

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

sottostante registratore (1). Pel fatto però già accennato, che la leva si trova in continuo movimento, non si potrebbe certo sperare d'avere una linea sottile sulla carta fotografica.

La larghezza del tracciato sarebbe ancor più notevole, se applicando uno specchio verticale fissato normalmente alla leva *n*, si volesse impiegare il sistema di registrazione fotografica del triplo pendolo orizzontale « Ehlert-Rebeur », poichè in tal caso alla moltiplicazione, già straordinariamente grande, che risulta nel nostro sismoscopio dall'accoppiamento dei due pendoli, si aggiungerebbe quello rilevantissimo del porre il registratore alla distanza di ben 5 metri dallo specchio. E allora si potrebbe dire di possedere uno strumento dotato d'una moltiplicazione per centinaia di migliaia di volte e che lascerebbe ben indietro la sensibilità tanto decantata dello stesso pendolo bifilare del Darwin, nell'ipotesi, ben inteso, che gli spostamenti prodotti da causa termica non costituissero un ostacolo insormontabile a che la registrazione continua potesse effettuarsi.

Chimica. — Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica (2). Nota di G. BARGELINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Da lungo tempo è noto che l'anidride naftalica si scioglie nell'acido solforico concentrato e nell'acido solforico fumante, manifestando una bella fluorescenza bleu: io mi proposi di constatare se questo fenomeno fosse dovuto o no alla formazione di acidi naftalsolfonici fluorescenti e a questo scopo ho studiata l'azione dell'acido solforico sull'anidride naftalica. Ho così ottenuto un acido naftalmonosolfonico e un acido naftaldisolfonico i quali si sciogliono nell'acido solforico concentrato colorandolo in giallognolo, mentre le soluzioni non presentano affatto il fenomeno della fluorescenza. Non avendo, inoltre, avuto mai indizio della formazione di altri composti, mi pare ragionevole attribuire la suddetta fluorescenza semplicemente alla soluzione dell'anidride naftalica nell'acido solforico.

Ed ora passo a descrivere brevemente le ricerche che ho fatte a proposito di questi acidi solfonici, aggiungendovi quanto riferii in una Nota

(1) Io penso se non fosse il caso di sostituire con vantaggio alla registrazione fotografica, incomoda e costosa, quella che si otterrebbe facendo scoccare una serie di scintilline all'estremità mobile della leva *n* attraverso una zona di carta. Queste scintilline potrebbero produrre altrettanti forellini, ovvero punti neri o colorati, nell'ipotesi che la carta sia stata imbevuta di qualche conveniente sostanza chimica, e che questa si decomponga sotto l'azione dell'elettricità.

Oggi che l'illuminazione elettrica si fa sempre più comune e meno costosa, forse la spesa del sistema di registrazione, da me proposto, sarebbe ben minore in confronto di quello a base fotografica.

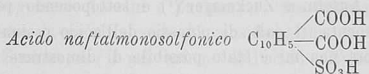
(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena.

preliminare (1) sull'acido dibromonaftalsolfonico, insieme alle ulteriori osservazioni che ho fatto sopra il suddetto composto.

Abbandonando a sè per alcuni mesi una soluzione di anidride naftalica nell'acido solforico fumante, notai che la fluorescenza andò facendosi sempre meno marcata. Versata nell'acqua la soluzione, si precipitò soltanto una piccola quantità di anidride naftalica inalterata essendosi il resto trasformato in acido naftalmonosolfonico che riscontrai nel liquido. La medesima trasformazione ha luogo in minor tempo, scaldando a b. m. una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante: occorre almeno un'ora di riscaldamento perchè la reazione avvenga completamente.

Scaldando la medesima soluzione sopra 100°, notai che contemporaneamente all'acido naftalmonosolfonico, che ho rammentato, si forma anche un acido naftaldisolfonico e che la quantità di questo va aumentando col crescere della temperatura e colla durata del riscaldamento, tanto che, mantenendo la temperatura per 2-3 ore a 200°-230°, si ottiene esclusivamente questo composto e con rendita quantitativa.

Credo inutile descrivere qui le numerose esperienze fatte a tal proposito: dirò soltanto che potei raggiungere, sebbene con qualche difficoltà, la separazione di questi due acidi approfittando della diversa solubilità dei loro sali di bario nell'acqua in cui il sale di bario dell'acido naftalmonosolfonico è un poco più solubile.



Quest'acido fu ottenuto per la prima volta da Anselm e Zuckmayer (2) scaldando per circa mezz'ora a 90°-95° una soluzione di 5 p. di anidride naftalica in 30 p. di acido solforico fumante (contenente il 25 % di SO₃). Modificandolo leggermente ho seguito il medesimo processo di preparazione: riscaldai cioè per 1-2 ore a b. m. una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante (*d* = 1,9). Versai poi il prodotto della reazione nell'acqua, neutralizzai con Ba CO₃ e lavai per decantazione il Ba SO₄, formatosi mescolato col Ba CO₃ eccedente: evaporai fino a secco le acque di lisciviazione, ripresi il residuo con acqua calda e filtrai. Dalla soluzione filtrata, dopo conveniente concentrazione, si depositò il sale di bario dell'acido naftalmonosolfonico: esso però era inquinato da una sostanza rossa che potei eliminare, sebbene con difficoltà, dopo numerose cristallizzazioni nell'acqua calda. Questo sale di bario è molto solubile nell'acqua e insolubile nell'alcool: aggiungendo alcool alla soluzione acquosa, esso si precipita in fiocchi bianchi.

(1) Bargellini, Orosi, settembre 1902.

(2) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3283.

Per purificarlo, lo sciolsi nella minima quantità possibile di acqua, aggiunsi alcool finchè il precipitato si ridisciolse con difficoltà, scaldai leggermente e filtrai. Per raffreddamento si depositò cristallino il sale di bario che, dopo altre simili cristallizzazioni, potei ottenere perfettamente scolorato.

Scaldato nella stufa a circa 200° fino a costanza di peso, dette all'analisi i seguenti risultati:

Ba %	Trovato		Calcolato per $C_{22}H_{10}O_{14}S_2Ba_3$
	I	II	
	41,65	41,34	41,28

Decomposi infine con acido solforico questo sale di bario: l'acido naffalmonosolfonico che ricavai si mostrò identico a quello descritto da Anselm e Zuckmayer per il suo punto di fusione, la solubilità e perchè, fuso con potassa, dà l'anidride ossinaftalica fusibile a 287°.

Darò qui per brevità soltanto un cenno dei numerosi tentativi che ho fatto per determinare la costituzione di quest'acido, tentativi dai quali però non ho ottenuto per ora il risultato atteso. Mi ero proposto di trasformare l'acido naffalmonosolfonico in naftolo e tale scopo cercai di raggiungere sia riscaldando quest'acido o il suo sale di bario con calce o con calce sodata o con barite, sia fondendo con potassa l'acido naffalmonosolfonico, secondo le indicazioni di Anselm e Zuckmayer (1) e sottoponendo poi alla distillazione con calce spenta il sale di potassio dell'acido ossinaftalico ottenuto.

Ma se per ora non mi è stato possibile di dimostrare, colle mie esperienze, la costituzione di quest'acido, credo di poterla rilevare dalle seguenti considerazioni.

È noto un acido monobromonaftalico fusibile a 210° ottenuto per la prima volta da Blumenthal (2) ossidando il bromoacenaftene e poi da Francesconi e Bargellini (3) per azione del bromo sull'anidride naftalica sciolta nell'acido solforico. Graebe e Guinsbourg (4) per distillazione del suo sale di calcio colla calce, lo poterono trasformare in α -bromonaftalina, dimostrando così che il bromo sta in posizione para rispetto ad uno dei carbossili. Graebe e Guinsbourg inoltre ottennero dal suo sale di calcio, per fusione con potassa, il sale potassico di un acido ossinaftalico dalle cui soluzioni, per aggiunta di acido cloridrico, si separa la rispettiva anidride fusibile a 257°.

E quest'anidride α -ossinaftalica è certo differente da quella fusibile a 287° che si deposita versando acido cloridrico nella soluzione acquosa del prodotto della fusione dell'acido naffalmonosolfonico con potassa.

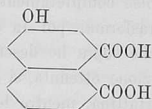
(1) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3288.

(2) Blumenthal, Berichte VII, 1095.

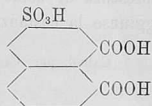
(3) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. ital. XXXII (2), 73.

(4) Graebe, Liebig's Annalen, 327, 77.

Resta quindi escluso evidentemente che il solfossile dell'acido naftalmonosolfonico occupi una delle posizioni α . Esso è dunque un acido naftal-2-solfonico o un acido naftal-3-solfonico. Secondo Anselm e Zuckmayer è poco probabile che l'anidride β -ossinaftalica che da esso deriva abbia l'ossidrile in posizione 2, perchè questa anidride ossinaftalica si può copulare coi diazo-composti formando sostanze coloranti. Come più probabile, resta quindi per l'acido ossinaftalico (la cui anidride è fusibile a 287°) la formula:



e per l'acido naftalmonosolfonico, da cui esso si ottiene, la formula:



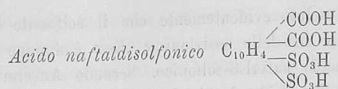
E che questo acido naftalmonosolfonico abbia il solfossile, non nella posizione 4, come supposero Anselm e Zuckmayer, ma nella posizione 3, lo si può dedurre anche da un'altra serie di considerazioni.

Anselm e Zuckmayer (1) per azione dell'acido nitrico ($d = 1,52$) sull'anidride naftalica sciolta nell'acido solforico monoidrato, ottennero un'anidride nitronaftalica fusibile a 249°. Questa, ridotta con ferro e acido cloridrico forniva il corrispondente acido amidonaftalico dal cui sale sodico Graebe e Briones (2) per distillazione con calce spenta ottennero la β naftilammina. Dimostrato così che il gruppo NO_2 dell'anidride nitronaftalica occupa una delle posizioni β , i medesimi autori aggiunsero che si può ben ammettere per certo, per il suo modo di formazione, che l'anidride nitronaftalica abbia il gruppo NO_2 in posizione meta rispetto ad uno dei CO. Ora, partendo da questa anidride nitronaftalica e passando per l'amido- e il diazo-composto, Anselm e Zuckmayer (3) giunsero alla medesima anidride ossinaftalica fusibile a 287° che si ottiene dall'acido naftalmonosolfonico per fusione con potassa. Ciò dimostra che il gruppo SO_3H dell'acido naftalmonosolfonico occupa la stessa posizione 3 che occupano il gruppo NO_2 dell'anidride nitronaftalica fusibile a 249° e il gruppo OH dell'anidride ossinaftalica fusibile a 287°.

(1) Anselm e Zuckmayer, loc. cit.

(2) Graebe, loc. cit.

(3) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3290; Beilstein, Ergänzungsbande, II, 1140.



Fra i numerosi tentativi fatti per preparare quest'acido, ebbi i risultati migliori caldando a 200°-230° per tre ore una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante ($d = 1,9$). Versato nell'acqua il prodotto della reazione, si sciolse completamente. L'acido naftaldisolfonico contenuto nella soluzione lo trasformai poi in sale di bario per mezzo del carbonato di bario nel modo che sopra ho descritto per l'acido naftalmonosolfonico. Concentrando la soluzione ottenuta, si depositò il sale di bario allo stato di una crosta bianca cristallina, mentre le acque madri restavano colorate in giallognolo. Dopo averlo fatto cristallizzare più volte nell'acqua, lo sottoposi all'analisi.

La sostanza, seccata in presenza di acido solforico, fu riscaldata fino a 200°, temperatura a cui raggiunse la costanza di peso

	Trovato	Calcol. per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 4H_2O$
H ₂ O %	10,05	10,02

La sostanza seccata a 200° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2$
Ba %	42,37	42,38	42,47

La soluzione acquosa del sale di bario precipita per aggiunta di alcool. Aggiungendo poco a poco alcool finchè il precipitato stentò a ridisciogliersi, scaldando poi fino a completa soluzione e lasciando raffreddare, ottenni un sale che sottoposi all'analisi.

La sostanza seccata in presenza di acido solforico, fu riscaldata fino a 200°, temperatura a cui raggiunse la costanza di peso

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 2H_2O$
H ₂ O %	5,20	5,27

La sostanza seccata a 200° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2$
Ba %	42,51	42,47

Decomponendo la soluzione acquosa del sale di bario colla quantità calcolata di acido solforico, ricavai l'acido naftaldisolfonico solubilissimo nell'acqua. In questo stato si fondeva a circa 220°. Cercai di purificarlo facendolo cristallizzare in soluzione acquosa concentrata, ma non mi riuscì ad averlo puro abbastanza per sottoporlo all'analisi. Onde per avere una nuova

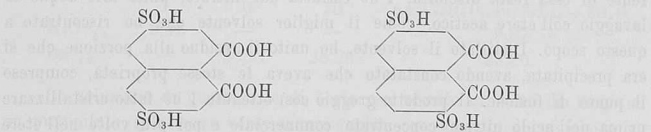
prova della sua identità, oltre all'esistenza del suo sale di bario, l'ho trasformato in anilide.

Anilide dell'acido naftaldisolfonico. — Riscaldai in un palloncino l'acido naftaldisolfonico insieme con una quantità di anilina quasi doppia della quantità calcolata. Dopo un'ora di riscaldamento alla temperatura di ebollizione dell'anilina, versai il prodotto della reazione nell'acqua acidulata con acido cloridrico. Tosto si depositarono aghetti giallognoli: dalle acque madri, per concentrazione, ne potei ottenere una nuova quantità. Il prodotto greggio così preparato lo purificai facendolo cristallizzare più volte nell'acqua calda e infine nell'alcool caldo, dalle cui soluzioni si deposita per raffreddamento in belle tavole scolorate. Lavato con alcool freddo, asciugato fra carta e poi seccato a 100° fino a costanza di peso, fu sottoposto all'analisi.

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{14}O_6N_2S_2$
N %	5,88	5,70

Quest'anilide non si fonde neppure a 290° e a temperatura superiore anne-
risce decomponendosi. Si scioglie abbastanza facilmente nell'alcool metilico,
poco nell'etere, nel benzene e nel solfuro di carbonio.

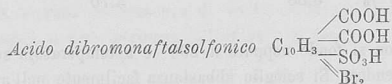
In quanto, poi, alla costituzione di quest'acido naftaldisolfonico, non si
conoscono fatti da cui si possa dedurre con sicurezza, come quella dell'acido
naftalmonosolfonico sopra descritto. Ma, se è lecito fare un confronto fra il
comportamento dell'anidride naftalica e quello della naftalina coll'acido sol-
forico, qualche cosa se ne può intravedere. È noto che, trattando la naftalina
con acido solforico, il gruppo solfonico entra di preferenza nella posizione β ,
quando si scalda a più alta temperatura e quando si usa un eccesso di
acido solforico. Considerando inoltre che il solfossile nell'acido naftalmono-
solfonico occupa pure la posizione β e precisamente la posizione 3, per l'acido
naftaldisolfonico che si forma appunto ad alta temperatura e per azione di
un eccesso di acido solforico, si potranno prendere in considerazione le due
formule:



Di queste, però, la seconda, che è quella di un acido naftal-3-7-disolfonico,
apparecchia forse la più probabile se si continua a confrontare il comporta-
mento dell'anidride naftalica e quello della naftalina coll'acido solforico.
Quando, infatti, la naftalina si scalda con acido solforico per più ore a 180°,
si forma quasi esclusivamente l'acido 3-7 naftalindisolfonico il quale è più

stabile dell'acido 3-6-naftalindisolfonico che si forma a temperatura più bassa (1).

Non rimanendomi dunque che la via sperimentale per decidere la questione, io feci vari tentativi per avere la diossinaftalina corrispondente: e a tale scopo distillai il sale di sodio e quello di bario di quest'acido naftaldisolfonico sia colla calce, sia colla calce sodata, sia colla barite: però ottenni sempre piccole quantità di un composto che per la sua facile alterabilità non ho potuto per ora identificare. E ultimamente mi sono occupato di trasformare, mediante la fusione con potassa, il sale di bario dell'acido naftaldisolfonico in acido diossinaftalico, coll'intenzione di sottoporlo poi alla distillazione con calce, sempre nell'intento di ottenere la diossinaftalina corrispondente. Ma dovendomi per ora assentare da questo laboratorio, sono costretto a interrompere queste ricerche che potranno essere argomento di una futura comunicazione.



In una Nota precedente (2) fu accennato alla formazione di un acido naftalico contenente bromo e zolfo. Ulteriori ricerche che io ho istituito su questo composto mi hanno dimostrato trattarsi di un acido dibromonaftalsolfonico. Per preparare quest'acido, ho sciolto gr. 20 di anidride naftalica in gr. 200 di acido solforico fumante ($d = 1,9$), ho scaldato a $70^\circ\text{--}80^\circ$ la soluzione posta in un pallone con refrigerante a ricadere, aggiungendovi a poco a poco nel corso di tre ore gr. 75 di bromo. Poi, per completare l'azione del bromo, ho scaldato prima per un'ora a 100° e poi gradatamente per 4 ore a bagno di paraffina fino a circa 200° (temper. del bagno) (3). Dopo il raffreddamento ho gettato nell'acqua il prodotto della reazione: si è precipitata tosto una sostanza bianca-giallognola che ho raccolta sul filtro e lavata con acqua spremendola alla pompa. Siccome una parte non indifferente di essa resta disciolta, l'ho estratta dal filtrato, unito alle acque di lavaggio coll'etere acetico, come il miglior solvente che ho riscontrato a questo scopo. Distillato il solvente, ho unito il residuo alla porzione che si era precipitata, avendo constatato che aveva le stesse proprietà, compreso il punto di fusione. Il prodotto greggio così ottenuto l'ho fatto cristallizzare prima nell'acido nitrico concentrato commerciale e poi più volte nell'etere acetico e nella mescolanza di etere ed etere acetico, giungendo così a libe-

(1) Merz e Ebert, Berichte IX, 592.

(2) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital. XXXII (2), 73.

(3) Se invece dell'acido solforico fumante col 20-25 % di SO_3 si adopera acido solforico fumante contenente poca SO_3 , oppure acido solforico concentrato del commercio, il prodotto principale della reazione è un acido bromonaftalico affatto privo di zolfo.

rarlo da piccole quantità di una sostanza rossa appiccicaticcia che insistentemente lo accompagna e che non mi era riuscito a toglier di mezzo neppure col carbone animale. Sono arrivato così ad ottenere aghi bianchi fusibili a 204°-205°. Questo prodotto si scioglie abbastanza bene nell'acqua calda: si scioglie facilmente nell'acido nitrico concentrato caldo e da esso cristallizza per raffreddamento.

È solubile nell'etere acetico, nell'acido acetico e nell'alcool etilico, metilico e amilico, poco nell'etere, nel benzene e nel solfuro di carbonio. Si scioglie facilmente a caldo nelle soluzioni diluite degli idrati e dei carbonati alcalini; anche nell'ammoniaca a caldo si scioglie dando luogo ad una soluzione gialla da cui per raffreddamento si depositano aghetti lunghi setacei giallognoli. È interessante notare che nessuna di queste soluzioni e neppure la soluzione nell'acido solforico concentrato sono fluorescenti.

Ho preparato il sale di bario di quest'acido dibromonafthalsolfonico, sciogliendolo a caldo nell'acqua di barite, eliminando con CO_2 l'eccesso di idrato di bario, portando a secco a b. m. la soluzione del sale formatosi e riprendendo il residuo con acqua calda: dalla soluzione concentrata e calda si è separato per raffreddamento il sale di bario in aghetti minutissimi bianchi: e dalle acque madri, dopo averle concentrate, se n'è depositata una nuova quantità cogli stessi caratteri. Questo sale è stato poi purificato per cristallizzazione nell'acqua calda: dopo averlo asciugato fra carta, fu mantenuto in un essiccatore fino a peso costante. Riscaldato, cominciò a 120°-130° a perdere l'acqua di cristallizzazione: sopra 200° divenne giallognolo e così si mantenne anche a 260°, temperatura alla quale raggiunse la costanza di peso. Ora, per vedere se tale ingiallimento fosse o no l'effetto di una profonda alterazione, lo sciolsi di nuovo nell'acqua calda e da essa cristallizzò in aghetti bianchi come prima, rimanendo le acque madri colorate in giallastro.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Ba}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$
	I	II	III	
$\text{H}_2\text{O} \%$	9,45	—	—	9,87
$\text{Ba} \%$	—	28,21	28,25	28,26

La soluzione di questo sale di bario con acetato di rame dà luogo ad un precipitato gelatinoso verde-azzurrognolo: con acetato di piombo a un precipitato bianco fioccoso: con nitrato d'argento a un precipitato bianco che annerisce alla luce.

Acidificando la soluzione del sale di bario con acido cloridrico ed estraendo coll'etere acetico, ho riottenuto l'acido dibromonafthalsolfonico fusibile a 204°-205° come quello da cui mi era partito. Faccio notare che passando per il sale di bario, la purificazione dell'acido mi riuscì più facile, perchè

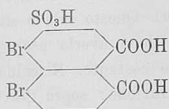
la sostanza appiccaticcia rossa a cui ho accennato precedentemente resta tutta nelle acque madri del sale stesso quando si depura colla cristallizzazione nell'acqua.

L'acido dibromonaftalsolfonico, separato dal sale di bario come sopra ho detto, con una semplice cristallizzazione nell'etere acetico, raggiunse il punto di fusione 204°-205° e questo si mantenne costante anche dopo altre cristallizzazioni nello stesso solvente.

Sottoposto all'analisi il composto seccato a 100° fino a costanza di peso, ha fornito i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_6O_7Br_2S$
Br %	34,49	35,24
S %	7,16	7,05
C %	31,62	31,71
H %	1,48	1,32

Riguardo alla costituzione di quest'acido dibromonaftalsolfonico si può prendere in considerazione la formola



corrispondente al fatto sopra rammentato che per azione dell'acido solforico fumante sull'anidride naftalica, il solfosile entra in posizione 3, mentre il bromo, come Graebe e Guinsbourg hanno dimostrato per l'acido bromonaftalico (1), prende di preferenza la posizione para rispetto ad un carbossile.

Ho fatto vari tentativi per cercar di ottenere la triossinaftalina corrispondente o almeno un derivato di costituzione nota, ma non avendo per ora da essi ottenuto l'atteso risultato, mi riservo di fare ulteriori ricerche su questo argomento.

(1) Graebe, loc. cit.