

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

di cristallizzazione piuttosto piccola e che presentano facilmente fenomeni di sopraraffreddamento. Si nota anche che gli arresti eutectici scompaiono per un tratto più o meno notevole, verso le concentrazioni estreme. È probabile che si tratti di anomalie simili a quelle osservate in vari sistemi di sostanze organiche⁽¹⁾, per quanto non si possa escludere, in proporzioni minori, la presenza di casi di soluzioni solide.

Conchiudendo i sistemi binari: $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, non presentano all'analisi termica alcun composto. Probabilmente i composti organometallici fenilici debbono venir considerati come composti complessi interni.

Mi propongo di completare queste ricerche estendendomi ad altri casi e anche ai metalloalchili.

Chimica. — *Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene*⁽²⁾.
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dall'azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acenaftene si ottiene un solo derivato monosolfonico. Nè col variare della temperatura, nè della quantità di acido solforico si riesce ad introdurre nel nucleo dell'acenaftene più di un solfosile; a differenza dell'antracene, del fenantrene, del fluorene, i quali forniscono non solo monoderivati isomeri, ma acidi polisolfonici a seconda le condizioni di esperienza.

Gr. 50 di acenaftene si riscaldano a b. m. con la stessa quantità di acido solforico puro e concentrato per 2 ore ed indi in bagno ad olio alla temperatura di 115-120° per circa mezz'ora. Si sospende il riscaldamento quando una piccola porzione, trattata con acqua, non dà più precipitato. Terminata la reazione, durante la quale si svolge un poco di anidride solforosa, si versa il liquido denso e di un colore bleu-verdastro, in 300 cc. di acqua, si filtra per separare un poco di acenaftene rimasto inalterato, e si neutralizza poi con una soluzione concentrata di idrato potassico. Precipita in questo modo il sale potassico dell'acido acenaften-solfonico, poco solubile in acqua. Dalle acque madri per concentrazione si ottengono ancora notevoli quantità di sale. L'acido solforico, nemmeno per lunga ebollizione, decompone le soluzioni acquose del sale. Per ottenere l'acido libero si tratta il sale potassico con cloruro di bario, ed il sale di bario così ottenuto si decompone a caldo con la quantità necessaria di acido solforico. Separato il solfato di bario, si evapora il liquido colorato in bruno a b. m. fino a secchezza. Rimane un olio il quale per raffreddamento o stando per qualche

⁽¹⁾ F. Olivari, Rend. Soc. chim. Italiana 1911, pag. 90.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.

tempo in essiccatore nel vuoto, solidifica. Per purificarlo si secca su lastra porosa e si estrae con molto benzolo, il quale, per raffreddamento, lascia depositare dei fini aghi bianchi. L'acido non ha un punto di fusione ben netto. Cristallizzato diverse volte dal benzolo fonde verso 87-89°, ma comincia già a rammollirsi a 80°. Esso è solubile in acqua, alcool, etere acetico, poco solubile nell'etere, nel benzolo e nell'etere di petrolio. Riscaldato sulla lamina di platino sviluppa anidride solforosa e lascia un grande residuo spugnoso di carbone.

L'acido seccato su acido solforico nel vuoto assorbe poi all'aria costantemente due molecole di acqua, che perde di nuovo facilmente nel vuoto.

gr. 0,1849 di sostanza seccata all'aria hanno perduto nel vuoto dopo 2 giorni gr. 0,0235 di acqua ;

gr. 0,1857 di sostanza seccata nel vuoto ha acquistato all'aria dopo 24 ore circa, gr. 0,0243 di acqua ;

gr. 0,1565 di sostanza seccata all'aria fornirono gr. 0,3048 di CO₂ e gr. 0,0761 di H₂O.

Calcolato per C ₁₂ H ₁₀ SO ₃ · 2H ₂ O		Trovato
C %	53,33	53,02
H %	5,18	5,40
H ₂ O %	13,33	12,71 13,08

Sale potassico C₁₂H₉SO₃K.

Precipita neutralizzando con idrato potassico una soluzione acquosa concentrata dell'acido. Per l'analisi si cristallizza diverse volte dall'acqua con carbone animale. Non contiene acqua di cristallizzazione, ma trattiene tenacemente un po' di acqua che perde lentamente per lungo riscaldamento in stufa a 130-140°.

gr. 0,2288 fornirono gr. 0,070 di K₂SO₄.

Calcolato per C ₁₂ H ₉ SO ₃ K		Trovato
K %	14,33	13,72

Sale di Bario (C₁₂H₉SO₃)₂ Ba + 1/2 H₂O.

Si ottiene per doppia decomposizione a caldo del sale potassico con cloruro di bario. Cristallizza da molta acqua in fini aghi lucenti.

gr. 0,2363 di sostanza seccata all'aria perdettero a 140° gr. 0,0035 di H₂O ;

gr. 0,2505 " diedero gr. 0,093 di Ba SO₄ ;

gr. 0,2101 " " gr. 0,0779 " "

In 100 parti:

Calcolato per (C ₁₂ H ₉ SO ₃) ₂ Ba + 1/2 H ₂ O		Trovato
Ba	22,38	21,82 21,83
H ₂ O	1,47	1,48

Etere metilico $C_{12}H_9SO_3 \cdot CH_3$.

Gr. 2 di acenaften-solfonato potassico ben secco si riscaldarono a fuoco libero con gr. 8 di solfato di metile fino a che il sale passò in soluzione; il che richiese circa un quarto d'ora. Dopo completo raffreddamento si versò il prodotto della reazione in acqua e si fece bollire per decomporre l'eccesso di solfato di metile. L'etere metilico che dapprima si separa, sotto forma di un olio denso colorato in bruno, durante il riscaldamento solidifica. Il rendimento è quantitativo. Cristallizzato un paio di volte dall'alcool con aggiunta di carbone animale forma dei fini aghi lunghi, i quali fondono a 122-123°. Esso è poco solubile a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile nel benzolo e nell'etere di petrolio. All'analisi ha dato cattivi risultati; per quanta cura si sia avuta nel cristallizzarlo fino a punto di fusione costante. È strano che nella letteratura trovansi che anche altri eteri degli acidi fenantren-solfonici (*) hanno dato all'analisi una bassa percentuale in carbonio, dello stesso ordine di quella ottenuta da me.

gr. 0,1316 di sostanza bruciato con cromata di piombo fornirono gr. 0,249 di CO_2 e gr. 0,0606 di H_2O .

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{12}SO_3$		Trovato
C	62,90	60,93
H	4,83	5,10

Etere etilico $C_{12}H_9SO_3 \cdot C_2H_5$.

È stato preparato come l'etere metilico. Quando il sale è passato in soluzione, si diluisce con acqua e si fa bollire; dopo raffreddamento l'etere si rapprende alle volte in una massa cristallina, più spesso si separa sotto forma di olio. Si decanta allora il liquido soprastante, si lava diverse volte l'etere con acqua, si scioglie a caldo in alcool e si aggiunge alla soluzione mantenuta calda dell'acqua fino a che il liquido diventa opalescente. In questo modo per lento raffreddamento delle soluzioni, l'etere si separa in cristalli bianchi. È molto solubile in etere, benzolo e cloroformio, poco in solfuro di carbonio, quasi insolubile a freddo nell'etere di petrolio.

Cristallizzato dall'alcool con carbone animale forma duri aghi prismatici che fondono a 87-88°. Per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica dà il corrispondente chinone.

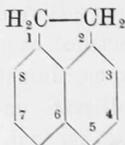
gr. 0,2150 di sostanza diedero gr. 0,5005 di CO_2 e gr. 0,1068 di H_2O .

In cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}SO_3$		Trovato
C	64,12	63,50
H	5,34	5,52

(*) Werner, Annalen, 321, 269 e 353, 1902.

Per determinare la posizione del solfofile nel nucleo dell'acenaftene si tentò di sostituire il radicale solfonico col carbossile nell'intento di ottenere un acido acenaften-carbonico, dal quale per ossidazione con bicromato sodico in soluzione acetica, si sarebbe dovuto ottenere l'acido 1,25, naftalin-tricarbonico (1, 4, 8 di Graehe) ⁽¹⁾



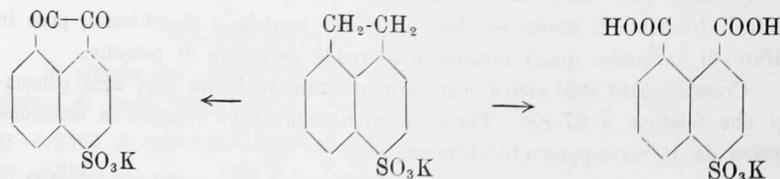
qualora il solfofile, come gli altri sostituenti, fosse entrato nel posto para rispetto ai 2 gruppi metilenici. Distillando però a secco un miscuglio di acenaften-solfonato potassico e ferrocianuro di potassio, per quanto si siano variate le condizioni di esperienza, si ottenne (risultato imprevisto) costantemente l'acenaftilene. Infatti, distillato a vapor d'acqua, e cristallizzato dall'alcool, il prodotto si presentava in squamette soffici, lucenti, colorate in giallo, fusibili a 90° (l'acenaftilene fonde a 92-93°).

Per identificare l'acenaftilene, ne ho preparato il dibromuro, sciogliendo gr. 1 di sostanza in etere ed aggiungendo una soluzione eterea di bromo (gr. 1). Il residuo dell'evaporazione dell'etere si fece cristallizzare dall'alcool metilico, il quale col riposo abbandonò dei cristalli duri raggruppati a mammelloni, che fondono a 121°.

gr. 0,1135 di sostanza diedero gr. 0,1353 di Ag Ar (Carius).

	Calcolato per C ₁₂ H ₈ Br ₂	Trovato
Br %	51,28	50,80

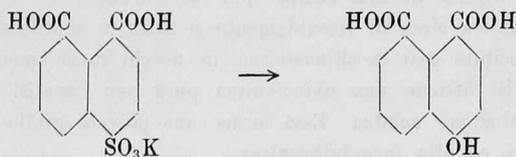
Dopo questo insuccesso si tentò di ossidare direttamente l'acenaften-chinon-solfonato potassico con bicromato potassico in soluzione acetica. Si ottenne in questo modo il chinone e l'acido naftalico sostituito corrispondente



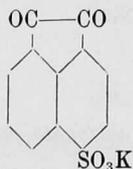
dal quale per fusione con idrato potassico si pervenne all'acido 5-ossi-naftalico, identico a quello preparato dal Graehe per fusione con potassa del-

⁽¹⁾ Annalen, 327, 87, 1903.

l'acido 5-bromo-naftalico ⁽¹⁾, stabilendosi per questa via la posizione del solfo.



5-Acenaften-chinon-solfonato potassico

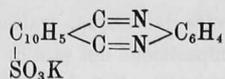


Ad una soluzione calda di gr. 20 di acenaften-solfonato potassico sciolto in 75 cc. di acido acetico glaciale si aggiunge gradatamente ed agitando una soluzione calda di gr. 20 di acido cromico in 75 cc. di acido acetico. Il liquido si riscalda fortemente, fino ad entrare in ebollizione appena aggiunte le ultime porzioni di acido cromico. Terminata la reazione si riscalda ancora per un po' di tempo a ricadere. Dopo completo raffreddamento del liquido si depositano dei cristalli rosso-aranciati, i quali vengono separati alla pompa e lavati con alcool abbondantemente fino a che il liquido filtrato passa quasi incolore. Il prodotto così ottenuto è mescolato a piccole quantità di un sale dell'acido naftal-solfonico, formatosi per ulteriore ossidazione del chinone e che si allontana trattando la massa cristallina con una soluzione diluita di carbonato sodico all'ebollizione. Il residuo insolubile, che costituisce l'acenaften-chinone solfonato potassico, si cristallizza dall'acqua. Il sale trattiene tenacemente dell'acqua che perde solo per lungo riscaldamento in stufa a 140°.

gr. 0,0654 bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,1145 di CO₂ e gr. 0,0101 di H₂O.

Calcolato per C ₁₂ H ₆ O ₅ SK		Trovato
C %	48,00	47,75
H %	1,66	1,71

Chinossalina



Gr. 2 di acenaften-chinon solfonato potassico e gr. 1 di orto-fenilendiammina sospesi in poco acido acetico vengono riscaldati all'ebollizione.

(1) Loc. cit.

Il sale potassico, poco solubile, a misura che reagisce passa in soluzione, mentre che il liquido diventa sempre più rosso-bruno.

Dopo mezz'ora circa di riscaldamento si filtra, e si diluisce con acqua il filtrato. Precipita così la chinossalina in fiocchi rosso amari di difficile purificazione. Si ottiene una chinossalina pura per l'analisi, aggiungendo alcool alla soluzione acetica. Essa forma una polvere giallo-rossastro che esposta all'aria ed alla luce imbrunisce.

gr. 0,2310 diedero cc. 7,19 a N a 17° e 754 mm.

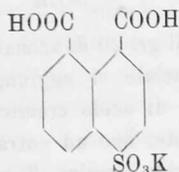
Calcolato per $C_{18}H_8O_3N_2SK$

N % 7,52

Trovato

7,20

5-naftal solfonato potassico



Gr. 25 di acenaften-solfonato potassico vengono sciolti in 250 cc. di acido acetico glaciale a caldo. Alla soluzione mantenuta alla temperatura di 70-80° si aggiungono gradatamente gr. 120 di bicromato potassico secco a pezzi e poi si fa bollire per circa un'ora a bagno d'olio. Per raffreddamento si ottiene un ammasso di cristalli, ai quali si aggiunge ancora dell'acido acetico per facilitare la filtrazione del liquido formante uno sciroppo verdastro molto denso. Per separare il chinon dall'acido si fa bollire per qualche ora il prodotto con una soluzione di carbonato potassico al 10 per cento. Il chinon-solfonato potassico è quasi insolubile e rimane indissolto. Dal liquido filtrato, che contiene il sale tripotassico, per acidificazione con acido solfonico diluito, precipita il sale potassico dell'acido naftal-solfonico che si raccoglie e si lava con poca acqua. Esso forma dei piccoli cristalli lievemente colorati, che riscaldati a 140° si trasformano nell'anidride corrispondente, la quale a differenza del sale dell'acido è insolubile nell'acqua a freddo. Per la purificazione del sale conviene quindi adoperare l'anidride, cristallizzandola un paio di volte dall'acqua, trattenendo essa sempre un poco di solfato potassico. Per decomposizione del sale di Ba con H_2SO_4 , non si riesce ad ottenere l'acido libero con punto di fusione costante e puro per l'analisi.

Il sale seccato a 130° ha dato all'analisi:

gr. 0,1256 di sostanza bruciati con cromato di piombo fornirono gr. 0,2081 di CO_2 e gr. 0,0225 di H_2O .

