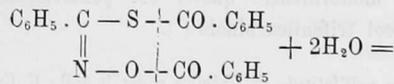
All'analisi ha dato i risultati seguenti:

gr. 0,2621 di sostanza dettero ccm. 9 di N a mm. 750 e a 22°.

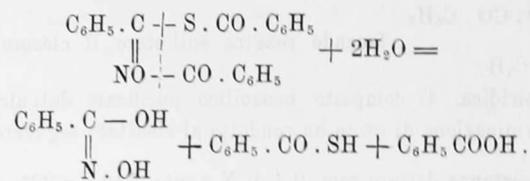
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$
N	3,92	3,86

Il composto dibenzoilico dell'acido tiobenzidrossamico resiste all'idrolisi con acido cloridrico diluito, anche all'ebollizione; comportamento analogo a quello del derivato dibenzoilico dell'acido benzidrossamico, nella forma  $\beta$ . Invece viene saponificato dalla potassa alcoolica non molto concentrata, in parte con formazione di acido tiobenzidrossamico ed acido benzoico:



ed in maggior parte in acido benzidrossamico tiobenzico e benzoico:



L'acido benzidrossamico formatosi in questa scissione viene posto anche facilmente in evidenza con la reazione del percloruro di ferro.

Il comportamento dell'acido tiobenzidrossamico e dei suoi derivati costituisce presentemente l'oggetto delle mie ricerche: allo scopo di estendere le conoscenze intorno ai composti di questo tipo, ho intenzione di studiare anche gli altri modi di formazione degli acidi tioidrossamici che la teoria fa prevedere.

**Chimica.** — *Sui composti della fenilidrazina coi fenoli* <sup>(1)</sup>.

Nota di R. CIUSA e A. BERNARDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il contegno della fenilidrazina coi fenoli è stato studiato in primo luogo da A. v. Baeyer <sup>(2)</sup>. Questo autore trovò che la fioroglucina e la resorcina si combinano colla fenilidrazina per dare rispettivamente i composti.



nei quali il numero di molecole di fenilidrazina è uguale al numero degli idrossili del fenolo.

Più tardi Seyewitz <sup>(3)</sup> riprese lo studio dei composti della fenilidrazina coi fenoli e trovò che mentre la resorcina, l'idrochinone e l'orcina sono capaci di unirsi alla fenilidrazina, e precisamente nel rapporto di una molecola di fenolo a due di base, il fenolo, i cresoli, i naftoli e la pirocatechina non si uniscono affatto alla fenilidrazina in qualunque maniera si operi.

Escludendo i composti coll'acido picrico, col trinitrotimolo e con altri corpi analoghi, nella letteratura si trova descritto un sol composto della fenilidrazina con fenoli monovalenti: quello col pentaclorofenolo <sup>(4)</sup>. È noto inoltre il composto col trifenilcarbinolo <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Adolf v. Baeyer und Ernst Rochendorfer, B. 22, 2189.

<sup>(3)</sup> Compt. rend., 113 (1891) 264

<sup>(4)</sup> Jambon, Bl. [3], 23, 829.

<sup>(5)</sup> Tschitschibabin, B. 35, 4008.