

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

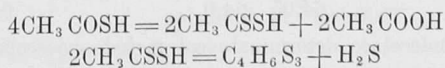
1894

Chimica. — *Sul trisolfuro di etenile*. Nota del D^r. P. CANDIANI, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

« L'azione degli alogeni sopra l'acido tioacetico non è così semplice come a prima vista potrebbe sembrare, poichè invece della formazione dell'acido tioacetico alogenato si ottengono varî prodotti di condensazione causati da reazioni secondarie più o meno complesse.

« È notevole la diversità di comportamento dell'acido acetico e dell'acido tioacetico con il bromo. Mentre l'acido acetico all'ordinaria temperatura non reagisce affatto anche per azione della diretta luce solare, l'acido tioacetico reagisce energicamente svolgendo acido bromidrico e lasciando un residuo pecioso dal quale, per compressione tra carta e cristallizzazione dall'alcool, potei isolare una piccola quantità di una sostanza cristallizzata in laminette bianche che fondeva a 224°-225° e che poi, come vedremo, riconobbi per trisolfuro di etenile.

« Il trisolfuro di etenile venne isolato da I. Bongartz (2) trattando l'acido tioacetico con cloruro di zinco; egli fu messo sull'avviso della presenza di questo prodotto di condensazione dal fatto che, facendo passare una corrente di HCl secco attraverso una miscela di benzaldeide e acido acetico, non si otteneva che una piccolissima quantità di ditiobenzaldeide, mentre per il mercaptano e l'acido tioglicolico la reazione con le aldeidi dava risultati quasi teorici. Il Bongartz spiegava la formazione del trisolfuro di etenile con le seguenti equazioni, colle quali ammetteva la formazione intermedia dell'acido ditiacetico



« Io ho preparato notevoli quantità di trisolfuro di etenile con risultati assai buoni, operando nel seguente modo: metteva in un tubo da chiudere un peso molecolare di bromo e in un altro tubo più piccolo un peso molecolare di acido tioacetico, indi faceva scendere il tubo più piccolo nel più grande in modo che i liquidi non si mescolassero e che solo i vapori di bromo venissero in contatto con l'acido tioacetico, quindi chiudevo alla lampada e lasciavo all'ordinaria temperatura. Dopo 7 ore ordinariamente l'acido tioacetico, che aveva assunto da prima un colore rossiccio, si solidificava in una massa cristallina; lasciandolo più tempo in contatto coi vapori di bromo, quando la massa era solidificata, incominciava ad imbrunire e si aveva note-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Berichte IX, p. 2182.

vole perdita per la formazione di quei prodotti resinosi. Aprendo il tubo si svolgeva HBr e solo un leggerissimo odore di H₂S veniva avvertito.

« La sostanza così avuta, compressa tra carta sotto il torchio e cristallizzata due o tre volte dall'alcool bollente, è del trisolfuro di etenile purissimo. Col metodo che io ho usato da gr. 5. 47 di acido puro si ottengono gr. 2.56 di trisolfuro grezzo: secondo la formola del Bongartz si dovrebbero ottenere gr. 2.70; come si vede dunque il reddito è quasi teorico.

« L'azione del bromo però qui non è che un'azione indiretta, perchè il bromo non agisce che per l'acido bromidrico che forma. Mi sono assicurato di ciò sostituendo al bromo il bromuro di fosforo e chiudendo nel tubo, oltre che il tubetto con l'acido tioacetico un altro tubicino più piccolo con acqua la quale, a chiusura finita, si poteva mandare in contatto con il tribromuro di fosforo e svolgere così HBr, senza versare l'acido tioacetico. Si aveva in tal modo l'acido tioacetico in presenza di HBr gasoso sotto pressione. Il risultato fu identico, cioè la solidificazione della massa con formazione del trisolfuro di etenile.

« Questo fondeva a 224° e all'analisi diede:

- I. da gr. 0,3016 di sostanza gr. 0,1112 di acqua e gr. 0,3524 di acido carbonico.
 II. da gr. 0,1778 di sostanza gr. 0,8292 di solfato baritico.
 III. da gr. 0,1789 di sostanza gr. 0,8337 di solfato baritico.
 per 100 si ha:

	trovato			calcolato per C ₂ H ₂ S ₃
	I.	II.	III.	
C	31,87	—	—	32,0
H	4,09	—	—	4,0
S	—	64,05	64,0	64,0

« Il peso molecolare determinato col metodo crioscopico, adoperando il benzolo come solvente, diede risultati tali che condurrebbero ad ammettere una formola doppia di quella posta dal Bongartz.

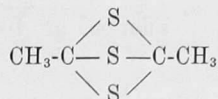
« Ecco i risultati delle mie esperienze:

concentraz.	abbass. term.	coeffic. d'abbass.	abbass. molec. per la formola C ₄ H ₄ S ₆
2,2440	0,39	0,1737	52,11
4,0322	0,70	0,1736	52,08
0,9474	0,17	0,1794	53,82
2,1864	0,39	0,1783	53,52
4,1595	0,74	0,1779	53,37

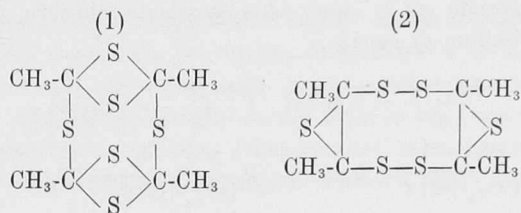
« Oltre che con il benzolo ho fatto una determinazione anche con l'acido acetico come solvente con risultati concordanti coi precedenti.

concentraz.	abbass. term.	coeffic. d'abbass.	abbass. molec. per la formola C ₂ H ₂ S ₃
1,0057	0,14	0,1392	41,76

« Dunque il trisolfuro di etenile descritto dal Bongartz non è il vero trisolfuro di etenile ma un polimero di questo corpo, la cui formula di costituzione invece che



sarà probabilmente una delle seguenti:



« Onde avere qualche criterio sulla funzione di questi atomi di solfo nella molecola, e per conseguenza sulla struttura di essa, ne ho determinato il potere rifrangente in soluzione benzolica.

« Le esperienze vennero fatte con un eccellente spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini, permettente l'approssimazione di 5'': il peso specifico si riferisce all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto:

« I. soluzione

trisolfuro di etenile gr.	11,469
benzolo " "	88,531
soluzione gr.	100,000

$$d_4^{15,9} = 0,92477$$

per la soluzione trovai:

$$\mu_{n\alpha} = 1,51149; \quad \frac{\mu_{n\alpha} - 1}{d} = 0,55309; \quad \frac{\mu_{n\alpha}^2 - 1}{(\mu_{n\alpha}^2 + 2)d} = 0,32420$$

il benzolo impiegato aveva la seguente costante:

$$\mu_{n\alpha} 1,49971; \quad \frac{\mu_{n\alpha} - 1}{d} = 0,56566; \quad \frac{\mu_{n\alpha}^2 - 1}{(\mu_{n\alpha}^2 + 2)d} = 0,33277$$

per cui si calcola per il trisolfuro di etenile:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{n\alpha} - 1}{d} &= 0,45610; \quad P \frac{\mu_{n\alpha} - 1}{d} = 136,83 \\ \frac{\mu_{n\alpha}^2 - 1}{(\mu_{n\alpha}^2 + 2)d} &= 0,25809; \quad P \frac{\mu_{n\alpha}^2 - 1}{(\mu_{n\alpha}^2 + 2)d} = 77,437. \end{aligned}$$

* II soluzione

trisolfuro di etenile gr.	9,908
benzolo " "	90,092
	100,000
soluzione gr.	100,000

per la soluzione trovali :

$$\mu_{n_x} = 1,51002; \frac{\mu_{n_x} - 1}{d} = 0,55497; \frac{\mu_{n_x}^2 - 1}{(\mu_{n_x}^2 + 2)d} = 0,32545$$

il benzolo impiegato era lo stesso della precedente soluzione, per cui si calcola per il trisolfuro di etenile :

$$\frac{\mu_{n_x} - 1}{d} = 0,45781; P \frac{\mu_{n_x} - 1}{d} = 137,34$$

$$\frac{\mu_{n_x}^2 - 1}{(\mu_{n_x}^2 + 2)d} = 0,25888; P \frac{\mu_{n_x}^2 - 1}{(\mu_{n_x}^2 + 2)d} = 77,66.$$

* La rifrazione atomica dello solfo che risulta dalla media delle due esperienze, prendendo per il carbonio la rifrazione atomica: per la $n = 5$ e per la $n^2 = 2,48$; per l'idrogeno: per la $n = 1,3$ per la $n^2 = 1,04$, sarebbe per

$$\bar{n} = 13,58; \bar{n}^2 = 7,53$$

* Da questo si vede che il comportamento ottico dello solfo di questo composto è analogo a quello dello solfo di alcuni solfuri e solfidrati organici, quantunque ad essi un po' inferiore, senza però raggiungere il limite inferiore del tiofene, infatti:

	n	n^2
solfidrato di etile	13,80	7,80
solfuro di etile	14,28	8,10
solfidrato d'isobutile	13,93	7,82
solfidrato d'isoamile	14,0	7,84
Tiofene	11,40	6,54 (1)

* Oltre a questo fatto è importante il rilevare che anche qui, come nel tiofosgene polimero studiato da G. Carrara, dove c'è un accumularsi di solfo nella molecola, si riscontra un potere rifrangente atomico abbastanza basso, mentre, come aveva fatto notare R. Nasini, si dovrebbe avere un esaltamento del potere rifrangente. Questo fatto verrebbe secondo me in appoggio alla formula ciclica del trisolfuro di etenile polimero, perchè come si è visto lo solfo del tiofene ha un potere rifrangente assai basso.

(1) R. Nasini e T. Costa.

« La reazione fra il bromo e l'acido tioacetico prende un altro indirizzo quando si opera in soluzione nell'etere assoluto e raffreddando il recipiente. L'operazione si fece in un apparecchio a ricadere munito d'imbuto a robinetto. Nel pallone stava la soluzione eterea di acido tioacetico e dall'imbuto si faceva gocciolare lentissimamente e agitando di continuo, il bromo nella proporzione di una molecola dell'uno per una dell'altro: l'etere solvente rappresentava circa il decuplo dell'acido tioacetico impiegato.

« La reazione è assai blanda, il bromo in gran parte si scolora, e poscia l'etere comincia a colorarsi in giallo, mentre si separa una sostanza oleosa che poi si scioglie per forte agitazione. Non si svolge che piccola quantità di HBr. Scacciai l'etere con una rapida distillazione e le ultime porzioni vennero evaporate nel vuoto sulla calce, perchè si svolgevano abbondantissimi fumi di HBr. Se si lascia parecchie ore nel vuoto si trova una certa quantità di zolfo cristallizzato nel liquido. Dopo scacciato tutto l'etere, la sostanza oleosa rimasta venne distillata a pressione ridotta e divisa così in tre porzioni bollenti

- 1.^a 75°- 80° a 6^{mm} di pressione
- 2.^a 80°-120° " "
- 3.^a 128°-135° " "

« La 2.^a frazione, che era la più abbondante, venne di nuovo frazionata e si raccolsero due porzioni

- 1.^a 103° a 10^{mm} di pressione
- 2.^a 104°-106° " "

« Di queste frazioni vennero esaminate le seguenti:

- 1.^a bollente a 75°- 80° a 6^{mm}
- 2.^a " " 103° a 10^{mm}
- 3.^a " " 104°-106° a 10^{mm}

« Queste frazioni erano liquide, dense, incolore la I^a fumava leggermente svolgendo acido bromidrico, le altre no.

« Ecco ora i risultati dell'analisi:

« Dalla I^a porzione bollente a 75°-80° ebbi:

da gr. 0,4754 di sostanza, gr. 0,4034 di acido carbonico e gr. 0,1519 di acqua
da gr. 0,3655 di sostanza gr. 0,4345 di bromuro d'argento e gr. 0,2790 di solfato di bario

da gr. 0,4689 di sostanza gr. 0,3520 di solfato di bario.

« Dalla II^a porzione bollente a 103° ebbi:

da gr. 0,3693 di sostanza gr. 0,3375 di bromuro d'argento e gr. 0,4655 di solfato di bario.

« Dalla III^a porzione bollente a 104°-106° ebbi:

da gr. 0,2855 di sostanza gr. 0,3028 di acido carbonico e gr. 0,0985 di acqua
da gr. 0,3870 di sostanza gr. 0,1584 di bromuro d'argento e gr. 0,9378 di solfato di bario.

« Per 100 si ha:

	I	II	III
C	23,42	—	28,92
H	3,55	—	3,83
Br	50,58	38,88	17,39
S	10,48 10,31	17,31	33,27

« È evidente la formazione di prodotti bromurati molto instabili, i quali vanno man mano perdendo bromo sotto forma di acido bromidrico durante la distillazione.

« Dai risultati dell'analisi della I^a porzione si calcola la seguente formula p. %.

		trovato		calcolato per C ₆ H ₁₀ Br ₂ SO ₂
	I	II	III	
C	23,42	---	—	23,53
H	3,55	—	—	3,27
Br	—	50,58	—	52,28
S	—	10,48	10,31	10,46
O	—	—	—	10,46
				100,00

« La sensibile differenza che si riscontra per il bromo è da attribuirsi alla facilità di scomposizione con eliminazione di acido bromidrico.

« È probabile che la reazione in questo caso sia da rappresentarsi con una equazione diversa da quella esposta dal Bongartz; ma la grandissima facilità con la quale queste sostanze si scompongono, dando prodotti sempre meno bromurati, non mi hanno permesso di completare lo studio di questa reazione ».

Chimica. — *Nuova sintesi di Cumarine* (1). Nota di P. BIGINELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« In una prima Nota pubblicata a quest'Accademia sulle cumarine carbossilate (2), feci cenno della reazione atta a produrre tali composti. Non nascosi fin d'allora lo scopo de' miei tentativi, che era quello di arrivare alle cumarine vere per una via relativamente facile, per applicarla a certi fenoli pei quali la reazione di Pechmann diventa difficile o di scarso rendimento.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica-farmaceutica della Regia Università di Roma.

(2) Acc. dei Lincei. vol. III, 1° semestre, fasc. IX.