

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

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.

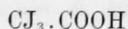
« Proseguendo le mie ricerche sull'azione dell'acido jodico sopra alcune sostanze organiche, ho ritenuto opportuno, anche per rendere le mie esperienze più sistematiche, di studiare dapprima il comportamento di alcuni acidi bicarbossilici della serie alifatica rispetto a questo reattivo.

« 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.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C	5,44	—	5,47
H	0,30	—	0,22
J	—	86,64	86,85

L'acido triiodoacetico, allo stato secco, è abbastanza stabile. A contatto però anche dei solventi anidri libera jodio, e riscaldato con acqua si trasforma prontamente in jodoformio.

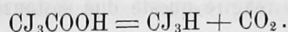
« Questa reazione diventa molto elegante, specialmente quando si impieghi l'acido acetico. Versando in un tubo da saggio un po' di acido acetico sopra una piccola quantità dell'acido triiodurato e riscaldando, questo dapprima si scioglie colorando il liquido in rossastro per un poco di jodio che si libera, si nota effervescenza e quindi, tutto d'un tratto, il liquido limpido diventa opaco e si separano in grande copia squame splendenti di jodoformio.

gr. 0,1970 di sostanze diedero gr. 0, 3520 di AgJ.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per CJ ₃ H
J	96,55	96,70

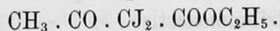
Evidentemente questa scissione si può rappresentare con l'eguaglianza:



Trattato con carbonato sodico, a freddo, l'acido triiodoacetico si tappezza di bollicine gassose e si trasforma in jodoformio.

« Variando le condizioni dell'esperienza si può invece ottenere facilmente e con buon rendimento, l'*acido bijodoacetico*.

« Se si mescola una soluzione acquosa di acido jodico (5 gr. in 25 cc. d'acqua) con 5 gr. di acido malonico e si riscalda la soluzione, incomincia tosto una vivissima effervescenza che poi prosegue spontaneamente. Quando la reazione è terminata, per raffreddamento, si separa una polvere giallognola, costituita da acido triiodoacetico impuro. Le acque madri, riscaldate nuovamente fino all'ebollizione, lasciano poi depositare bellissimi aghi, lievemente colorati in giallo, di acido bijodoacetico. Questo acido venne scoperto da Perkin e Duppa⁽¹⁾, i quali l'ottennero partendo dall'etere bijodoacetico



Però questi chimici non danno l'analisi nè il punto di fusione del prodotto da loro ottenuto, limitandosi a studiarne alcuni sali.

« L'acido bijodoacetico, ottenuto nel modo poc'anzi descritto, si presenta in aghi giallo-chiari, che possono raggiungere la lunghezza di parecchi cen-

(1) Liebg's Annalen, 117, 351.

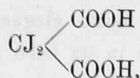
timetri. Fondono a 110° in un liquido bruno e nei carbonati alcalini si disciolgono con viva effervescenza.

gr. 0,4269 di sostanza diedero gr. 0,6416 di AgJ.

« In 100 parti:

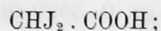
	trovato	calcolato per $\text{CHJ}_2 \cdot \text{COOH}$
J	81,22	81,41

« La formazione di questi due prodotti per azione dell'acido jodico sopra l'acido malonico si può spiegare ammettendo che dapprima si formi l'acido bijodomalonico



il quale senza dubbio dev'essere molto instabile, per cui non mi è stato possibile finora di ottenerlo.

« Questa sostanza perdendo anidride carbonica darebbe luogo a formazione di acido bijodoacetico



per ulteriore azione poi dell'acido jodico sopra l'acido bijodomalonico potrebbe trarre origine l'acido trijodoacetico. Non mi sembra probabile, ammettere che questa sostanza si formi per azione dell'acido jodico sopra l'acido bijodoacetico, giacchè mettendo a reagire queste due sostanze non si osserva che separazione di jodio.

« In questi due specchietti sono riunite le principali proprietà fisiche degli acidi jodoacetici e quelle dei derivati trihalogenati dell'acido acetico.

Nome	Colore	p. fusione	
Acido monojodoacetico	incoloro	82°	Perkin e Duppa
« dijodoacetico . .	giallo-chiaro	110°	» »
« trijodoacetico. .	giallo-carico	150°	Angeli

Acido tricloroacetico p. fus. 52°,3

« tribromoacetico » 135°,0

« trijodoacetico » 150°,0

« L'acido trijodoacetico è, senza dubbio, il più instabile fra tutti e per questa ragione esso era rimasto finora sconosciuto. L'azione dell'acido jodico sui composti organici fa quindi prevedere la possibilità di preparare molte altre nuove sostanze jodate ».