

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 18 agosto 1901.

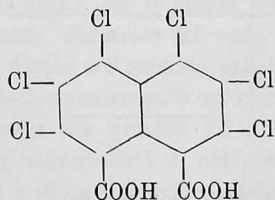
Chimica. — *Sull'acido naftalico e sulla naftalimide* ⁽¹⁾. Nota di L. FRANCESCONI e V. RECCHI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

L'acido 1-8 naftalico ha con l'acido ftalico una grande analogia, com'è provato dalle numerose reazioni nelle quali così l'uno che l'altro mostrano lo stesso comportamento e conducono a risultati simili. Danno entrambi facilmente le corrispondenti anidridi e imidi; si condensano con i mono- e bi-fenoli ecc.; in modo che, quando i due carbossili si trovano in posizione 1-8, il composto sembra acquistare le stesse proprietà di un derivato ortobicarbossilico.

Ma questa somiglianza di comportamento non è sempre completa, come risulta dalle esperienze da noi fatte, per estendere all'acido naftalico alcune reazioni già eseguite sull'acido ftalico.

Cominciammo dal provare sull'acido naftalico l'azione dei pentacloruri di fosforo e di antimonio.

Col pentacloruro di antimonio e l'acido, o meglio l'anidride naftalica, in modo analogo a quello con cui Gnehm ⁽²⁾ ebbe dall'anidride ftalica l'acido tetracloroftalico, ottenemmo l'acido esacloronaftalico



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

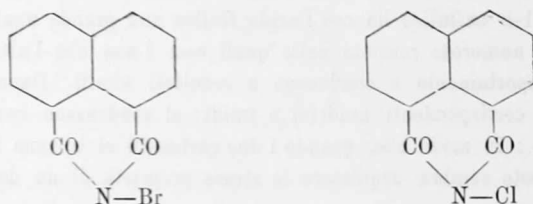
⁽²⁾ A. 238, pag. 320.

e nel tempo stesso un cloruro di carbonio, di cui le analisi e la grandezza molecolare conducono alla formula $C_{12}Cl_{14}$.

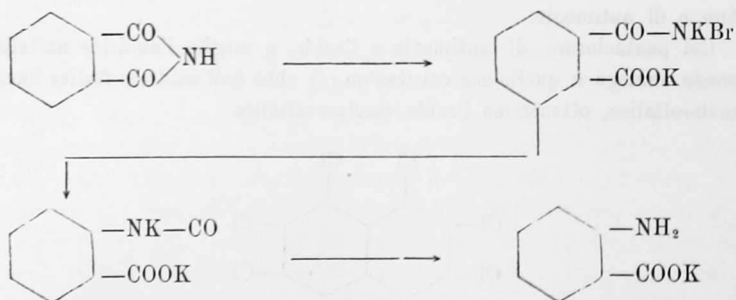
Il pentacloruro di fosforo, con cui era nostro intendimento preparare il cloruro di naftalile, primo, per vedere se, secondo la regola di Auger ⁽¹⁾, esso avesse formula simmetrica, come i cloruri degli acidi bibasici a catena impari di atomi di carbonio, poi, per passare per riduzione alla naftalide; ci dette men buoni risultati. Malgrado ogni tentativo non si riuscì ad isolare il detto cloruro; il quale si forma per azione spinta del $PhCl^5$, ma è instabilissimo e torna subito a decomorsi con gli elementi dell'acqua, che assorbe avidamente dall'aria, in anidride naftalica e acido cloridrico. Questa instabilità confermerebbe la supposizione della formula simmetrica.

Abbiamo poi studiato l'azione degli ipobromiti e ipocloriti alcalini sulla naftalimide.

Operando a freddo, come Bredt e Hof ⁽²⁾ con la ftalimide, si ebbe la bromil- e la cloril- naftalimide. Se non che la bromil- naftalimide è meno stabile del corrispondente derivato alogenato dell'imide ftalica, e perde facilmente il suo bromo. Corrispondono alle formule:



Spingendo poi l'azione degli ipobromiti col calore, cercammo di realizzare la reazione di Hoffmann, per cui Hoogewerff e Van Dorp ⁽³⁾ dall'imide succinica e ftalica, passarono agli acidi β -amidopropionico e antranilico:



⁽¹⁾ Ann. de Chimie et de Phys. 1891, pag. 289.

⁽²⁾ Ber. 1900, pag. 21.

⁽³⁾ Rec. 10, p. 4.

Tale passaggio, nel nostro caso, pur variando le condizioni dell'esperienza, non si effettua che in minimo grado, avendo noi ottenuto, per azione dell'ipobromito di potassio sulla naftalimide, solo una piccola quantità di sostanza che presenta i caratteri e le proprietà dell'acido peri-aminonaf-toico (1).

Appare da ciò che il nucleo eterociclico a sei atomi, che si ha nel caso dell'acido 1-8 naftalico, come più prontamente si forma nell'anidride e quindi nell'imide di quello penta atomico dell'acido ftalico, così è più stabile e per conseguenza offre maggiore difficoltà ad aprirsi per dar luogo a quella trasposizione molecolare.

Azione del pentacloruro di antimonio sull'anidride naftalica.

Grammi 10 di anidride naftalica polverizzata vennero introdotti in un palloncino a tubulatura laterale (connesso ad un collettore raffreddato) e addizionati con grammi 150 di pentacloruro di antimonio: l'anidride si imbeve tosto della maggior parte del pentacloruro e la poltiglia così formata viene riscaldata fino a che l'anidride siasi completamente disciolta. Nella soluzione di color rosso scuro si fa gorgogliare del cloro mentre la temperatura si innalza e si mantiene a 180°. Si manifesta subito un forte sviluppo di fumi bianchi dovuti alla formazione d'acido cloridrico che trasporta del pentacloruro d'antimonio. Questi fumi diminuiscono a poco a poco, senza mai però scomparire completamente. Il riscaldamento si prolunga per circa sette ore, poi, continuando sempre a far passare il cloro, si distilla quanto più si può di pentacloruro d'antimonio; il residuo liquido si lascia raffreddare sino a circa 110° e quindi, prima che si solidifichi, lo si versa in una grande quantità di acqua fortemente acida per acido cloridrico. Si separa da prima insieme col prodotto della reazione, dell'ossicloruro d'antimonio, che però si discioglie prontamente, lasciando indietro una massa vischiosa di color gialliccio, la quale, col raffreddamento, in breve tempo indurisce. Questa massa si polverizza accuratamente, si lava più volte con acido cloridrico al fine di liberarla completamente da tutto l'ossicloruro che ancora l'inquina, quindi si filtra alla pompa e si lava sino a che il filtrato non dà più reazione acida.

Il prodotto così ottenuto, disseccato nel vuoto sull'acido solforico, pesa sempre un po' più che il doppio dell'anidride naftalica impiegata. Operando in tal modo si ottiene quasi esclusivamente un cloruro di carbonio, che si descriverà in seguito, insieme con quantità più o meno abbondanti di prodotti giallicci resinosi e piccola quantità di una sostanza che cristallizza in squamette gialle brillanti e che è l'*anidride esacloronaftalica*.

(1) Ekstrand, J. pr. (2) 38, pag. 159.

Per ottenere quantità maggiori di quest'anidride è necessario limitare a quattro o cinque ore il riscaldamento dell'anidride naftalica nel pentacloruro di antimonio, e tralasciare affatto la distillazione finale, per la quale la temperatura della soluzione si eleva da 180° a 210°. Si ottiene allora un prodotto grezzo meno giallo ed in minore quantità che nel caso precedente. L'anidride esacloronaftalica si può separare dal cloruro di carbonio, dopo polverizzato il prodotto, per mezzo di estrazioni successive con etere, che scioglie il cloruro di carbonio e le sostanze resinose e lascia indietro l'anidride.

Anidride esacloronaftalica. — Il residuo insolubile nell'etere viene estratto ancora una volta con alcool e finalmente disciolto nell'acido acetico glaciale, dalla cui soluzione bollente cristallizzano belle laminette brillanti di color giallo chiaro: questo colore non è dovuto ad impurezza, perchè ripetute cristallizzazioni da altri solventi non lo alterano, ma è proprio dell'anidride. Questa infatti si discioglie a stento nel carbonato sodico concentrato, e dalla soluzione alcalina gli acidi minerali precipitano l'acido esacloronaftalico, allo stato di fiocchi bianchi, che bolliti in seno all'alcool rapidamente ingialliscono, trasformandosi in anidride. L'anidride esacloronaftalica si condensa colla resorcina dando una fluorescenza che, come quella dell'anidride tetraclorofalica, è verde per riflessione e giallo-rosea per trasparenza.

Con l'acido solforico concentrato non dà la fluorescenza azzurra dell'anidride naftalica. È solubile nell'acido acetico, nell'etere acetico, nell'acetone; insolubile nell'etere, nel benzolo; quasi insolubile nell'alcool.

Quando è pura fonde a 205°.

Dalla determinazione di cloro, fatta col metodo di Volhard, si ebbe:

Sostanza gr. 0,2893 Cl = 0,1534

Dall'analisi elementare:

Sostanza gr. 0,5060
CO² = gr. 0,6661 H²O = 0,0110

Da cui calcolando il carbonio e il cloro per la formola C¹²Cl⁶O³ si ha:

	Trovato	Calcolato
C %	35,90	35,55
H	0,23	" "
Cl	53,03	52,64

Cloruro di carbonio C¹²Cl¹⁴. — Come già fu detto, questo cloruro insieme con alcuni prodotti di resinificazione passa in soluzione nell'etere allorchè si estrae con questo solvente il prodotto grezzo della reazione. La prima, la seconda e la terza estrazione con etere danno, previa concentrazione

delle soluzioni, dei cristalli ora simili a cubi, ora aghiformi, che vennero insieme riuniti perchè riconosciuti diversi aspetti cristallini della stessa sostanza. Infatti una soluzione concentrata dei cubetti nell'etere, raffreddata rapidamente dà cristalli aghiformi; come questi, sciolti nell'etere, per lento raffreddamento della soluzione diluita, passano nella forma simile alla cubica. Dall'alcool poi questo cloruro cristallizza spesso in un modo e nell'altro, contemporaneamente. Cristallizzato dall'etere acetico presenta il punto di fusione a 135-136°, che non varia per ulteriori cristallizzazioni da altri solventi. È solubile in quasi tutti i solventi; estremamente solubile nella benzina, alquanto nell'etere, poco nell'alcool, poco nell'acido acetico e discretamente nell'etere acetico, dalle cui soluzioni possono ottenersi grandi e bei cristalli, i quali appartengono al sistema triclino e danno i seguenti valori:

$$\alpha = 99^{\circ}30' \quad \beta = 88^{\circ}7' \quad \gamma = 118^{\circ}22'$$

$$a : b : c = 0,73660 : 1 : 0,93952$$

che furono determinati dal dott. F. Millosewich dell'Istituto mineralogico della R. Università di Roma; dal quale fu pure osservata una forma monoclina di detto cloruro, che però sembra assai labile perchè fu ottenuta una sola volta ed in condizioni non ancora bene stabilite.

Analisi elementare della sostanza:

1. Sostanza	gr. 0,4464	CO ² gr.	0,3812	H ² O =	0,0097
2. " "	gr. 0,4600	" "	0,3950	" "	0,0062

Le determinazioni di cloro vennero fatte pure col metodo di Volhard, e dettero:

1. Sostanza	gr. 0,2744	Cloro	gr. 0,2129
2. " "	gr. 0,1230	" "	gr. 0,0954

Da cui, calcolando, si ha per 100:

	Trovato	
C	23,28	23,26
H	0,22	0,14
Cl	77,61	77,47

Ne risulta la formula C₁₂Cl₁₄, per cui si calcola per 100:

C	22,54
H	—
Cl	77,47

Il leggero eccesso di carbonio trovato, si spiega facilmente quando si consideri la difficoltà di una completa e regolare combustione di una sostanza così ricca di cloro, benchè le analisi venissero eseguite con un miscuglio di cromato di piombo e ossido di rame, in presenza di una lunga spirale di argento.

Di questo cloruro fu anche determinata la grandezza molecolare coi metodi crioscopico ed ebulliscopico.

Determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico. — Solvente benzolo; abbassamento molecolare 53:

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Concentrazione	Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato
10,77	0,3960	3,676	0,468	468
"	0,6678	6,200	0,705	466
11,68	0,1401	1,199	0,145	435
"	0,3750	3,210	0,369	461
"	0,6978	5,974	0,680	465
"	0,8726	7,479	0,840	471

Determinazione del peso molecolare col metodo ebulliscopico. — Solvente ac. acetico; innalzamento molecolare 25,3:

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Concentrazione	Innalzamento osservato	Peso molecolare trovato
12,26	0,3000	2,447	0,122	541
"	0,5561	4,372	0,208	530

Solvente benzolo; innalzamento molecolare 26,7:

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Concentrazione	Innalzamento osservato	Peso molecolare trovato
8,95	0,3189	3,563	0,175	551
"	0,5997	6,700	0,343	529
"	1,0225	11,412	0,586	529

Solvente alcool; innalzamento molecolare 11,5:

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Concentra- zione	Innalzamento osservato	Peso molecolare trovato
11,41	0,3462	3,034	0,055	634
"	0,5828	5,107	0,087	670

Come si vede, i valori ottenuti variano e col metodo che si adopera e col solvente che viene impiegato. Col metodo ebullioscopico, adoperando quale solvente l'alcool, si ebbe un peso molecolare medio eguale a 652, molto vicino a quello calcolato per $C_{12}Cl_{14}$ che è di 639; adoperando l'acido acetico e la benzina il suo valore discende a circa 530; e valori molto più bassi, malgrado ogni cura usata nelle determinazioni, si hanno crioscopicamente dalla benzina; il che fa pensare ad un comportamento anomalo di questo cloruro di carbonio.

Non abbiamo potuto ottenere finora fatti sperimentali che chiarissero la costituzione di questo composto. Trattato con gli alcali, in soluzione alcoolica, si altera profondamente e dà delle resine brune incristallizzabili; resiste agli ossidanti più energici: sciolto nell'acido acetico e riscaldato con acido solforico e bicromato, si riottenne inalterato e purissimo. Soltanto per riscaldamento, in soluzione acetica, con polvere di zinco, fornì un prodotto di riduzione, bianco, pochissimo solubile nell'etere e nell'alcool, nei quali solventi si colora in violetto sotto l'azione della luce, insolubile nell'acqua, solubile nell'acido e nell'etere acetico e meglio nel benzolo da cui cristallizza in prismetti lucenti. Fonde costantemente a 225° e contiene ancora del cloro, che svolge se riscaldato al disopra della temperatura di fusione.

Sarà continuato da noi lo studio di questi cloroderivati dell'acido naftalico.

Azione degli ipobromotiti e ipocloriti alcalini sulla naftalimide.

Bromil-naftalimide. — La naftalimide fu preparata dall'anidride naftalica, secondo il metodo indicato da Joubert⁽¹⁾. Gr. 5 di naftalimide si sciolsero nella quantità necessaria di soluzione diluita di potassa caustica (1:100 circa), riscaldando a b. m., poi lasciando raffreddare e filtrando. Occorre un grande volume di soluzione di potassa, perchè la naftalimide non vi si scioglie molto facilmente e perchè se si opera in soluzione concentrata, nel raffreddamento cristallizza il suo sale potassico in un ammasso di aghi bianchi e sottili.

(1) G. 25 (1) 247.

A questa soluzione, raffreddata ancora con ghiaccio a circa 0°, si aggiunse a poco a poco del bromo, sino a leggero eccesso (gr. 3) agitando continuamente. Venne così a separarsi in fiocchi una sostanza di un bel color giallo che si raccolse su filtro il più rapidamente possibile, si lavò con acqua ben fredda contenente disciolto un poco di bromo, si asciugò tra carta e si pose a seccare sull'acido solforico.

Il prodotto così ottenuto, contiene bromo e separa lo jodio da una soluzione di ioduro potassico. Il suo punto di fusione non è ben netto, perchè si decompone col riscaldamento, verso i 200°. Si scioglie facilmente nella benzina bollente da cui cristallizza in laminette gialle, lucenti. Per azione dell'acqua e degli alcali ridà prontamente la naftalimide.

Ne fu determinato il bromo col metodo di Volhard e per pesata, sotto forma di bromuro d'argento. Ma i valori ottenuti risultarono sempre inferiori al teorico:

Calcolato %	Trovato
per la formula $C_{12}H_6NO_2Br$	
Br 29,98	24-25

Ciò, senza dubbio, dipende dalle condizioni sfavorevoli in cui si forma, dovendosi preparare da soluzioni molto diluite e rimanendo in tal modo lungo tempo soggetta all'azione decomponente dell'acqua colla quale ha grande tendenza a reagire per riprodurre la naftalimide. Questa infatti l'accompagna sempre in una certa quantità, come si vede dalla fluorescenza azzurra che si ha con l'acido solforico concentrato e che ne è la reazione caratteristica.

Molto più stabile è la cloril-naftalimide, che fu preparata nel modo seguente:

Sciolta, come è detto sopra, la naftalimide nella potassa, vi si fece arrivare una lenta corrente di cloro, raffreddando con acqua e ghiaccio a 6°-7°. Di mano in mano che il cloro passa, si vanno separando fiocchi leggeri di una sostanza bianca, che fu raccolta su filtro, lavata e seccata su acido solforico. È quasi insolubile in etere; si scioglie nell'etere acetico e nell'alcool caldo, da cui cristallizza in lunghi aghi; più facilmente nel cloroformio e nel benzene bollente da cui cristallizza in laminette bianche, assai splendidi, fusibili a 233°-234°.

L'acido solforico concentrato la scioglie, colorandosi in giallo; ma la soluzione non dà alcuna fluorescenza.

All'analisi gr. 0,2605 di sostanza dettero gr. 0,1484 di AgCl, donde si ha per 100:

Calcolato	Trovato
per la formula $C_{12}H_6NO_2Cl$	
Cl 15,33	15,01

La cloril-naftalimide, con l'ammoniaca si decompone rapidamente. Se sulla clorilnaftalide, contenuta in un piccolo palloncino, si fa arrivare una corrente di ammoniaca secca, si ha notevole sviluppo di calore nel tempo stesso che la sostanza perde il suo aspetto e la sua lucentezza, trasformandosi in una polvere biancastra, fusibile a 293°-294°, e che si riconosce per naftalimide.

Le ammoniache sostituite, come la metilamina, e, sebbene meno energeticamente, anche l'anilina e la metilanilina in soluzione nel benzene, agiscono in una maniera analoga, dando luogo al ripristinamento della naftalimide, insieme alla formazione di altri prodotti secondari.

Si è provata da ultimo l'azione a caldo degli ipobromiti alcalini sulla naftalimide. Perciò si presero gr. 2,5 di naftalimide, finamente polverizzata, vi si aggiunsero 5 molecole di KOH in soluzione acquosa (5:100) e poi ancora acqua, quanta fu necessaria per avere a temperatura ordinaria una completa soluzione. Si filtrò e si aggiunse una molecola di ipobromito con altre due molecole di potassa e si scaldò infine lentamente a b. m.

Da principio si separano abbondanti fiocchi di una sostanza gialla che è la bromilnaftalimide; poi si ridiscioglie tutto in un liquido che va colorandosi sempre più intensamente, sino a diventar rosso bruno. Si lasciò a b. m. per circa due ore, si fece raffreddare e si acidificò con acido cloridrico. La maggior parte della naftalimide riprecipita inalterata e si riconosce dal suo punto di fusione ed alle solite reazioni. Fu separata per filtrazione e le acque madri si posero a svaporare a b. m. Si deposita il cloruro potassico e in ultimo piccola quantità di una sostanza giallo-bruna che si cercò di separare da quello e fu poi cristallizzata dall'acqua bollente.

È gialla, solubile nell'acido cloridrico e solforico col quale non dà fluorescenza, e nella soluzione di potassa. Fonde a 176° e contiene azoto. Possiede per tanto tutti i caratteri dell'acido 1-8 amino naftoico; la piccola quantità che finora ne abbiamo ottenuta non ci ha permesso una più rigorosa identificazione.

Paleontologia. — *L'Elephas trogontherii Pohlig, di Montecatini in Val di Nievole.* Nota di ARNALDO RICCI, presentata dal Corrispondente CARLO DE-STEFANI.

Nella collezione dei Mammiferi post-pliocenici del R. Istituto Superiore di Firenze esistono due frammenti di molari secondi superiori di Elefante, uno destro (fig. 1) e l'altro sinistro (fig. 2), mancanti di circa la metà delle loro rispettive lamine ed appartenenti senza dubbio ad uno stesso individuo.

Questi due frammenti, che furono donati nel 1859 dal sig. cav. Carlo Schmitz, provengono dai depositi post-pliocenici, cioè dai travertini, che formano presso i bagni di Montecatini in Val di Nievole (provincia di Lucca)