

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

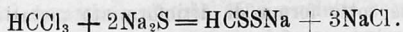
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Le nostre esperienze si fanno ora sull'amilene (che ha già dato risultato positivo) e si estenderanno poi all'anelolo e ad una aldeide. Così sapremo come si comportano i vari prototipi ed avremo circoscritto il campo d'azione della sintesi e dentro il quale svolgeremo il nostro programma di ricerche, che è la sua applicazione a varie sostanze in vista di ottenere prodotti di interesse scientifico e pratico e lo studio delle condizioni sperimentali per migliorarne sempre più le rese, le quali d'altronde anche con i mezzi attuali sarebbero già soddisfacenti.

Chimica. — *Sull'acido ditioformico* (1). Nota di T. G. LEVI, presentata dal Socio G. BRUNI.

L'acido ditioformico HCSSH non è stato finora isolato allo stato libero nemmeno sotto forma dei suoi sali. La sua esistenza è stata dimostrata da L. Cambi (2), il quale ottenne la soluzione del suo sale sodico facendo agire il cloroformio su una soluzione alcoolica di solfuro sodico:



Poichè lo scopo di Cambi era quello di ottenere l'acido formotiodrossammico, egli si limitò a far agire sulla soluzione del sale sodico la idrossilammia. Dalla soluzione del sale sodico dell'acido formotiodrossammico così formato poté poi ottenere i corrispondenti sali di metalli pesanti e l'etere benzilico allo stato puro, ciò che dimostra che il primo prodotto della reazione conteneva effettivamente il ditioformiato sodico.

Dato l'interesse che presentano i ditioacidi e specialmente il primo termine, ho creduto interessante tentare di isolarne alcuni sali e il relativo disolfuro e vi sono riuscito nel modo seguente:

Gr. 200 di idrato potassico si sciolgono in Kg. 1 di alcool etilico assoluto e se ne prepara il solfidrato saturando con H_2S seccato su pentossido di fosforo. Il solfuro si ottiene coll'aggiunta di 200 gr. di idrato potassico in 400 gr. di alcool anidro;

Gr. 500 di questa soluzione (pari a circa 110 gr. di K_2S mentre la quantità teorica sarebbe di 183 gr. di K_2S) si riscaldano debolmente con 100 gr. di cloroformio. A 40° circa ha luogo una reazione vivacissima con tumultuosa ebollizione del cloroformio e colorazione rosso intensa del liquido, mentre precipita abbondantemente del cloruro potassico.

Le condizioni migliori per eseguire la reazione sono quelle suindicate; aumentando la quantità di solfuro potassico non si ottiene un rendimento

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche chimiche e chimico fisiche della Società Italiana Pirelli diretto dal prof. G. Bruni.

(2) R. Ist. Lomb. di sc. e lett., serie II, vol. XLIII, 1910.

maggiore in ditioformiato potassico; diminuendola si ottengono rendimenti più scarsi. A reazione ultimata e dopo raffreddamento si filtra dal cloruro potassico e si distilla nel vuoto il liquido limpido per eliminare l'alcool; riprendendo il residuo cristallino giallo con acqua e acidificando con HCl diluito o con altri acidi più deboli la soluzione del sale potassico, si ottiene, dopo estrazione con etere, un estratto etereo giallo di odore ripugnante che contiene verosimilmente in soluzione l'acido ditioformico libero, che non sono riuscito ad isolare per la sua instabilità; la salificazione con soda diluita dell'estratto acido non mi avrebbe neppure condotto ad ottenere i sali del ditioacido, se non avessi usato il procedimento che qui descrivo.

Ho tentato con successo di eliminare il solfuro potassico in eccesso contenuto insieme al ditioformiato nel prodotto di reazione, completando la distillazione nel vuoto e filtrando alla pompa i cristalli gialli che si ottengono come residuo. Dopo lavaggio ripetuto con alcool per eliminare la maggior parte del solfuro potassico, si eliminano le ultime tracce di questo lasciando a sè all'aria il miscuglio ad una lenta ossidazione che trasforma il solfuro in iposolfito. Il ditioformiato alcalino addizionato di acqua può ora essere precipitato direttamente sotto forma di ditioformiato metallico stabile coi sali dei diversi metalli pesanti. Così soluzioni di nitrato d'argento e di acetato di piombo, ciascuna aggiunta frazionatamente e sempre in difetto alla soluzione acquosa del sale potassico, mi hanno dati i ditioformiati rispettivamente di argento e di piombo come precipitati gialli ranciati che, lavati ripetutamente con acqua e seccati nel vuoto fuori contatto della luce, sono stati analizzati coi seguenti risultati:

Ditioformiato d'argento HCSSAg:

gr. 0,3322 di sostanza	diedero	gr. 0,08200 di CO ₂	e gr. 0,0243 H ₂ O
" 0,3019	"	" 0,0742 " CO ₂	" 0,0230 H ₂ O
" 0,1233	"	" 0,3062 " BaSO ₄	
" 0,1450	"	" 0,3608 " BaSO ₄	
" 0,1395	"	" 0,0825 " Ag	(per calcinazione)
" 0,1636	"	" 0,1290 " AgCl	

In 100 parti:

Trovato	Calcolato per HCSSAg
C = 6,17 6,14	C = 6,49
H = 0,81 0,84	H = 0,55
S = 34,11 34,19	S = 34,64
Ag = 59,14 59,35	Ag = 58,32

Ditioformiato di piombo $\left. \begin{array}{l} \text{HCSS} \\ \text{HCSS} \end{array} \right\} \text{Pb}$:

gr. 0,8620 di sostanza diedero gr. 0,0890 di CO_2 e gr. 0,0213 di H_2O
 " 0,1767 " " " 0,1513 " PbSO_4 (dalla soluz. nitrica
 con H_2SO_4)
 " 0,1666 " " " 0,1425 " PbSO_4 (per calcinazione in
 presenza di H_2SO_4)

In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $\left. \begin{array}{l} \text{HCSS} \\ \text{HCSS} \end{array} \right\} \text{Pb}$
C = 6,15	C = 6,64
H = 0,65	H = 0,55
Pb = 58,51	Pb = 57,34
58,44	

Non ho potuto purificare ulteriormente i sali data la loro insolubilità nei comuni solventi organici.

I ditioformiati di argento e piombo sono prodotti relativamente stabili ed anneriscono il primo fra 95° e 100° , il secondo fra 130° - 135° per decomporli ulteriormente con abbondante sviluppo di solfuro di carbonio.

Ho preparato altri ditioformiati fra cui quello di zinco, bianco giallastro e quello di cobalto, rosso bruno scuro.

Disolfuro dell'acido ditioformico $\left. \begin{array}{l} \text{HCSS} \\ | \\ \text{HCSS} \end{array} \right\}_x$.

Questo disolfuro oltre ad essere il più semplice dei disolfuri di ditioacidi organici è anche la sostanza organica contenente idrogeno a contenuto più elevato in zolfo. Esso è stato preparato per cauta ossidazione con soluzione alcoolica di iodio della soluzione alcoolica del sale potassico; il miscuglio di ditioformiato potassico e di solfuro sottoposto al processo di ossidazione all'aria viene ripreso più volte con alcool assoluto, e mentre si trascura la piccola porzione che non vi si scioglie, si ossida con iodio la soluzione alcoolica limpida. Ho così ottenuto un precipitato giallo rosa che lavato con acqua, con alcool e da ultimo con solfuro di carbonio ha dato all'analisi:

gr. 0,2000 diedero gr. 0,1205 di CO_2 e gr. 0,0257 di H_2O
 " 0,0555 " " 0,3340 " BaSO_4 .

In 100 parti:

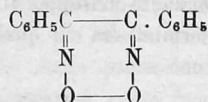
Trovato	Calcolato per $\left. \begin{array}{l} \text{HCSS} \\ \\ \text{HCSS} \end{array} \right\}$
C = 15,06	C = 15,58
H = 1,43	H = 1,29
S = 82,65	S = 83,13

Il disolfuro dell'acido ditioformico è insolubile in tutti gli ordinari solventi organici; per questo suo carattere (analogamente al polimero della tioformaldeide $(\text{CH}_2\text{S})_x$) e per il suo elevato punto di fusione è da ritenersi che si tratti di un polimero. Esso si decompone sopra i 200° in solfuro di carbonio, idrogeno solforato, carbone e solfo liberi.

Mi riservo di continuare le ricerche per ottenere eteri dell'acido ditioformico, allo scopo di avere prodotti di cui sia possibile determinare il peso molecolare.

Chimica. — *Su di un nuovo isomero della dibenzenil-ossoazossima di Wieland* ⁽¹⁾. Nota di E. PARISI, presentata dal Socio R. NASINI.

Come è noto, della formula bruta $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ si conoscono, tra gli altri, due composti ottenuti per ossidazione della benzaldossima. Il primo di questi composti, il cosiddetto perossido della difenilgliossima:



fonde a 114° e l'ottenne R. Scholl ⁽²⁾ facendo agire il tetrossido d'azoto sulla benzaldossima in soluzione eterea.

È questo il composto che Auwers ⁽³⁾ aveva già avuto per ossidazione della benzildiossima e che Angeli ⁽⁴⁾ era riuscito a ritrasformare nella diossima del benzile.

Il secondo prodotto della stessa formula bruta si deve a Wieland ⁽⁵⁾, che lo preparò per azione dell'acido cloridrico sull'ossido di tribenzonitrile e per decomposizione spontanea del cloruro dell'acido benzidrossammico, e che Robin ⁽⁶⁾ segnala tra i prodotti di ossidazione dell'ossima dell'aldeide benzica col suo metodo « iodio + alcali ». A questa sostanza, che fonde a 134° - 135° ,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna diretto dal prof. G. Plancher.

⁽²⁾ B. 23, 3496.

⁽³⁾ B. 21, 804.

⁽⁴⁾ G. 22, II, pag. 478.

⁽⁵⁾ B. 39, 1486; B. 40, 1673; 40, 1667.

⁽⁶⁾ Ann. Chimie, XVI (1921), pag. 77.