

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXC.
1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE

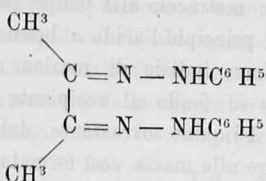


ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Importa notare come il Fischer dal bromoetile per azione della fenilidrazina (1) oltre che al prodotto $C^6 H^5, N^2 H^2 (C^2 H^5)_2 Br$, giunse ad un omologo del gliossalosazone e precisamente al composto



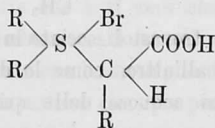
il quale fu anche ottenuto per azione della fenilidrazina sul diacetone corrispondente.

« Mi occuperò ora di studiare nell'istesso senso i derivati dell'amile ».

Chimica. — *Sopra alcune tetine isomere. II. Dimetil α e β propioniltetine* (2). Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

« La presenza di un atomo o gruppo a funzione elettronegativa, residui acidi, ossidrile, alogeni, unito direttamente all'atomo di solfo nelle tetine e nelle solfine sembra condizione indispensabile alla tetravalenza dello solfo. Difatti fino ad ora non si è riusciti ad ottenere corpi dove le quattro valenze dello solfo fossero legate a quattro residui elettropositivi, idrogeno o residui alchilici. Io ho pensato di vedere se anche il carbossile delle tetine avesse un identico ufficio. Se cioè l'allontanarsi maggiormente del carbossile dall'atomo di solfo indebolisse l'affinità col carbonio e l'edificio molecolare fosse incapace d'esistere.

« Si presentava inoltre il caso di vedere se quando l'alogeno si trova in acidi a più di due atomi di carbonio e in posizione α si formassero dei corpi che, per analogia, io continuerò a chiamare tetine. Ed in questo caso si avrebbe la possibilità di avere nella molecola un atomo di carbonio asimmetrico:



« Per questo scopo feci reagire gli acidi α e β bromo propionici sul solfuro di metile.

(1) Ber. 11-613.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.

Dimetil α propioniltetina.

• Quantità equimolecolari di acido α bromopropionico e di solfuro di metile vennero posti in un matraccio alla temperatura ordinaria e lasciati in riposo per due giorni. Da principio l'acido α bromopropionico si scioglie nel solfuro di metile senza alcun indizio di reazione; poi si intorbida e dopo due giorni si vede deposta in fondo al recipiente una sostanza sciropposa, densa, incolora. Decantato il liquido sovrastante, dal quale si depona col riposo nuova sostanza, si aggiunge alla massa così formatasi dell'etere anidro. Dopo qualche giorno cristallizza; si lava con etere anidro, si comprime rapidamente tra carta; si scioglie nella minor quantità possibile d'alcool assoluto e freddo e si precipita con etere anidro.

• Se i solventi sono anidri si vede in breve cristallizzare in tavole rettangolari con smussature parallele, e affatto diverse dai cristalli osservati per il bromuro di metiletiletina. Le osservazioni al microscopio vennero fatte sotto l'etere anidro per la grandissima deliquescenza della sostanza.

• Fonde scomponendosi a 84°-85° come quello di metiletiletina.

• All'analisi ebbi da

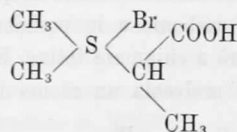
I	gr. 0,6117 di sostanza	gr. 0,3883 di bromuro d'argento
II	gr. 0,4294	gr. 0,4309 di CO ₂ e gr. 0,2010 di H ₂ O
III	gr. 0,3764	gr. 0,3862 di CO ₂ e gr. 0,1856 di H ₂ O

• Per 100 dunque:

	I	II	III	calcolato per C ₅ H ₁₁ SO ₂ Br
Br =	37,18	—	—	37,20
C =	—	27,34	27,93	27,90
H =	—	5,20	5,47	5,11

• Questa sostanza è dunque il bromuro della dimetil α propioniltetina isomero a quello di etilmiletetina precedentemente descritto.

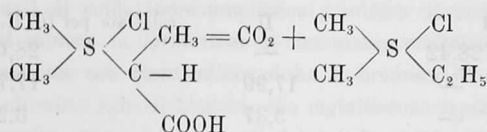
• La sua formola sarebbe:



• Anche questo bromuro trovasi dissociato in soluzione e si comporta in modo perfettamente analogo all'altro, come lo dimostrano gli abbassamenti molecolari di alcune soluzioni acquose delle quali determinai il punto di congelazione:

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec.
0,796	0,18	0,226	48,5
0,936	0,22	0,235	50,5
1,661	0,37	0,228	47,94
2,660	0,56	0,210	45,15

« Questa tetina al pari dell'altra dà un cloroplatinato ben definito. Lo si ottiene nel solito modo trasformando il bromuro in cloruro per mezzo del cloruro d'argento, indi precipitandolo con cloruro di platino dalla sua soluzione alcoolica eterea. In questa precipitazione è bene procedere frazionatamente, perchè, come vedremo, in seguito al riscaldamento del cloruro, durante la sua preparazione dal bromuro, e durante l'evaporazione dell'acqua solvente, avviene una parziale trasformazione della dimetil- α -propioniltetina in dimetiletilsolfina secondo l'equazione:



« La separazione del cloroplatinato di solfina, oltre che per precipitazione frazionata, si fa bene anche dalla soluzione acquosa; dalla quale il primo a deporsi è il cloroplatinato di solfina, mentre il cloroplatinato della tetina è solubilissimo nell'acqua e per ottenerlo ben cristallizzato è più conveniente usare l'acqua alcoolica come solvente. Separati così i due cloroplatinati, all'analisi la porzione meno solubile diede:

da gr. 0,2545 di cloroplatinato gr. 0,0842 di platino.

« Per 100:

	calcolato per $((\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2, \text{Pt Cl}_4$
Pt = 33,08	32,93

« Talvolta assieme alla dimetiletilsolfina si forma della trimetilsolfina e all'analisi si hanno numeri intermedi. Contemporaneamente si osservano le forme, cubi ottaedri, caratteristiche del cloroplatinato di trimetilsolfina: gr. 0,3471 di sostanza dettero gr. 0,1174 del platino.

« Cioè per 100:

	calcolato per $((\text{CH}_3)_2, \text{SC}_2\text{H}_5\text{Cl})_2, \text{Pt Cl}_4$	per $((\text{CH}_3)_3, \text{SCl})_2, \text{Pt Cl}_4$
Pt = 33,82	32,93	34,58

« La parte meno solubile che è il vero cloroplatinato di dimetil α propioniltetina cristallizza difficilmente. Rammollisce già sotto i 70° e fonde a 105°-106°; carattere notevole che lo distingue dal suo isomero. Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che non perde che difficilmente restando a lungo nel vuoto sull'acido solforico.

« La sostanza semplicemente seccata all'aria, all'analisi diede:

I	da gr. 0,3141	di cloroplatinato	gr. 0,0854	di platino	
II	" 0,3208	"	gr. 0,0872	"	
III	" 0,4584	"	gr. 0,1251	"	
IV	" 0,3221	"	gr. 0,0877	"	

e cioè per 100:

I	II	III	IV	calcolato per $(C_5 H_{11} SO_2 Cl)_2 Pt Cl \cdot 2H_2 O$
27,18	27,21	27,28	27,22	27,20

• La sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diede:

I	da gr. 0,3152 di sostanza	gr. 0,0896 di platino
II	• 0,6713	• gr. 0,2042 di $H_2 O$ e gr. 0,4430 di CO_2

• Per cento si ha:

I	II	calcolato per $(C_5 H_{11} SO_2 Cl)_2 Pt Cl$
Pt = 28,42	—	28,65
C = —	17,99	17,72
H = —	3,37	3,24

• Ripetei sopra il bromuro di dimetil α propioniltetina il trattamento con ossido d'argento umido, come avevo già fatto per il bromuro di metiletiltetina. Anche qui dovetti usare le stesse precauzioni descritte, ed ottenni gli stessi risultati, cioè quelli di avere non l'idrato, ma l'anidride. È questa una sostanza bianca, neutra al tornasole, deliquescentissima. L'analisi presenta le stesse difficoltà accennate per l'anidride della metiletiltetina.

• Eccone i risultati:

gr. 0,3543 di sostanza	diedero	gr. 0,5670 di CO_2	e	gr. 0,2348 di $H_2 O$
• 0,1543	•	gr. 0,2522 di CO_2	e	gr. 0,1030 di $H_2 O$

• Per 100 si ha:

I	II	calcolato per $C_5 H_{10} SO_2$
C = 43,93	44,52	44,77
H = 7,64	7,40	7,46

• Ho tentato anche per questo composto di vedere se col metodo crioscopico si potesse determinare il peso molecolare, e avere così un po' più di luce su questi corpi. Usai l'acqua come solvente

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per $C_5 H_{10} SO_2$
0,930	0,14	0,150	20,1
1,337	0,20	0,149	19,9
1,880	0,28	0,149	19,9
2,614	0,39	0,149	19,9

• I risultati crioscopici conducono alla formola semplice $C_5 H_{10} SO_2$: quest'anidride si comporta come quella della metiletiltetina (vedi Nota precedente) ed ho perciò creduto inutile di fare altre determinazioni sul suo peso molecolare.

• È anche interessante osservare come qui non si abbia dissociazione, mentre nel bromuro la dissociazione era così forte da avvicinarsi al triplo

dell'abbassamento molecolare normale. Indizio che molto probabilmente esso trovavasi dissociato in H, Br e idrato di tetina.

Dimetil β propioniltetina.

« Ho fatto reagire l'acido β bromopropionico sul solfuro di metile. La reazione in questo caso non avviene subito nè spontaneamente; ma ha bisogno di essere stimolata ponendo a ricadere per un giorno il miscuglio di pesi molecolari eguali di acido bromopropionico e solfuro di metile. Dopo il raffreddamento si osserva la formazione di una massa cristallina. Si decanta in alcool e si precipita con etere, allora si ha il bromuro di dimetil β propioniltetina in bellissimi aghetti bianchi, che ingialliscono rapidamente alla luce e all'aria. È molto meno deliquescente dei due bromuri precedentemente descritti; molto meno solubile anche nell'alcool dal quale si può avere cristallizzato per raffreddamento di una sua soluzione calda; mentre gli altri bromuri non davano affatto sostanza cristallizzata anche da soluzioni dense, e quasi sciroppose. Fonde scomponendosi a 115°.

« Ecco i risultati dell'analisi:

I gr. 0,2176 di sostanza diedero gr. 0,1866 di bromuro d'argento
 II " 0,3570 " " gr. 0,3627 di CO₂ e gr. 0,1694 di H₂O

« Per 100 si ha:

I	II	calcolato per C ₅ H ₁₁ SO ₂ Br
Br = 37,49	—	37,20
C = —	27,70	27,90
H = —	5,27	5,11

« Anche da questo bromuro ottenni nello stesso modo, già per gli altri descritto, il cloroplatinato. Questo si ottiene più facilmente ben cristallizzato di quello di dimetil α propioniltetina; è in aghetti, non contiene acqua di cristallizzazione, fonde a 184°.

« Ecco le analisi:

gr. 0,2070 di cloroplatinato diedero gr. 0,0600 di platino
 " 0,6221 " " gr. 0,4030 di CO₂ e gr. 0,1820 di H₂O

« Per 100 si ha:

I	II	calcolato per (C ₅ H ₁₁ SO ₂ Cl) ₂ PtCl ₄
Pt = 28,98	—	28,65
C = —	17,68	17,72
H = —	3,25	3,24

« Nell'istesso modo che nei precedenti casi trattai il bromuro di dimetil β propioniltetina con l'ossido d'argento umido. Ottenni in ultimo una massa oleosa densa di reazione neutra, che non mi riuscì di far cristallizzare perchè

nel vuoto sull'acido solforico subisce una specie di resinificazione per la quale si sente un forte odore d'acido acetico, mentre la massa acquistò marcata reazione acida.

« Se questa resinificazione sia sul tipo delle trasformazioni in solfina già osservato per il bromuro di dimetil α propioniltetina, o sia piuttosto una anidificazione non saprei dire, perchè in causa della sua piccola quantità non potei farne lo studio. Però è un fatto di una certa importanza il vedere che, almeno per l'idrato, questa tetina ha una stabilità minore delle altre. Ciò conferma quanto dissi in principio di questa Nota che nei composti dove lo zolfo funziona da tetravalente, la stabilità diminuisce con l'allungarsi delle catene laterali e questo è tanto più importante qui, dove la presenza del carbossile, gruppo elettro-negativo, dovrebbe invece contribuire a rafforzare l'edificio molecolare ».

Chimica. — *Azione dell'acido jodico sull'acido malonico.* — *L'acido trijodoacetico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

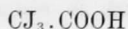
« Proseguendo le mie ricerche sull'azione dell'acido jodico sopra alcune sostanze organiche, ho ritenuto opportuno, anche per rendere le mie esperienze più sistematiche, di studiare dapprima il comportamento di alcuni acidi bicarbossilici della serie alifatica rispetto a questo reattivo.

« In questa breve comunicazione mi limiterò a descrivere sommariamente la reazione fra acido jodico ed acido malonico, reazione che mi ha condotto alla scoperta dell'*acido trijodoacetico*.

« Si disciolgono 5 gr. di acido jodico in 20 cc. d'acqua e la soluzione bollente viene versata sopra 5 gr. di acido malonico. Si riscalda finché l'effervescenza incomincia a farsi molto viva e quindi si raffredda prontamente con acqua. Abbandonando a sè stessa la soluzione limpida in tal modo ottenuta, dopo 2-3 giorni di riposo, si separano cristalli gialli, splendenti, che vengono raccolti, lavati e seccati sopra acido solforico.

« Il prodotto si presenta sotto forma di pagliette splendenti, colorate in giallo intenso. La sostanza pura è perfettamente priva di odore e verso 150° fonde con forte sviluppo gassoso; però già sotto 100° incomincia a colorarsi in giallo bruno.

« I numeri dati dall'analisi conducono alla formola:



I gr. 0,3501 di sostanza diedero gr. 0,0698 di CO_2 e gr. 0,0097 di H_2O .

II " 0,3232 " " " 0,5182 di AgJ.